

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 721 929

KLASSE 12^o GRUPPE I 01

R 95052 IV d/120

2913

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holten

Verfahren zur Herstellung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffölen

Patentiert im Deutschen Reich vom 21. Dezember 1935 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 14. Mai 1942

Es ist an sich bekannt, zur Herstellung von Schmierölen Erdöldestillate oder andere geeignete Kohlenwasserstoffgemische bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Borfluorid, zu kondensieren. Auch ist es bekannt, als Ausgangsstoffe Spaltprodukte, wie die durch Spalten von Erdöl erhaltenen Kohlenwasserstoffe zu verwenden. Bei diesen Kondensationen nimmt die Wirksamkeit des angewandten Katalysators zumeist schon nach einer oder zwei Umsetzungen derart ab, daß er durch frische Katalysatormengen ersetzt werden muß, wobei gleichzeitig Verluste an Ölen entstehen, die sich in der durch den frischen Katalysator ersetzten ausgebrauchten Katalysator-
masse befinden.

Es wurde nun gefunden, daß eine mehrmalige Verwendung des Kontaktes möglich ist, wenn das Kondensationsmittel zuerst zur Umsetzung einer Benzinfraction von niedrigem Olefingehalt benutzt wird. Läßt die Wirksamkeit des hierbei verwendeten Kondensationsmittels nach, so verwendet man das gleiche Kondensationsmittel zur Umsetzung einer Benzinfraction von höherem Olefingehalt. Hierbei ist es zweckmäßig, eine höhere Temperatur anzuwenden. Nachdem das Kondensationsmittel gegebenenfalls nach mehrfachen gleichen Umsetzungen des Benzins von bleibendem Olefingehalt in seiner Wirk-

samkeit nachläßt, benutzt man es zur Umsetzung einer weiteren Benzinfraction, die einen noch höheren Olefingehalt aufweist, usw. Auch hierbei ist es vorteilhaft, eine noch erhöhte Umsetzungstemperatur anzuwenden.

Als besonders wirksam hat sich die beanspruchte Maßnahme bei der Durchführung der Schmierölsynthese unter Benutzung der tiefer siedenden Fraktionen des aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Anwendung von Katalysatoren erhaltenen synthetischen Benzins sowie der aus den höher siedenden synthetischen Kohlenwasserstoffen durch Spaltung gewonnenen Spaltbenzine erwiesen.

Das Verfahren sei an Hand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Aus verschiedenen Anteilen eines aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck hergestellten Benzins werden durch fraktionierte Destillation fünf Benzine hergestellt, die bei fallender Dichte einen steigenden Olefingehalt aufweisen.

	Siedegrenze	Olefingehalt	Dichte
1. Fraktion	140 bis 200°	17,0%	0,7233
2. »	35 » 200°	22,7%	0,6975
3. »	35 » 170°	28,6%	0,6717
4. »	25 » 120°	30,0%	0,6670
5. »	35 » 90°	33,2%	0,6525

Mit diesen fünf Benzinen wurden vergleichshalber zwei Umsetzungsreihen ausgeführt:

Erste Versuchsreihe

5 Beim ersten Versuch wurden 50 g wasserfreies Aluminiumchlorid mit 1000 g der ersten Benzinfraktion bei Zimmertemperatur 24 Stunden lang in einem Rührkessel umgesetzt. Das Reaktionsgemisch trennt sich in zwei Schichten. Die obere, die Schicht in einer Menge von 938 g, wird von der unteren, aus Aluminiumchlorid und Aluminiumchloriddoppelverbindungen bestehenden Kontaktschicht abgetrennt. Nach der ersten Umsetzung betrug die Kontaktschicht 112 g. Diese Katalysatorschicht wird mit der zweiten Benzinfraktion, der Fraktion mit dem nächsthöheren Olefin-
15 gehalt, in einer Menge von 1000 g bei 55° wiederum 24 Stunden zur Umsetzung ge-
20

bracht. Nach beendeter Umsetzung betrug die Benzinschicht 918 g, die Kontaktschicht 186 g. Letztere wurde bei 90° mit 1000 g der dritten Benzinfraktion umgesetzt. In gleicher
55 Weise werden mit den jeweils verbleibenden Kontaktschichten die vierte und die fünfte Benzinfraktion bei 130° bzw. 160° zur Umsetzung gebracht. Dabei nimmt die Kontaktschicht stets an Gewicht zu und beträgt nach
70 der fünften Umsetzung 290 g. Ebenso steigen die aus den oberen Schichten gewonnenen Schmierölmengen unter stetiger Wiederbenutzung der gleichen Kontaktschicht von 96 g in der ersten Umsetzung auf 192 g in der
75 fünften Umsetzung an, so daß, ausgehend von 50 g Aluminiumchlorid, insgesamt 750 g Schmieröl erhalten wurden. Das Schmieröl-Aluminiumchlorid-Verhältnis betrug somit
80 15:1.

	1. Umsetzung	2. Umsetzung	3. Umsetzung	4. Umsetzung	5. Umsetzung
25 Angewandte Benzinart	1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	4. Fraktion	5. Fraktion
Kontaktmenge vor der Umsetzung	50 g AlCl ₃	112 g	186 g	232 g	280 g
Kontaktschicht nach Umsetzung	112 g	186 g	232 g	280 g	290 g
30 Temperatur	20°	55°	90°	130°	160°
Reaktionszeit	24 ^h	24 ^h	24 ^h	24 ^h	24 ^h
Eingesetzte Benzinnenge	1 000 g	1 000 g	1 000 g	1 000 g	1 000 g
35 Schmieröhlhaltige Benzinschicht nach Umsetzung	938 g	918 g	943 g	922 g	972 g
Erhaltene Schmierölmenge	96 g	128 g	168 g	166 g	192 g

Zweite Versuchsreihe

Ausgehend von wiederum 50 g Aluminiumchlorid wurden bei steigenden Temperaturen fünf Umsetzungen mit den Benzinfraktionen ohne
45 Berücksichtigung des Olefingehaltes gemäß vorliegender Erfindung durchgeführt. In der ersten Umsetzung wurden bei 20° 50 g Aluminiumchlorid mit 1000 g der ersten Benzinfraktion 24 Stunden lang zur Reaktion gebracht.
50

Nach beendeter Umsetzung trennte sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten. Die obere Schicht betrug 925 g, während die untere Kontaktschicht 127 g betrug. Mit dieser Kontaktschicht wurden 1000 g der fünften Benzinfraktion wiederum 24 Stunden lang bei 55° umgesetzt. Nach beendeter Reaktion erhielt man eine obere Schicht von 923 g, während die Kontaktschicht 201 g betrug. Diese Kontaktschicht wurde mit 1000 g der zweiten Benzinfraktion bei 90° gleich lang um-
60

gesetzt. Die obere Schicht nahm weiter auf 1135 g zu, während die Kontaktschicht nur 76 g betrug. In gleicher Weise wurden mit der jeweils erhaltenen Kontaktschicht je
105 1000 g der vierten und der dritten Benzinfraktion in einer vierten und fünften Umsetzung zur Reaktion gebracht. Die aus den bei den einzelnen Umsetzungen erhaltenen oberen Schichten gewonnenen Schmierölmengen waren sehr unregelmäßig und betrugen 86 g, 143 g, 116 g, 47 g bzw. 35 g. Insgesamt wurden also in den fünf Umsetzungen 427 g Schmieröl erhalten, so daß das Schmieröl-Aluminiumchlorid-Verhältnis in
110 diesem Falle nur 8,5:1 betrug. Im Verhältnis zu der ersten Versuchsreihe ergibt sich aus diesen Zahlen einwandfrei der Vorteil der Anwendung von Benzinfraktionen von jeweils steigendem Olefingehalt. Die Versuchszahlen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:
120

	1. Umsetzung	2. Umsetzung	3. Umsetzung	4. Umsetzung	5. Umsetzung	
5 Angewandte Benzinart	1. Fraktion	5. Fraktion	2. Fraktion	4. Fraktion	3. Fraktion	65
Kontaktmenge vor der Umsetzung	50 g AlCl ₃	127 g	201 g	76 g	41 g	
Kontaktschicht nach Umsetzung	127 g	201 g	76 g	41 g	37 g	70
10 Temperatur	20°	55°	90°	120°	160°	
Reaktionszeit	24 ^h	24 ^h	24 ^h	24 ^h	24 ^h	
Eingesetzte Benzinmenge	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g	
Schmieröhlhaltige Benzinschicht nach Umsetzung	925 g	923 g	1135 g	1020 g	1062 g	75
15 Erhaltene Schmierölmenge	86 g	143 g	116 g	47 g	35 g	

