

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

Unser Zeichen : O.Z.13 686

Ludwigshafen a.Rh., 22. September 1942 J/Z1.

Verfahren zur Verbesserung von Kohlenoxydreduktionsprodukten.

Werden bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen neben diesen geringere oder grössere Anteile flüssiger und gegebenenfalls fester sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen gebildet, wie dies insbesondere beim Arbeiten in Gegenwart von Eisenkatalysatoren unter mittleren Drucken zwischen etwa 12 und 50 at, z.B. zwischen 180 und 230°, der Fall ist (vorzugsweise hält man hierfür verhältnismässig niedrige Temperaturen unter etwa 250° ein), so sind die Erzeugnisse ohne besondere Reinigung und gegebenenfalls Abtrennung des Hauptanteils der sauerstoffhaltigen Verbindungen für manche Zwecke nicht geeignet. Sie haben einen scharfen, beissenden Geruch, und ihre innerhalb des Benzinsiedebereichs siedenden und an sich als Treibstoffe verwertbaren Fraktionen sind nicht genügend lagerbeständig. Auch nach der Entfernung saurer Bestandteile, z.B. durch Waschen mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, verändern sie sich noch verhältnismässig schnell beim Lagern und zeigen bereits nach wenigen Tagen einen weit über das zulässige Maß hinausgehenden Glasschalentest.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Erzeugnisse erheblich verbessern kann, wenn man sie oder ihre Fraktionen mit Bisulfitlösungen behandelt, gegebenenfalls nach einer Entfernung der sauren Bestandteile und bzw. oder einer Abtrennung des

Hauptanteils der Alkohole, z.B. durch Extraktion mit Wasser oder Methanol. Hierdurch bekommen die Erzeugnisse einen milden Geruch. Auch ihre Lagerbeständigkeit wird wesentlich besser, der Glasschalentest geht beträchtlich zurück. Am besten verwendet man wässrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalibisulfiten oder von Gemischen dieser Salze. Die Konzentration dieser Lösungen kann innerhalb weiter Grenzen liegen, zweckmässig wählt man sie möglichst hoch, z.B. 20- bis 30 %ig. Bei dieser Behandlung, die auch den Vorteil hat, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden kann, empfiehlt sich eine innige Durchmischung der zu reinigenden Erzeugnisse mit den Bisulfitlauge, z.B. durch Verwendung von Rührgefässen, Ströder-Waschern, mit Einbauten versehenen Waschtürmen oder ähnlichen Hilfsmitteln.

Nach der Bisulfitwäsche lässt man Schichtenbildung eintreten und trennt dann die obere, aus dem gereinigten Erzeugnis bestehende Schicht von der darunter befindlichen Bisulfitlauge ab. Falls sich, was nicht selten vorkommt, in der oberen Schicht ein Niederschlag gebildet hat, so kann man ihn in einfacher Weise, z.B. durch Filtrieren oder Abschleudern, entfernen. Das Erzeugnis wird darauf vorteilhaft mit Wasser gewaschen und destilliert. Man kann ihm dann noch einen Inhibitor zusetzen, um die Neubildung störender Bestandteile zu verhindern. Hierfür kommen die an sich bekannten Mittel, wie amidierte Phenole, Gemische der drei isomeren Kresole (Rohkresol) u.a. in Betracht.

Die Erzeugnisse der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsetzung können, wie erwähnt, bereits vor der Bisulfitwäsche in die gewünschten Fraktionen zerlegt und entsäuert werden. Man kann diese Behandlungen aber auch nachher vornehmen. Die nachträgliche Entsäuerung hat den Vorteil, dass die in den Erzeugnissen enthaltenen organischen Säuren zusammen mit kleinen Mengen Schwefeldioxyd aus der Bisulfitwäsche in einem Arbeitsgang entfernt werden.

Die Bisulfitwäsche hat sich auch als vorteilhaft für eine nachfolgende Verbesserung der Klopffestigkeit der Benzinfraktionen der Kohlenoxydreduktionsprodukte durch Behandlung in der Dampfphase bei erhöhter Temperatur, z.B. zwischen 250 und 400° in Gegenwart von Katalysatoren erwiesen. Hierfür kommen insbesondere Dehydratisierungs- und Isomerisierungskatalysatoren, wie z.B. künstliche Aluminiumsilikate, Bleicherden, aktives Aluminiumoxyd, Magnesiumsilikat usw. in Betracht. Bei Verwendung von nicht durch Bisulfitwäsche gereinigten Benzinfraktionen lässt die Wirksamkeit dieser Katalysatoren schon nach verhältnismässig kurzer Zeit nach, sodass der Betrieb unterbrochen und der Katalysator wiederbelebt oder durch einen neuen ersetzt werden muss. Unterwirft man die Benzinfraktion aber einer Behandlung mit Bisulfitlauge vor dem Überleiten über die Katalysatoren so geht deren Wirksamkeit erst nach einer wesentlich längeren Zeit zurück. Die katalytische Behandlung geschieht z.B. in der Weise, dass man die durch Bisulfitwäsche gereinigten Benzine destilliert und die Dämpfe unmittelbar über die Katalysatoren leitet.

Beispiel 1.

Aus einem durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei 190° und mässig erhöhtem Druck in Gegenwart eines Eisenkatalysators erhaltenen Erzeugnis, das neben flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen etwa 42 % sauerstoffhaltige Verbindungen enthält, wird eine bis 200° siedende Fraktion durch Destillation abgetrennt.

Diese Fraktion behandelt man in einem Rührgefäße 5 Minuten lang mit etwa einem Drittel ihres Volumens einer annähernd gesättigten Natriumbisulfitlösung. Nach Beendigung dieser Behandlung trennt man die Benzinschicht von der Lösung und unterwirft sie einer Destillation.

Während eine Probe von 100 ccm des unbehandelten Benzins einen Glasschalentest von 12,2 mg aufweist, zeigt die gleiche Menge des in der beschriebenen Weise gereinigten Benzins einen Glasschalentest von 2,0 mg.

Beispiel 2.

Eine nach Beispiel 1 hergestellte und mit Natriumbisulfitlösung behandelte, bis 200° siedende Fraktion wird zur Dehydratisierung bei 300° über einen aus mit Salzsäure aktivierter Bleicherde bestehenden Katalysator geleitet mit einem stündlichen Durchsatz von 0,75 Liter Flüssigkeit je Liter Katalysator.

Die dehydratisierende Wirkung des Katalysators beginnt erst nach einer Betriebszeit von mehreren Tagen nachzulassen, während bei Verwendung einer nicht mit Natriumbisulfitlösung behandelten Fraktion die Wirksamkeit schon nach mehreren Stunden

nachlässt.

00002417

Beispiel 3.

Aus einem durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei 190° und 25 at in Gegenwart eines Eisenkatalysators erhaltenen Erzeugnis, das neben flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen zu etwa 53 % aus sauerstoffhaltigen Verbindungen besteht, wird eine von 150 bis 210° siedende Fraktion durch Destillation abgetrennt.

10 kg dieser Fraktion, die einen unangenehm scharfen Geruch hat, führt man in das untere Ende eines mit 1 Liter Füllkörper gefüllten Rieselturms mit einem stündlichen Durchsatz von 4 kg, während man gleichzeitig im Gegenstrom von oben 4 kg einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässrigen Natriumbisulfitlösung mit einem stündlichen Durchsatz von 1,6 kg zugibt.

Man erhält dabei ein Produkt, dessen Carbonylzahl von einem Anfangswert von 35 auf 21,4 nach der Behandlung mit Bisulfitlauge gesunken ist. Der Geruch dieses Produktes ist jetzt wesentlich milder. Nach einer Nachbehandlung mit Sodalösung kann das Erzeugnis durch Acylierung seiner Hydroxylgruppen enthaltenen Verbindungen auf Lacklösungsmittel weiterverarbeitet werden.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Verbesserung von Erzeugnissen der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, die sauerstoffhaltige Verbindungen neben Kohlenwasserstoffen enthalten, insbesondere solchen, die in Gegenwart von Eisenkatalysatoren bei mittleren Drucken erhalten wurden, dadurch gekennzeichnet, dass man sie oder ihre Fraktionen mit Bisulfitlösungen behandelt.

00002418

13 686

- 6 -

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den als Treibstoff verwendbaren Fraktionen der Kohlenoxydreduktionsprodukte nach der Behandlung mit Bisulfitlösungen Inhibitoren zusetzt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT