



AUSGEGEBEN AM
23. JUNI 1936

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

3353

№ 631 382

KLASSE 12^o GRUPPE 5^{o1}I 43188 IVc/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 28. Mai 1936

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Reinigung von sauerstoffhaltigen Hydrierungsprodukten der Oxyde
des Kohlenstoffs durch katalytische Behandlung mit Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reiche vom 6. Dezember 1931 ab

Bei der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs können bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen neben Methyalkohol auch höhersiedende sauerstoffhaltige Reaktionsprodukte erhalten werden, die größtenteils aus höheren Alkoholen neben anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen bestehen. Diese Produkte finden in der Praxis nur schwer Verwendung, weil sie einen unangenehmen, durchdringenden Geruch besitzen und außerdem gelb gefärbt sind. Mit den üblichen Reinigungsmethoden, z. B. Destillation oder Behandlung mit absorbierenden Mitteln, ist es nicht möglich, diese unangenehmen Eigenschaften zu beseitigen. Man hat deshalb bereits eine katalytische Reinigung dieser Produkte vorgenommen, indem man sie, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung mit Reinigungsmitteln, in flüssiger Form bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck mit Wasserstoff in Gegenwart fein verteilter Metalle behandelte oder in gasförmigem Zustande bei gewöhnlichem Druck einer katalytischen Hydrierung unterwarf.

Es wurde nun gefunden, daß die katalytische Reinigung sauerstoffhaltiger Hydrierungsprodukte der Oxyde des Kohlenstoffs mit Wasserstoff sich technisch besonders vorteilhaft und mit bestem Erfolg durchführen läßt, wenn man diese Reinigung bei Drücken

von mehr als 50 Atm. und bei Temperaturen von 100 bis 300° in Gegenwart von Verbindungen vornimmt, die aus Salzen der Metallsäuren der 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems der Elemente durch völlige oder teilweise Reduktion mit Schwefelwasserstoff erhalten werden.

Die Katalysatoren können in beliebiger, z. B. in staubförmiger, stückiger oder gepreßter Form für sich oder in Verbindung mit einer Trägersubstanz angewandt werden. Die Katalysatoren zeichnen sich durch eine ganz besonders lange Dauer ihrer Wirksamkeit aus, so daß selbst nach monatelanger Benutzung kein Nachlassen ihrer Wirksamkeit zu beobachten ist. Die zu reinigenden sauerstoffhaltigen Produkte können in flüssiger Form oder in dampfförmigem Zustande zur Anwendung gelangen. Beispielsweise kann das Verfahren in Dreh- oder Rührautoklaven mit staubförmigen Katalysatoren oder in Rieseltürmen mit fest angeordneten Katalysatoren ausgeführt werden. Man kann aber auch die zu reinigenden Flüssigkeiten unter Druck verdampfen und zusammen mit Wasserstoff bei einem Druck von zweckmäßig etwa 200 Atm. über die Katalysatoren leiten und die gereinigten Produkte kondensieren. In den meisten Fällen genügt eine einmalige Behandlung, jedoch kann u. U., insbesondere falls eine ungewöhn-

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Karl Smeykal in Leuna, Kr. Merseburg.

lich weitgehende Reinigung erforderlich ist, die Behandlung auch wiederholt vorgenommen werden.

Je nach der Höhe der angewandten Reaktionstemperatur kann bei der geschilderten Reinigung eine gewisse Reduktion der vorhandenen, Alkohole zu Kohlenwasserstoffen eintreten. Die Abtrennung der durch Reduktion der Alkohole entstandenen Kohlenwasserstoffe kann, wenn man eine solche wünscht, leicht durch fraktionierte Destillation des gereinigten Produktes erfolgen, da die Kohlenwasserstoffe viel tiefer als die entsprechenden Alkohole siedend. Zwecks Erzielung einer guten Trennung der Kohlenwasserstoffe von den unveränderten Alkoholen ist es vorteilhaft, die Reinigung mit Fraktionen von relativ beschränktem Siedebereich, z. B. 120 bis 180°, vorzunehmen.

Da das Ausgangsmaterial meist einen geringen Schwefelgehalt (etwa 0,01%) aufweist, enthalten die gereinigten Produkte Spuren von Schwefelwasserstoff, der durch Abbau der Schwefelverbindungen entstanden ist. Dieser kann in an sich bekannter Weise durch eine Nachbehandlung mit entschwefelnd wirkenden Mitteln, z. B. mit Alkali- oder Erdalkalioxyden bzw. -hydroxyden, leicht entfernt werden.

Als Endprodukte werden völlig farblos, angenehm riechende Flüssigkeiten erhalten, deren ursprüngliche Lösefähigkeit durch den Reinigungsprozeß nicht vermindert worden ist.

Eine besonders wertvolle Verwendung können die gereinigten Alkohole infolge ihrer lösungsvermittelnden Eigenschaften zwischen niederen Alkoholen und Benzin als Zusatz zu alkoholhaltigen Kraftstoffen finden.

Beispiel

Die von 120 bis 180° siedende Fraktion eines durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd entstandenen Produktes von unangenehmem Geruch, gelber Farbe und einem Schwefelgehalt von 0,07% läßt man bei 200° und 200 Atm. Wasserstoffdruck über eine fest angeordnete, aus Nickelsulfid-Wolframsulfid-Stücken bestehende Katalysatorfüllung herabrieseln, die durch Behandlung von Nickel-

wolframat mit Schwefelwasserstoff in der Hitze erhalten wurde. Die stündlich durchgesetzte Menge Flüssigkeit ist gleich dem Kontaktvolumen.

Zwecks Abtrennung der entstandenen Kohlenwasserstoffe von den unveränderten Alkoholen wird hierauf das Produkt einer fraktionierten Destillation unterworfen. Als Vorlauf gehen bei 50 bis 110° 10% der Gesamtmenge über, die in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen und Wasser bestehen. Die höhersiedenden Anteile (90%) bestehen aus reinen Alkoholen vom Siedepunkt 120 bis 180°. Die letzteren werden zur Entfernung von geringen Mengen Schwefelwasserstoff mit 2 Gewichtsprozent gepulverter Gasreinigungsmasse geschüttelt und dann filtriert. Die so gereinigten Alkohole sind völlig farblos und von angenehmem Geruch. Der Schwefelgehalt ist bis auf 0,005% erniedrigt worden.

Die so gereinigten Alkohole eignen sich vorzüglich als Lösungsmittel für Harze und als Lösungsvermittler für Alkoholkraftstoffe: Eine Mischung von 15 Volumteilen Methanol und 80 Volumteilen Autobenzin, das einen Entmischungspunkt von +20° besitzt, wird mit 5 Volumteilen der gereinigten Alkohole versetzt. Es tritt sofort Mischung ein, und man erhält eine homogene Flüssigkeit, die sich erst beim Abkühlen auf -20° entmischt. Bei der Verbrennung des eben genannten Brennstoffgemisches im Motor weisen die Auspuffgase keinen unangenehmen Geruch auf.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Reinigung von sauerstoffhaltigen Hydrierungsprodukten der Oxyde des Kohlenstoffs durch katalytische Behandlung mit Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigung bei Drucken von mehr als 50 Atm. und bei Temperaturen von 100 bis 300° in Gegenwart von Verbindungen vornimmt, die aus Salzen der Metallsäuren der 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems durch völlige oder teilweise Reduktion mit Schwefelwasserstoff erhalten werden.