

Pat.-Abt. Han/Am
N 5820201
207

Verfahren zur Entfernung von Alkoholen und Ähnlichen
sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Primärpro-
dukten der Kohlenoxydhydrierung

Die bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung primär entstehenden Kohlenwasserstoffgemische enthalten in mehr oder weniger grosser Menge sauerstoffhaltige Produkte, insbesondere Alkohole. Bei der Weiterverwendung derartiger Kohlenwasserstoffe, z.B. zur Herstellung von Schmierölen und auch bei ihrer Verwendung für Treibstoffzwecke ist dieser Alkoholgehalt unerwünscht.

Es wurde gefunden, dass man die primären Kohlenoxydhydrierungsprodukte durch Behandlung mit hygroskopischen Metallsalzen in leichter Weise von ihrem Gehalt an Alkoholen und ähnlichen Sauerstoffverbindungen befreien kann.

Das Verfahren lässt sich mit allen Metallverbindungen durchführen, welche ausreichend hygroskopisch sind, d.h. Alkoholmoleküle nach Art der Hydrate anlagern. Es sind meist die gleichen Verbindungen, die auch eine hohe Hygroskopizität aufweisen. Besonders geeignet sind Metallhalogenverbindungen, wie z.B. Chloride, Jodide, Bromide und Rhodanide. Praktisch in Frage kommen vor allen Dingen Metallchloride, wie z.B. Zinkchlorid, Magnesiumchlorid und Calciumchlorid. Die beiden letztgenannten Verbindungen sind besonders vorteilhaft. Sie bilden beide Hexahydrate und analog dazu die entsprechenden Alkoholadditionsverbindungen. Man verwendet sie zweckmässig in wasserfreien Zustände oder in Form ihrer erheblich leichter herstellbaren niederen Hydrate (z.B. Calciumchlorid-Dihydrat : $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Metallchloride sind im allgemeinen sehr wirksame Polymerisationsmittel für aliphatische Kohlenwasserstoffe, weshalb sie auch bei der synthetischen Schmierölherstellung eine ausgedehnte Verwendung finden. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache war es in hohem Masse überraschend, dass man aus Olefinkohlenwasserstoffen oder aus Gemischen von Olefin- und Paraffin-Kohlenwasserstoffen durch eine einfache Behandlung mit Metallhalogeniden die darin vorhandenen Alkohole entfernen

kann, ohne dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eine Veränderung erleiden.

Es war weiterhin nicht vorauszusehen, dass die erfindungsgemäße Wirkung der Metallsalze so weit geht, dass eine praktisch vollständige Entförmung des Alkoholgehaltes gelingt. Nach Beendigung der Metallsalz-Behandlung lassen sich Alkohole oder ähnliche sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen in dem behandelten Kohlenwasserstoffgemisch nicht mehr nachweisen. In der Möglichkeit auf diese einfache Weise eine völlige Entfernung der sauerstoffhaltigen Verbindungen zu erreichen, ohne dass die Olefinkohlenwasserstoffe dabei wesentliche Änderung erleiden, liegt der überraschende Vorteil der neuen Arbeitsweise.

Die Behandlung mit den erfindungsgemäßen zur Anwendung kommenden wasseranziehenden Metallsalzen oder Metallsalzgemischen muss unter starker Röhrmng erfolgen, damit die Reaktion in ausreichend kurzer Zeit beendet ist. Die Zusammenmischung kann in Röhrmwerkesseln oder Mischvorrichtungen beliebiger Art vorgenommen werden. Für eine ausreichende Kühlung ist zu sorgen, damit unerwünschte Temperatursteigerungen vermieden werden, welche bei leichtsiedenden Fraktionen zu erheblichen Verdampfungsverlusten föhren können. Am Ende der Reaktion erhält man zwei Schichten, wovon die untere die gebildeten Alkohol-Metallsalz-Anlagerungsverbindungen enthält.

Die Behandlungstemperatur liegt im allgemeinen unterhalb von 100°C. Nur bei höher siedenden Fraktionen oder beim Arbeiten in geschlossenen Gefäßen unter Verwendung eines Rückflusskühlers kann man höhere Temperaturen verwenden.

Anstelle von festen wasseranziehenden Metallsalzen, die in möglichst weitgehend entwässertem Zustande zur Anwendung kommen müssen, kann man auch Metallsalz-Alkohol-Lösungen aus vorhergehenden Fabrikationsabschnitten verwenden. Mit Hilfe derartiger Suspensionen ist eine kontinuierliche Ausführung des Verfahrens möglich. Sie kann ^{derart} vorgenommen werden, dass man die Reaktionsteilnehmer z.B. mit Hilfe einer Kolonne im Gegenstrom aneinander vorbeiföhrt.

Man hat bereits mit Hilfe von Phosphorsäure Zinkchlorid oder ähnlichen Verbindungen Alkohole aus Kohlenwasserstoffgemischen dadurch entfernt, dass man sie unter Wasserabspaltung in Olefine überführte, welche sich den Kohlenwasserstofffraktionen beimischten. Das vorliegende Verfahren arbeitet demgegenüber bei tieferen Temperaturen und bietet die Möglichkeit aus den abgetrennten Additionsverbindungen die Alkohole als solche zu gewinnen. Hierzu werden die Metallanlagerungsverbindungen durch Wasserbehandlung oder durch Destillation im Vakuum zerlegt, wobei man einerseits den Alkohol und andererseits das Metallsalz oder eine wässrige Metallsalzlösung gewinnt. Für eine Zerlegung durch Destillation eignen sich am besten Calciumchlorid-Alkohol-Additionsverbindungen. Hierbei gewinnt man das Calciumchlorid unmittelbar in wiederverwendbarer Form zurück.

Bei Verwendung wertvoller Metallsalze, wie z.B. Zinkchlorid, ist eine Rückgewinnung der Metallverbindung aus wirtschaftlichen Gründen notwendig. Bei Verwendung von Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid kann die entstehende wässrige Metallsalzlösung ihres geringen Wertes wegen als Abfallprodukt behandelt werden.

Das Verfahren möge anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele noch genauer beschrieben werden.

Ausführungsbeispiel 1:

In einer geeigneten Mischvorrichtung wurden 10 Liter Benzin, die auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen waren, mit 1 000 g wasserfreiem Zinkchlorid gründlich vermischt. Durch ausreichende Kühlung wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur 30°C nicht überstieg. Die bei der Zinkchlorid-Behandlung auftretende Änderung der Benzineigenschaften ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

100204

- 4 -

	Ausgangs- produkt	nach 5 1/2 Stunden	nach 11 Stunden
OH-Zahl	47	4	3
Rhodan-Zahl	91	94	94
Neutralisationszahl	0,5	0	0
Verseifungszahl	0,7	0,2	0,2
Carbonylzahl	6,8	4,0	1,0
durchschnittliche Molekülgrösse (C-Zahl)	9,1	9,1	9,1

Nach Ablauf von 11 Stunden wurde ein Teil der am Boden des Gefässes abgesetzten alkoholischen Zinkchlorid-Lösung abgezogen und darauf ein weiterer Zusatz von 500 g Zinkchlorid gemacht. Nach insgesamt 23 Stunden Behandlungszeit hatte das erhaltene Endprodukt folgende Eigenschaften:

OH-Zahl = 1
 Rhodanzahl = 102
 Neutralisationszahl = 1
 Verseifungszahl = 1
 Carbonylzahl = 1

Das erhaltene Benzol war also vollkommen alkoholfrei.

Ausführungsbeispiel 2:

In einer Mischvorrichtung wurden 10 Liter synthetisches Benzol, das zwischen 87 - 200° C siedete, mit 1,7 kg Zinkchlorid 4 Stunden lang intensiv zusammengeführt. Durch ausreichende Kühlung wurde die Temperatur auf annähernd 30° C gehalten. Bereits nach einer etwa 4-stündigen Behandlung waren die Alkohole aus dem Kohlenwasserstoffgemisch verschwunden, wie die nachfolgend angegebene Hydroxylzahl beweist.

	Ausgangs- produkt	End- produkt
OH-Zahl	46	0
Verseifungszahl	0,4	6
Neutralisationszahl	0,5	1
Rhodanzahl	91	83
Carbonylzahl	6,8	1,5

200205

Unterhalb des Kohlenwasserstoffgemisches schied sich eine alkoholische Zinkchloridlösung ab. Sie wurde mit ausreichenden Mengen von salzsaurem Wasser kalt behandelt, um das Zinkchlorid auszuwaschen. Das hierbei abgetrennte Alkoholgemisch zeigte folgende Eigenschaften.

OH-Zahl = 186
 Neutralisationszahl = 1
 Verseifungszahl = 1
 Rhodanzahl = 66
 Carbonylzahl = 3,0

Durch Destillation liessen sich die abgeschiedenen Alkohole hieraus in reinem Zustande gewinnen.

Ausführungsbeispiel 3:

Unter ausreichender Kühlung wurden bei einer 29⁰ nicht übersteigenden Temperatur 10 Liter synthetisches Benzin, das zwischen 87 - 200⁰ siedete, 3 Stunden lang mit 2 kg wasserfreiem Zinkchlorid intensiv gerührt. Hierbei ergaben sich folgende Vergleichszahlen.

	Ausgangs- produkt	End- produkt
OH-Zahl	47	0
Neutralisationszahl	0,5	0
Verseifungszahl	0,7	6
Rhodanzahl	91	96
Carbonylzahl	6,8	1
durchschnittliche Molekülgrösse C-Zahl	9,1	9,1

Bei einer durchschnittlichen Molekülgrösse von 9,1 entspricht die OH-Zahl 47 einem Alkoholgehalt von etwa 8 %. Aus 10 Liter des eingesetzten Benzins konnte man durch Behandlung mit Zinkchlorid 9 Liter alkoholfreies Endprodukt gewinnen.

Ausführungsbeispiel 4:

Man behandelte 300 ccm synthetische Kohlenwasserstoffe, die zwischen 104 - 360⁰ siedeten, zweimal 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 25⁰ mit je 50 g wasserfreiem Zinkchlorid.

Hierbei erzielte man folgende Ergebnisse:

	Ausgangs- produkt	End- produkt
OH-Zahl	4	0
Neutralisationszahl	0,2	0
Verseifungszahl	1,0	0
Rhodanzahl	80	81
Carbonylzahl	5,8	2,5

Ausführungsbeispiel 5:

In einer geeigneten Mischvorrichtung wurden 10 Liter synthetisches Benzin 4 Stunden lang mit 2 000 g Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) intensiv gemischt. Durch ausreichende Kühlung wurde eine Temperatur von etwa 30°C eingehalten. Der Erfolg dieser Behandlung ist aus den nachstehenden Zahlen ersichtlich.

	Ausgangs- produkt	End- produkt
OH-Zahl	46	0,5
Verseifungszahl	0,7	1,0
Neutralisationszahl	0,5	0
Rhodanzahl	91	95
Carbonylzahl	6,8	0,3

Das erhaltene Endprodukt war völlig frei von Alkoholverbindungen und wurde abschliessend mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Entfernung von Alkoholen und ähnlichen sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Primärprodukten der Kohlenoxydhydrorung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man die Primärprodukte bei Temperaturen bis zu etwa 100°C mit Metallsalzen in Berührung bringt, welche Kristallwasser oder sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen anzulagern vermögen, insbesondere mit Metallhalogeniden, vornehmlich Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid behandelt, und die hierbei entstehenden Anlagerungsverbindungen von den darüber stehenden Kohlenwasserstoffgemischen abtrennt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e -

100237

- 7 -

213

kennzeichnet, dass man die in den ausgefällten Anlagerungsverbindungen enthaltenen Alkohole durch Destillation oder andere Trennungsmethoden isoliert.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT