

Oberhausen-Holteln, 12. Juli 1943

7029

Verfahren zur Entchlorung von Kohlenwasserstoffen.

Seitens der Anmelderin wurde an anderer Stelle bekanntgegeben, daß eine Reinigung von Kohlenwasserstoffen, ~~die/unter~~ ^{an einer} Anwendung von Metallhalogeniden, besonders $AlCl_3$, durchgeführten Reaktion, bes. Polymerisation, teilgenommen haben, durch Wärmebehandlung von Mischungen von Bleicherde und Zinkoxyd und/oder Magnesiumoxyd zu erreichen ist. Es gelingt hierbei, den Chlorgehalt des zu reinigenden Produkts beispielsweise von 4 - 5000 mg/kg auf 40 - 80 mg/kg herabzusetzen. Es wird somit eine praktisch vollständige Entchlorung erzielt. Bei der Entchlorung tritt dadurch eine Erschöpfung des Mittels ein, daß eine Verschlammung auftritt. Die chemische ^{-rung} Regenerie ist schwierig. Auch einfache technisch-physikalische Mittel versagen.

Es wurde nun erkannt, daß nach Ersatz des Zinkoxyds durch ^{Zink} Zink die Mischung-Bleicherde ein ausgezeichnetes Entchlorungsmittel darstellt, das in mancher Beziehung dem Gemisch Bleicherde-ZnO überlegen ist. Für die Wiederverwendung ist es einzig erforderlich, den Rückstandkuchen von den anhaftenden Ölresten durch Behandlung mit Wasser zu befreien, die durch einfaches Abspülen oder auch durch Destillation mit Wasserdampf erfolgen kann. Nach der Trocknung ist es alsdann unmittelbar für neue Verwendung bereit. Es kann mehrmals von neuem verwandt werden, ohne daß ein Nachlassen der Entchlorungswirkung auftritt. Zweckmäßig wendet man die aktivierten Bleicherden in granulierter Form an, das metallische Zink besonders günstig in Form von 1 - 5 mm-Spänen.

Je nach dem Siedebereich der Kohlenwasserstoffe kann die Reinigung sowohl an gasförmigen wie an flüssigen Kohlenwasserstoffen kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Im Falle der kontinuierlichen Behandlung wird der gas- bzw. dampfförmige oder flüssige Kohlenwasserstoff unter entsprechendem Druck zweckmäßig unten in einen mit dem Reinigungsmittel gefüllten Turm eingeführt, wobei in gewissen Zeitabständen jeweils eine Nachwaschung mit Wasserdampf vorgenommen wird. Eine besondere Vorreinigung durch Ausfiltern ^{von} in den Kohlenwasserstoffen enthaltenen Kontaktölresten bzw. eine zweckmäßig in der Hitze durchgeführte Neutralisation über Natronkalk hat sich als zweckmäßig erwiesen.

Die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Mittels wird nachstehend in Anwendung auf flüssige sowie auf dampfförmige Koh-

lenwasserstoffe erläutert. Die zu reinigenden Kohlenwasserstoffe enthielten jeweils ca. 4000 mg Cl₂/kg.

1.) Entchlorung in flüssiger Phase.

Zur Reinigung von 100 l Kohlenwasserstoff diente eine Mischung aus 350 g Bleicherde und 850 g Zink. Die Durchleitung erfolgte in 5 Anteilen von je 20 l bei 200°, wobei die Mischung nach jeder Periode mit Wasserdampf ausgespült wurde. Der Chlorgehalt wurde im Durchschnitt auf 46 mg/kg herabgesetzt. Die Entchlorungswirkung war nach der 5. Behandlung noch die gleiche wie zu Beginn.

Für die Reinigung von 20 l des gleichen Kohlenwasserstoffs mit Bleicherde und Zinkoxyd bei 186 - 198° wurde dagegen eine Mischung von 200 g Bleicherde und 400 g Zinkoxyd benötigt. Der Chlorgehalt betrug alsdann 42 mg/kg. Die Reinigungswirkung des Produkts ist alsdann erschöpft und, da die Regenerierung schwierig ist, ist der Kontakt nach einmaliger Verwendung praktisch wertlos.

2.) Reinigung in Dampfphase.

In einem Turm von 1 m Höhe und 54 mm Durchmesser wurde eine Mischung aus 1240 g Granusil und 1240 g Zinkbohrspänen gebracht. In den Turm wurde unten bei 150 - 220° Benzin mit einem Chlorgehalt von 4920 mg/kg in Dampfform eingeführt. Die Zinkgranusilmischung wurde nach Hindurchleitung bestimmter Benzindampfmengen mit Wasserdampf gewaschen, worauf das Produkt unmittelbar weiterverwendet wurde. Es wurde insgesamt 5 mal benutzt. Die Reinigungswirkung ergibt sich aus der nachfolgenden Aufstellung.

	Durchsatz in l (bez. auf flüss. Benzin)	Chlorgehalt des behandelten Benzins in mg/kg
1	35	56
2	25	70
3	30	37
4	13	25
5	10	21

Die Reinigungswirkung hat durch die 5 malige Verwendung keinerlei Einbuße erfahren.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Entchlorung von Kohlenwasserstoffen, die in einer unter Anwendung von Metallhalogeniden, besonders $AlCl_3$, durchgeführten Reaktion, besonders Polymerisation, teilgenommen haben, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß diese mit einem Gemisch von Bleicherde und metallischem Zink bei $150 - 250^{\circ}$, vorzugsweise $180 - 200^{\circ}$, behandelt werden.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß bei kontinuierlicher Behandlung in Dampf- oder Flüssigphase das metallische Zink in ausreichend groben Spänen und die Bleicherde in granulierter Form angewendet wird.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß vor der Behandlung der Kohlenwasserstoffe mit Zink-Bleicherde eine Vorreinigung durch Abscheiden der Kontaktölreste **und** gegebenenfalls eine Vorneutralisation durchgeführt wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT