

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 12444

Ludwigshafen a. Rh., den 18. November 1940
We/R.

Verfahren zur Gewinnung von Schmierölen.

Es ist bekannt, dass man bei der Polymerisation von Olefinen mit Hilfe von Katalysatoren, insbesondere solchen der Friedel-Crafts'schen Reaktion, je nach den Arbeitsbedingungen flüssige Produkte von der Art der Benzine oder der Schmieröle erhält. Bei der Polymerisation von gasförmigen Olefinen zu flüssigen Produkten von der Art der Benzine hat man auch schon gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe mitverwendet.

Es ist weiterhin bekannt, dass man hochwertige Schmieröle durch Polymerisation gasförmiger Olefine, insbesondere des Äthylens, dann erhält, wenn man die Ausgangsgase von darin enthaltenem Sauerstoff und Schwefel und deren Verbindungen sorgfältig befreit. Zweckmässig arbeitet man bei der Polymerisation der so gereinigten Olefine mit einem wasserfreien Aluminiumchlorid, das weniger als 5%, vorteilhaft weniger als 2,5% unsublimierbarer Rückstände enthält, und verwendet für die Polymerisation Gefässe, bei denen mindestens die inneren, mit den reagierenden Stoffen in Berührung kommenden Teile aus Nickel, Chrom oder mit Nickel und bzw. oder Chrom legierten Stählen bestehen.

Bisher ist es aber nicht möglich gewesen, gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe in einem einstufigen Verfahren für die

Herstellung von Schmierölen heranzuziehen, vielmehr hat es sich stets als notwendig erwiesen, die gesättigten Kohlenwasserstoffe zunächst, z.B. durch Dehydrierung, in Olefine überzuführen und erst diese zu polymerisieren.

Es wurde nun gefunden, dass man auch gewisse gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe für die Herstellung von Schmierölen unmittelbar heranziehen kann, wenn man ein oder mehrere Olefine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Gemisch mit einem oder mehreren Paraffinkohlenwasserstoffen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen durch Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid, gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen anderer Katalysatoren der Friedel-Crafts'schen Reaktion, polymerisiert und dabei dafür Sorge trägt, dass die zu behandelnden Gase völlig frei von Sauerstoff und Schwefel und deren Verbindungen sind.

Es hat sich gezeigt, dass die gesättigten Kohlenwasserstoffe nur dann an der Reaktion teilnehmen, wenn die Gase völlig frei von den genannten Verunreinigungen sind. Solche schädlichen Stoffe sind ausser Sauerstoff und Schwefel selbst beispielsweise Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid, Aldehyde, Alkohole und Mercaptane. Derartige Verunreinigungen finden sich stets in Ausgangsgasen der genannten Art, wie Erdgasen, Krackgasen, Kokereigasen, Schweißgasen, ferner in den Abgasen der Druckhydrierung oder den daraus durch Dehydrierung gewonnenen Gasen. Schädliche Stoffe, wie Aldehyde, Alkohole und Ester, bilden sich auch bei der Gewinnung von Olefinen durch Wasserabspaltung aus Alkoholen. Alle diese schädlichen Stoffe sind häufig nur in sehr geringen Mengen in den genannten Gasen vorhanden, sodass sie nur mit den feinsten analytischen

Hilfsmitteln oder auch nur durch den Geruch nachgewiesen werden können. Diese geringen Mengen von Verunreinigungen genügen aber, um den Reaktionsverlauf ganz erheblich zu beeinflussen. Beispielsweise genügt ein Gehalt von 0,01% Kohlenoxyd, um eine Beteiligung der Paraffinkohlenwasserstoffe an der Reaktion völlig auszuschliessen. Andere Gasbeimengungen, wie Wasserstoff, Stickstoff oder Methan, üben dagegen keinen schädlichen Einfluss aus, solange sie in nicht zu grossen Mengen anwesend sind.

