

Pat. Abt. F8/Su.  
R 723

Verfahren zur Entchlorung von Kondensations- und Polymerisationsprodukten von Olefinen, die durch Spaltung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten erhalten sind.

Bei der Polymerisation und Kondensation von Olefinen, die durch Spaltung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten erhalten sind, mit den üblichen halogenhaltigen Kondensationsmitteln bewirken die gleichzeitig gebildeten Halogenverbindungen eine erhebliche Störung. Die entsprechenden Chlorverbindungen üben bei der Nachverarbeitung und Destillation eine starke Korrosion auf die Apparatur aus. Ihre Anwesenheit ist auch insoweit störend, als sie andererseits gegenüber Entchlorungsmitteln eine bemerkenswerte Beständigkeit zeigen. Es gelingt nur schwer, sie mit Hilfe der üblichen Entchlorungsmittel aus den Reaktionsprodukten zu entfernen. Besonders auffallend ist es, daß die Entchlorung um so schwieriger wird, einen je höheren Siedebeginn der Spalteinsatz und demgemäß einen je höheren Siedepunkt das zur Polymerisation und Kondensation verwandte Spaltbenzin zeigt. Während die Entchlorung von Polymerisaten aus Spaltbenzinen mit einem Siedepunkt von rund 200° im allgemeinen mit befriedigender Wirkung erreicht werden kann, liefert die Entchlorung von Polymerisaten aus Spaltbenzinen mit einem Siedepunkt von rund 220° und höher durchaus unbefriedigende Werte.

Es wurde nun erkannt, daß eine praktisch restlose Herausnahme des Chlors gelingt, das bei der Polymerisation und Kondensation von Spaltbenzinen aus der Kohlenoxydhydrierung von Reaktionsprodukten gebunden wird, wenn die Spaltbenzine vor der Umsetzung mit Alkalien behandelt werden. Die Behandlung erfolgt zweckmäßig mit etwa 5 bis 20 %iger Alkalilauge, vornehmlich Natronlauge, bei Raumtemperatur. Die Entchlorung der Polymerisate wird alsdann in üblicher Weise durch Behandlung mit Bleicherde und/oder Magnesiumoxyd, Zinkoxyd oder Zink bei Temperaturen von etwa 180 bis 240° vorgenommen. Während ein Polymerisat aus einem Spaltbenzin, von dem 35 % oberhalb 200° übergangen und das vor der Umsetzung nicht mit Alkalien behandelt war, nach der Behandlung mit einem Entchlorungsmittel noch einen Chlorgehalt von 350 mg/kg zeigte, lieferte das gleiche mit Alkalien vorbehandelte

Spaltbenzin unter gleichen Umsetzungsbedingungen ein Polymerisat, das unter denselben Entchlörungsbedingungen nur noch 14 mg Chlor/kg enthielt.

Es muß außerordentlich überraschen, daß die Entchlörungsmöglichkeit des Polymerisats durch eine Vorbehandlung des Spaltbenzins mit Alkalien so wesentlich verbessert wird, daß ein Polymerisat aus einem mit Alkalien vorbehandelten Spaltbenzin nach der Entchlörung nur einen Chlorgehalt von 14 mg/kg gegenüber 350 mg Chlor in einem in völlig gleicher Weise hergestellten und behandelten Polymerisat aus dem gleichen, jedoch nicht mit Alkalien vorbehandelten Spaltbenzin aufweist. Die erfindungsgemäße Arbeitsweise wirkt sich dabei besonders stark in der Anwendung auf die Herstellung von Polymerisationsprodukten aus Spaltbenzin mit verhältnismäßig hohem Siedepunkt, z.B. von etwa 220° und darüber, aus.