20 Beispiel 2

25 Auch bei der aufeinanderfolgenden Verarbeitung von Benzinen gleicher Siedegrenze und steigendem Olefingehalt werden die gleichen Ergebnisse erzielt. Ausgehend von vier Benzinen mit einem Siedende von 110°

und einem Olefingehalt von 36, 44, 56 bzw. 63 Volumprozent wurden unter Wiederverwendung der bei der Umsetzung der ersten Benzinart entstehenden Kontaktschicht trotz gleicher Temperatur von 25° jeweils steigende Schmierölausbeuten erhalten. Die vier verwendeten Benzine hatten folgende Eigenschaften:

	1. Benzin	2. Benzin	3. Benzin	4. Benzin	
30 Dichte bei 20°	0,670	0,672	0,674	0,675	90
Olefingehalt Volumprozent	36	44	56	63	
Siedende	110°	110°	110°	110°	95

35 Die einzelnen Versuchszahlen sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

	1. Umsetzung	2. Umsetzung	3. Umsetzung	4. Umsetzung	
40 Angewandte Benzinart	1. Benzin	2. Benzin	3. Benzin	4. Benzin	100
Kontaktmenge vor der Umsetzung	50 g AlCl ₃	160g Kontakt- schicht	294g Kontakt- schicht	387g Kontakt- schicht	105
45 Kontaktschicht nach der Umsetzung	160 g	294 g	387 g	405 g	
Temperatur	25°	25°	25°	25°	
Reaktionszeit	24 ^h	22 ^h	23 ^h	24 ^h	110
50 Eingesetzte Benzinmenge	1002 g	982 g	1023 g	1010 g	
Schmieröhlhaltige Benzinschicht	882 g	843 g	925 g	985 g	
Erhaltene Schmierölmenge	195 g	232 g	326 g	340 g	115

55 Beispiel 3

60 Ein gleiches Bild ergibt sich bei dem der aufeinanderfolgenden Umsetzung von Benzinen mit steigendem Olefingehalt bei gleichzeitig steigender Siedegrenze. Ausgehend von drei Benzinen mit einem Endsiedepunkt von 110,

110 bzw. 175° und einem Olefingehalt von 36, 44 bzw. 75 Volumprozent wurden unter Wiederverwendung der bei der Umsetzung der ersten Benzinart entstehenden Kontaktschicht jeweils steigende Schmierölausbeuten erhalten. Die drei verwendeten Benzine hatten folgende Eigenschaften:

	1. Benzin	2. Benzin	3. Benzin	
Dichte bei 20°	0,670	0,680	0,968	40
5 Olefingehalt Volumprozent	36	44	75	
Siedende	110°	140°	175°	45

10 Die einzelnen Versuchszahlen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

	1. Umsetzung	2. Umsetzung	3. Umsetzung	
15 Angewandte Benzinart	1. Benzin	2. Benzin	3. Benzin	50
Kontaktmenge vor der Umsetzung	50 g AlCl ₃	150g Kontakt- schicht	181g Kontakt- schicht	
Kontaktschicht nach der Umsetzung	150 g	181 g	209 g	55
20 Temperatur	25°	25°	25°	
Reaktionszeit	24 ^h	22 ^h	23 ^h	
Eingesetzte Benzinmenge	1000 g	1004 g	1008 g	60
Schmieröhlhaltige Benzinschicht	895 g	965 g	960 g	
25 Erhaltene Schmierölmenge	207 g	265 g	280 g	

PATENTANSPRUCH:

30 Verfahren zur Herstellung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen aus ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen, wie Benzinen oder Spaltbenzinen, in Gegenwart von Kondensationsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß bei
35 mehrmaliger Verwendung des Kondensa-

tionsmittels dieses nacheinander für die Kondensation von ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen mit steigendem Olefingehalt verwendet wird, wobei gegebenenfalls gleichzeitig die Kondensationstemperatur erhöht wird.

Ergänzungsblatt

zur Patentschrift 721 929 Klasse 12 o Gruppe 1/01

Vom Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Herbert Goethei in Oberhausen-Holten.