Die Reinigung der Gase kann weitgehend mittels bekannter physikalischer Methoden, wie Adsorption an aktiver Kohle oder Kieselgel oder Verflüssigung und anschliessende fraktionierte Destillation in einer Linde-Anlage erreicht werden. Für die Entfernung der letzten Spuren von Verunreinigungen reichen diese physikalischen Methoden aber nicht aus, sondern man muss noch ein oder mehrere chemische Verfahren anwenden. Je nach der Art der Verunreinigungen kommt hierfür beispielsweise das Waschen mit Alkalilauge oder mit hochsiedenden Estern, wie Hexylphtalat, oder das Überleiten über wasserfreies Calciumchlorid oder das Durchleiten der Gase durch geschmolzenes Natriumamid oder die Behandlung der Gase mit organischen Basen oder deren Lösungen oder auch mit Lösungen von Salzen aus starken Basen und schwachen Säuren, z.B. Alaninnatrium, in Frage. Diese chemischen Reinigungsverfahren werden vorteilhaft unter erhöhtem Druck, beispielsweise zwischen etwa 5 und 50 at, ausgeführt. Die jeweils notwendige Temperatur richtet sich nach der Art des Reinigungsmittels und der zu entfernenden Verunreinigungen.

Es hat sich gezeigt, dass je Molekül gasförmiges Olefin höchstens ein Molekül des gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffs in

Reaktion tritt. Es empfiehlt sich daher, um eine möglichst weitgehende Umsetzung der Paraffinkohlenwasserstoffe in Schmieröle zu erreichen, Gasgemische anzuwenden, die mindestens ebensoviel oder besser etwas mehr Moleküle gasförmiger Olefine enthalten wie Moleküle gasförmiger Paraffine. Ein Überschuss an Olefinen schadet nicht, da diese auch für sich allein zu Schmierölen umgewandelt werden. Liegt dagegen ein Überschuss an Paraffinen vor, so bleibt dieser unverändert und wird nach Beendigung der Reaktion in olefinfreiem Zustand wiedergewonnen. Dieser Teil kann dann nach Zugabe von Olefinen erneut der Behandlung unterworfen werden.

Die Beschaffenheit des Aluminiumchlorids ist für das Verfahren der Reaktion von grosser Bedeutung. Dieses soll in der Regel nicht mehr als 5%, vorteilhaft weniger als 2,5% unsublimierbaren Rückstand, wie Aluminiumoxyd, -hydroxyd oder -oxychlorid enthalten. Es genügt für diesen Zweck nicht, frisch hergestelltes oder frisch sublimiertes Aluminiumchlorid zu verwenden, denn bei der üblichen Sublimation werden häufig beträchtliche Mengen an sich nicht flüchtiger Bestandteile mitgerissen. Man muss daher die Sublimation in vorsichtiger Weise bei geringer Strömungsgeschwindigkeit unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchführen. Ein Gehalt des Aluminiumchlorids an Eisenchlorid schadet nicht, wohl aber ein solches an Eisenoxyd und ähnlichen nicht flüchtigen Stoffen. Um zu vermeiden, dass beim Einfüllen des Aluminiumchlorids in das Reaktionsgefäss unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit nichtflüchtige Verbindungen, z.B. Aluminiumoxyd, gebildet werden, ist es häufig vorteilhaft, das Aluminiumchlorid in Form seiner flüssigen Additionsverbindungen mit Olefinen zu verwenden, die in bekannter Weise leicht unter

Ausschluss der Luftfeuchtigkeit aus flüssiger oder gasförmigen Olefinen hergestellt werden können. Es ist jedoch nicht notwendig, das Aluminiumchlorid zunächst in solche Doppelverbindungen überzuführen, vielmehr kann man die zu behandelnden Gase auch unmittelbar auf das Aluminiumchlorid einwirken lassen.

Die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe wird in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels durchgeführt, das zum Lösen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe und zum Suspendieren des Aluminiumchlorids oder seiner Additionsverbindungen dient. Für diesen Zweck eignen sich alle flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffe oder ihre Gemische, wie z.B. Petroläther oder die Paraffinkohlenwasserstoffgemische, die bei der Hydrierung der bei der Krackung von Paraffinen, Fetten und fetten Ölen entstehenden Produkte erhalten werden. Auch geschmolzenes Hart- oder Weichparaffin des Handels ist als Lösungsmittel geeignet, wenn auch seine Rückgewinnung aus dem gebildeten Produkt etwas umständlicher ist als die der zuvor genannten, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und entsprechend niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe. Ferner eignen sich als indifferente Lösungsmittel sehr gut die bei einer vorangehenden Umsetzung erhaltenen Vorlauföle. Ihre Verwendung bietet den Vorteil, dass überhaupt keine fremden Kohlenwasserstoffe während der Umsetzung anwesend sind, und hat ausserdem den Vorzug, dass die Vorlauföle an der Bildung hochmolekularer Schmieröle teilnehmen.

Die für die Umsetzung in Frage kommenden Temperaturen und Drucke sind etwa die gleichen wie sie für die Umwandlung gasförmiger Olefine, insbesondere Äthylen, in Schmieröle in Abwesenheit von gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen in Frage kommen. Man arbeitet

in der Regel bei Temperaturen zwischen 0 und 200°, vorzugsweise bei 40 bis 110°, und unter Drucken von 2 bis 100 at, insbesondere 5 bis 20 at. Im einzelnen richten sich die Bedingungen nach der Art der umzusetzenden Kohlenwasserstoffe; z.B. erfordert die Verarbeitung von Äthylen höhere Drucke als die von Butylen.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass auch der Baustoff der Reaktionsgefäße, in dem die Umsetzung durchgeführt wird, von Einfluss auf den Reaktionsverlauf sein kann. Vorteilhaft verwendet man für die Reaktionsgefäße solche Baustoffe, die die Umsetzung katalytisch nicht ungünstig beeinflussen, wie dies z.B. gewöhnliches Eisen, wie Guss- oder Schmiedeeisen, oder auch gewöhnliche, nichtlegierte Stähle sehr leicht tun. Geeignete Apparatebaustoffe, die natürlich auch die erforderliche mechanische Festigkeit und eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit gegen das Aluminiumchlorid haben müssen, sind Nickel und Chrom, sowie mit Nickel und bzw. oder Chrom legierte Stähle. Es genügt vielfach, nur die inneren, mit den Reaktionsstoffen in Berührung kommenden Teile der Reaktionsgefäße aus diesen Werkstoffen herzustellen. Eine Emaillierung der Apparateile genügt dagegen in der Regel nicht, denn die Emaille wird sehr bald rissig und kann dann die Berührung des darunter liegenden Eisens mit den reagierenden Stoffen nicht mehr wirksam verhindern.

Die erhaltenen Schmieröle sind guten Motorenölen, z.B. aus pennsylvanischem Erdöl gewonnenen, mindestens gleichwertig und diesen häufig sogar soweit überlegen, dass sie auch als Flugmotorenöle für nicht allzu hohe Anforderungen benutzt werden können.

Beispiel 1.

In ein mit Rührer versehenes Druckgefäß, das mit einer

Eisen-Chrom-Nickel-Legierung ausgekleidet ist, werden 8 kg eines niedrigsiedenden, aus der Polymerisation von reinem Äthylen stammenden Vorlauföles und 1,4 kg Aluminiumchlorid eingefüllt. Das Aluminiumchlorid enthält 3% FeCl_3 und 1,1% unsublimierbaren Rückstand. Nach Verschiessen des Gefässes werden 0,9 kg Propylen (99%ig), das durch eine Tieftemperaturdestillation gereinigt ist, eingepresst, wodurch die Polymerisationsreaktion eingeleitet wird und die Temperatur auf 61° ansteigt. Anschliessend wird ein Gemisch aus 9 kg Propylen und 11,7 kg n-butylenhaltigem Rohbutan innerhalb 4 Stunden eingeleitet, entsprechend einem Verhältnis von 1,5 Mol Olefine : 1 Mol Paraffin, wobei die Reaktionstemperatur durch gelinde Kühlung von aussen auf 50° gehalten wird. Das Rohbutan entstammt den Abgasen der Braunkohlehydrierung, wird durch eine katalytische Reinigung und Alkaliwäsche von organischem Schwefel und Schwefelwasserstoff befreit und durch ein Waschverfahren auf 95% Butan konzentriert. Der Druck im Gefäss steigt im Laufe der Polymerisation von 2 auf 40 atü an.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Gefässinhalt entspannt; dabei werden neben 23,5 kg flüssigen Produkten 7,66 kg unpolymersiertes Restgas zurückerhalten. Die eingebrachten Olefine, nämlich 9,9 kg Propylen und 1,8 kg Butylen, sind restlos verbraucht. Von 4,22 kg eingebrachtem n-Butan sind 1,45 kg, von 5,70 kg eingebrachtem Isobutan sind 1,9 kg umgesetzt. Aus dem flüssigen Reaktionsprodukt scheiden sich 2,5 kg schlammige AlCl_3 -Additionsverbindung aus, die abgetrennt werden, während das noch schwach saure Öl in bekannter Weise aufgearbeitet, neutralisiert und destilliert wird. Man erhält neben 9,0 kg Vorlauföl 12,1 kg eines bräunlichgelben Öles von folgenden Eigenschaften:

- 8 -

12444

Viskosität bei 38° =	29,7°E
Viskosität bei 99° =	2,58°E
Viskositätsindex =	89
Flammpunkt =	186°
Stockpunkt =	-35°

Beispiel 2.

Ähnlich wie in Beispiel 1 wird durch Einbringen von 3,1 kg Propylen die Reaktion eingeleitet, wodurch eine Temperatursteigerung von 30 auf 60° erreicht wird, und bei 50° durch Eindrücken eines Gemisches von Propylen und Rohbutan zu Ende geführt. Das Verhältnis von Olefinen zu Aliphaten beträgt insgesamt 2 : 1. Die Olefine, nämlich 13,4 kg Propylen und 0,4 kg Butylen, werden zu 100% verbraucht, die eingebrachten 4,60 kg n-Butan zu 28,5% und 4,8 kg Isobutan zu 31,0%. Nach Abtrennung von 2,4 kg Schlamm aus dem entspannten Rohprodukt und Aufarbeitung wie in Beispiel 1 erhält man neben 8,9 kg Vorlauf 14,4 kg eines Öles von folgenden Eigenschaften:

Viskosität bei 38° =	31,3 °E
Viskosität bei 99° =	2,71°E
Viskositätsindex =	94,7
Flammpunkt =	190°
Stockpunkt =	-29°

Beispiel 3.

In einem 50 Liter fassenden Druckgefäß, das innen mit N6-Material ausgekleidet ist, werden als Lösungsmittel 8 kg Destillationsvorlauf aus ähnlichen, vorher durchgeführten und aufgearbeiteten Ansätzen sowie 1,4 kg eisenfreies Aluminiumchlorid auf 40° erwärmt; dann wird ein Gemisch vom Molverhältnis 1 C₄H₁₀ : 2 C₃H₆ bei 40° Innentemperatur im Laufe von 5 Stunden eingeführt. Der Druck steigt allmählich von 1,5 auf 45 atü. Die Gasaufnahme beträgt 13,0 kg

Propylen, 0,3 kg n-Butylen, 1,7 kg n-Butan, 2,6 kg Isobutan. Die Ausbeute beträgt 14,8 kg Öl, das folgende Eigenschaften aufweist:

Viskosität bei 38° =	45,0 °E
Viskosität bei 99° =	2,72°E
Viskositätsindex =	54
Flammpunkt =	197°
Stockpunkt =	-28°

Beispiel 4.

In der in Beispiel 3 beschriebenen Vorrichtung werden 8,0 kg Petroläther mit 1,4 kg Aluminiumchlorid verührt. Dann wird bei gewöhnlicher Temperatur 99,0%iges, von Sauerstoff-, stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen, wie CO, COS und NH₃, völlig freies Äthylen bis auf 40 Atmosphären eingeleitet. Nach Füllung wird das Gefäß angeheizt, bis die Reaktionstemperatur 160° erreicht hat. Nach Abkühlung auf 110° wird laufend Petroläther eingeleitet und daneben ein Gemisch von 4,5 kg n-Butan und 7,8 kg Isobutan eingepumpt, das dieselbe Herkunft wie in Beispiel 1 angegeben hat. Von den eingebrachten 9,2 kg Äthylen werden 8,8 kg verbraucht, vom n-Butan 1,5 kg, vom Isobutan 1,2 kg. Der Rest wird beim Entspannen des Gefässinhalts unverändert zurückerhalten.

Bei der üblichen Aufarbeitung werden neben 2,2 kg Schlamm 10,1 kg Vorlauf und 7,9 kg Öl erhalten, das folgende Eigenschaften aufweist:

Viskosität bei 38° =	27,5 °E
Viskosität bei 99° =	2,67°E
Viskositätsindex =	104
Flammpunkt =	180°
Stockpunkt =	-34°

Beispiel 5.

In dem im Beispiel 3 verwendeten Druckgefäß werden 8,0 kg Destillationsvorlauf aus früheren, ähnlich durchgeführten Versuchen und 0,7 kg Aluminiumchlorid verrührt und nach Verschliessen des Gefäßes angeheizt. Nach Erreichen einer Temperatur von 50° wird ein Gemisch aus 2,1 kg Propan, 0,6 kg n-Butan, 8,6 kg Isobutan, 2,1 kg n-Butylen und 8,5 kg Isobutylen eingeleitet, wobei die Temperatur zunächst auf 60° ansteigt. Nach Kühlung auf 40° wird bei dieser Temperatur mit dem Einleiten während 7 Stunden fortgeföhren, bis ein Enddruck von 50 atü die vollständige Füllung des Ofens anzeigt. Das verwendete Isobutylen ist aus Isobutylalkohol hergestellt und durch eine Druckdestillation von sauerstoffhaltigen Beimengungen vollständig befreit. Umgesetzt werden von Propan 0,6 kg, von Isobutan 5,0 kg, wogegen 1,0 kg n-Butan durch Isomerisierung neu gebildet wird. Das Butylen wird restlos verbraucht. Die Ausbeute an Öl beträgt 9,0 kg. Das Öl hat folgende Eigenschaften:

Viskosität bei 38° =	40,4 °E
Viskosität bei 99° =	2,96°E
Viskositätsindex =	87
Flammpunkt =	205°
Stockpunkt =	-40°.

Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Schmierölen durch Behandlung gasförmiger Olefine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Aluminiumchlorid oder seinen Doppelverbindungen mit Olefinen, gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen anderer Katalysatoren der Friedel-Crafts'schen Reaktion, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Paraffinkohlenwasserstoffen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen arbeitet

und dafür sorgt, dass die Olefine und Paraffine völlig frei von Sauerstoff und Schwefel und deren Verbindungen sind.

- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumchlorid nicht mehr als 5%, vorteilhaft nicht mehr als 2,5% unsublimierbaren Rückstand enthält.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Reaktion Gefäße verwendet, bei denen mindestens die inneren, mit den reagierenden Stoffen in Berührung kommenden Teile aus Nickel, Chrom oder mit Nickel und bzw. oder Chrom legierten Stählen bestehen.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass je Molekül Paraffinkohlenwasserstoff mindestens 1 Molekül Olefin angewandt wird.