Die vorteilhafte Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens beschränkt sich nicht darauf, daß die Vorbedingungen für eine praktisch vollständige Entchlörung der Polymerisationsprodukte gegeben werden. Bekanntlich werden dem Kontaktöl, d.h. den bei der Polymerisation und Kondensation aus Aluminiumchlorid und den Olefinen gebildeten Doppelverbindungen, die die eigentlichen Kontakte darstellen, zwecks Erhaltung der Aktivität in jeder neuen Charge gewisse Mengen an Aluminiumchlorid zugesetzt. Um eine vollständige Umsetzung der in die Polymerisation eingebrachten Olefine zu Schmierölen zu erreichen, muß bei Verwendung von nicht mit Alkali-behandeltem Benzin eine wesentlich höhere Menge an frischem  $AlCl_3$  hinzugefügt werden als bei der Polymerisation von alkalibehandeltem Spaltbenzin. Würde für die Polymerisation von unbehandeltem Benzin in den einzelnen Chargen dieselbe Menge  $AlCl_3$  wie beim alkalibehandelten Benzin verwandt, so würde das Kontaktöl schon nach wenigen Synthesen fest und damit unbrauchbar. Es wird daher für die Fortführung der Polymerisation durch die Alkalibehandlung des Benzins eine wesentliche Ersparnis an  $AlCl_3$  erzielt, <sup>dessen Menge</sup> für die Herstellung von 1000 t Schmieröl beispielsweise von 28 t auf 21 t gesenkt werden konnte. Während des weiteren für die Entchlörung von 1000 t Rohschmieröl aus nicht alkalibehandeltem Benzin beispielsweise 19 t Zinkoxyd und 21 t Bleicherde benötigt wurden, waren für die Entchlörung der gleichen Menge Rohschmieröl aus alkalibehandeltem Benzin nur 11 t Zinkoxyd und 10,6 t Bleicherde erforderlich. Dabei verblie-

ben im ersten Falle im Oel noch 350 mg Cl /kg, während mit den wesentlich verringerten Mengen an Entchlörungsmitteln der Chlorgehalt im zweiten Falle auf 18 mg/kg gesenkt werden konnte. Im übrigen gelingt es im ersten Falle auch durch wesentliche Erhöhung der Mengen des Entchlörungsmittels nicht, den Chlorgehalt auch nur annähernd auf den geringen Wert eines Schmieröls aus alkalibehandeltem Spaltbenzin nach der Entchlörung zu bringen. Auch bei Erhöhung der Menge des Entchlörungsmittels um rund 50 % enthielt das Schmieröl nach der Entchlörung immer noch rund 280 mg Cl/kg.

Ausführung und Wirkungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch das nachstehende Ausführungsbeispiel erläutert.

#### Ausführungsbeispiel

Ein Benzin, das durch Spaltung einer Fraktion von 240 bis 360° aus der Kohlenoxydhydrierung bei einer Temperatur von 550° in Gegenwart von Wasserdampf erhalten wurde, wird in zwei gleiche Teile aufgeteilt, von denen der eine Teil mit ungefähr dem gleichen Volumen einer 10 %igen Natronlauge behandelt wird. Beide Proben werden nach der Trocknung über Calciumchlorid dem Synthesekessel in einer Menge von 2 : 1, bezogen auf das vorhandene Kontaktöl, zugeleitet. Gleichzeitig werden geringe Mengen körniges  $AlCl_3$  der Charge zugegeben. Die Polymerisation wird durchgeführt, indem man die Temperatur innerhalb 12 Stunden von Raumtemperatur auf 100° steigen läßt. Zur Erhaltung eines aktiven, dünnflüssigen Kontaktöls werden bei der Polymerisation von nicht mit Alkali behandeltem Benzin (I) 1,8 %  $AlCl_3$  benötigt, während für die Polymerisation von alkalibehandeltem Benzin (II) nur 1,3 %  $AlCl_3$  erforderlich sind, um gleiche Schmierölmengen und gleiche Viskositätsdaten zu erhalten. Nach Abtrennung vom Kontaktöl wird das Reaktionsprodukt einem Druckkessel zwecks Entchlörung zugeführt, in dem die rohen Schmieröle drei Stunden unter Rühren bei 180° behandelt wurden. Für die Entchlörung des Polymerisats von I wurden je 1,5 % Zinkoxyd und Bleicherde, für die Entchlörung des Polymerisats von II je 0,9 % Zinkoxyd und Bleicherde verwandt. Das Polymerisat von I hatte nach der Filtration einen Chlorgehalt von 410 mg/kg, der Chlorgehalt des Polymerisats von II betrug dagegen nur 22 mg/kg.

Patentanspruch

Verfahren zur Entchlorung von Kondensations- und Polymerisationsprodukten von Olefinen, die durch Spaltung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten erhalten werden, d-a-d-u-r-o-h g-e-k-e-n-n-z-e-i-c-h-n-e-t, daß die Olefine vor der Kondensation und Polymerisation einer Behandlung mit alkalisch wirkenden Mitteln unterworfen und nach der Kondensation und Polymerisation in an sich bekannter Weise mit Entchlorungsmitteln, wie Bleicherde und/oder Magnesiumoxyd, Zinkoxyd oder Zink behandelt werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT