

II Alkohol 30/4.02

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Erfindung:
H. Preyosch.

143001675

Unser Zeichen : O.Z.14 074

Ludwigshafen a.Rh., 16. März 1943 J/21.

30/4.02 3042-143

*Erfinder: Dr. H. Preyosch
in Verbindung
mit Dr. H. H. H. H.*

Aufarbeitung von Erzeugnissen der Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff.

Bei der Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff in Gegenwart von carbonylbildende Metalle, insbesondere Eisen, enthaltenden Katalysatoren entstehen neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen auch flüssige oder feste sauerstoffhaltige organische Verbindungen, deren Menge zwar in vielen Fällen gegenüber der der Kohlenwasserstoffe nur sehr klein ist, in anderen Fällen aber, besonders wenn man bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen arbeitet, z.B. in Gegenwart von Eisenkatalysatoren bei Temperaturen unterhalb etwa 250°, insbesondere zwischen 180 und 230° (gemäss den Patenten.....und..... (Anmeldungen I. 70 503 IVd/120 vom 25. Sept. 1941 und I. 73 384 IVd/120 vom 16. Oktober 1942) einen erheblichen, über etwa 20 % liegenden Anteil der gesamten flüssigen und festen Erzeugnisse ausmacht.

Da diese Erzeugnisse Gemische sehr verschiedener Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltiger Verbindungen sind, begegnet ihre Aufarbeitung mancher Schwierigkeit. In der Regel werden zwei Schichten erhalten, von denen die ölige die Kohlenwasserstoffe und darin gelöst einen Teil der sauerstoffhaltigen Verbindungen, und die wässrige den übrigen Teil davon enthält.

Die in der öligen Schicht neben Alkoholen vorhandenen nicht-alkoholischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie die Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Ester, stören bei der weiteren Verwendung der

Erzeugnisse, z.B. als Treibstoffe oder als Lösungsmittel. Es ist daher zweckmässig, sie vorher zu entfernen, was man durch Auswaschen mit wässrigen Lösungen geeigneter Mittel erreichen kann. Die Carbonsäuren lassen sich mit Lösungen von Alkalihydroxyden oder -carbonaten oder von Ammoniak oder Aminen extrahieren, wobei man gegebenenfalls auch bei erhöhter Temperatur arbeiten und dadurch gleichzeitig die Carbonsäureester spalten kann, wie z.B. in dem Patent..... (Anmeldung I.70 190 IVd/23 b vom 7. August 1942) beschrieben. Die Aldehyde und Ketone kann man mit Bisulfitlösungen gemäss dem Patent (Anmeldung I.73 210 IVd/23 b vom 23. Sept. 1942) extrahieren oder auch mit Lösungen anderer Stoffe, die sich mit ihnen zu wasserlöslichen Produkten verbinden. Enthaltene Erzeugnisse Eisen, so kann man dieses auch durch Behandlung mit Säuren entfernen, wie z.B. in dem Patent (Anmeldung I.72 407 IVd/23 b vom 3. Juni 1942) beschrieben. In vielen Fällen wird man mehrere der genannten Behandlungen anwenden.

Wenn man hierbei auch eine ausreichende Abtrennung der erwähnten Beimengungen erzielt, so bildet doch die wässrige Lösung oft eine Emulsion, die neben den in der gewünschten Weise abgetrennten Bestandteilen noch erhebliche Teile des Öls suspendiert enthält, was die Ausbeute an Öl vermindert. Dieser Nachteil tritt besonders leicht bei den Nachwaschungen des Öls mit Wasser ein, die zur Entfernung der angewandten Mittel, wie der Alkalien, des Bisulfits usw. vorgenommen werden. In manchen Fällen ist eine längere Zeit erforderlich, bis sich die Emulsionen von der öligen Schicht scharf abscheiden.

Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile vermieden werden können, wenn man die Reinigung und bezw. oder die Nachwaschung unter Zuhilfenahme der wässrigen Schicht der bei der Kohlenoxydreduktion gebildeten Erzeugnisse (im folgenden einfach als

Reaktionswasser bezeichnet) ausführt. Hierbei bilden sich in kurzer Zeit klare Schichten, sodaß die Trennung ohne Verluste an öligem Schicht stattfinden kann.

Weitere Vorteile dieser Arbeitsweise ergeben sich vor allem bei der Aufarbeitung von Erzeugnissen mit hohem Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere Alkoholen. Reinigt man ein solches Erzeugnis mit einer der genannten wäßrigen Lösungen oder wäscht man es mit Wasser nach, so werden hierbei auch in dem Erzeugnis enthaltene Alkohole extrahiert, was häufig nicht erwünscht ist. Benutzt man aber das Reaktionswasser als Lösungsmittel oder zum Auswaschen, so tritt eine weitere Verarmung des Erzeugnisses an Alkoholen nicht ein. Ausserdem wird die Menge des aufzuarbeitenden Wassers kleiner gehalten.

Bei der Befreiung des Erzeugnisses von Estern, z.B. mit Alkalihydroxydlösungen, hat man den weiteren Vorteil, daß man in kürzerer Zeit eine vollständigere Reinigung erhält und bei niedrigerer Temperatur arbeiten kann.

Man kann also das Reaktionswasser als Lösungsmittel für ein chemisches Mittel verwenden oder auch für sich allein oder im Gemisch mit anderem Wasser zum Nachwaschen der öligen Schicht.

Die Behandlung der öligen Schicht mit dem Reaktionswasser kann in jeder für die Durchmischung von Flüssigkeiten an sich bekannten Weise fortlaufend oder in einzelnen Ansätzen ausgeführt werden, z.B. in Rührbehältern oder durch Umpumpen oder in Turbomischern und dergl.

Diese Behandlung kann ebenso wie die Trennung der beiden Flüssigkeiten voneinander bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck stattfinden. Arbeitet man mit temperaturempfindlichen Lösungen, oder soll aus einem anderen Grunde die Dampfspannung des Reinigungsmittels

niedrig gehalten werden, so kann man auch Temperaturen unter 0° anwenden, wenn das Syntheserzeugnis alkoholreich ist. In diesem Fall hat nämlich das Reaktionswasser meist einen Stockpunkt von -10 bis -50° oder auch tiefer. Man kann die für die Reinigung verwendeten Mittel zu der wäßrigen Schicht nach deren Abtrennung von dem Syntheserzeugnis geben und dann die ölige Schicht im gewünschten Verhältnis mit dem so zubereiteten Reaktionswasser versetzen, man kann die Reagenzien aber auch vor einer Zerlegung der Syntheserzeugnisse diesen unmittelbar, z.B. gleich nach der Kondensation aus den Synthesegasen und -dämpfen zugeben.

Die Abtrennung des Reaktionswassers kann fortlaufend oder nach zeitlichen Abständen in jeder für die Trennung von Flüssigkeiten an sich bekannten Weise ausgeführt werden, z.B. durch Absitzenlassen in grossen Beruhigungsräumen, durch Abschleudern und dergl.

Beispiel.

Ein von Schwefel fein gereinigtes Wassergas wird bei 195 bis 200° und 25 at in Gegenwart eines sog. Eisenschmelzkatalysators (hergestellt durch Schmelzen von Eisenpulver mit aktivierenden Zusätzen im Sauerstoffstrom und Reduktion des gebildeten Eisenoxyduloxyds) umgesetzt. Nach der Abkühlung der Umsetzungserzeugnisse erhält man zwei Flüssigkeitsschichten, unten eine wäßrige und darüber eine ölige Schicht. Sie werden voneinander getrennt und jede für sich weiterbehandelt.

Die ölige Schicht wird in einer Menge von 149 g je cbm Wassergas erhalten; sie enthält 46 % Alkohole und 47 % Kohlenwasserstoffe, hat eine Säurezahl von $9,5$ und eine Esterzahl von $18,3$. Die wäßrige Schicht wird in einer Menge von 134 g je cbm Wassergas erhalten; sie hat die Säurezahl 16 . Das Öl wird auf folgende Weise von den freien und veresterten Carbonsäuren befreit :

100 Teile Öl werden mit 32 Teilen der wäßrigen Schicht, die vorher mit Natronlauge neutralisiert worden war, und mit 6 Teilen 50 %iger Natronlauge, entsprechend dem 1,5-fachen der auf die gesamten Carbonsäuren berechneten Menge, versetzt. Das Gemisch wird dann in einem geschlossenen Rührbehälter 1 Stunde auf 100° erhitzt, wobei die Esterzahl im Öl auf 0,1 sinkt.

Nach Ablassen der wäßrigen Schicht wird das Öl zweimal 1/2 Stunde bei 60° mit je einem weiteren Drittel des neutralisierten Reaktionswassers unter Rühren gewaschen. Nach je 10 Minuten Absitzzeit haben sich die Schichten getrennt, und die wäßrige Schicht wird abgelassen.

Der Vorteil dieser Behandlung gegenüber der Arbeitsweise, bei der reines Wasser für die Alkalibehandlung und die Auswaschung verwendet wird, ergibt sich daraus, daß im letzten Fall beim Auswaschen des Öls eine Emulsion entsteht, die sich erst nach einem Tage absetzt.

Patentanspruch.

Verfahren zur Aufarbeitung der öligen Schicht der Erzeugnisse der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen neben grösseren oder kleineren Mengen flüssiger oder fester sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, durch Entfernung nichtalkoholischer sauerstoffhaltiger Verbindungen aus dieser Schicht mittels wäßriger Lösungen von Mitteln, die diese Verbindungen zu binden vermögen, und gegebenenfalls darauffolgendes Nachwaschen der Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit den wäßrigen Lösungen und bezw. oder das Nachwaschen unter Zuhilfenahme der wäßrigen Schicht der bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsetzung gebildeten Erzeugnisse ausführt.