

Oberhausen-Holteln, 31. Dezember 1943.

BII e

Verfahren zur Polymerisation von sauerstoffhaltigen
Kohlenoxydhydrierungsprodukten.
(Ausscheidung aus R. 110 308 IVd/23b)

Bei der Polymerisation von Kohlenoxydhydrierungsprodukten vermindern die im Ausgangsmaterial vorhandenen Sauerstoffverbindungen Ausbeute und Wirkungsgrad. Die zur Verarbeitung kommenden rohen Kohlenwasserstoffgemische enthalten stets Aldehyde, Ketone, Alkohole und Carbonsäuren, welche betriebstechnisch unerwünscht sind. Sauerstoffverbindungen finden sich in Kohlenoxydhydrierungsprodukten in Mengen, die die Polymerisation in schädlicher Weise beeinflussen, besonders dann, wenn man die Synthese mit Eisenkatalysatoren oder auf dem Wege der Mitteldrucksynthese vornimmt.

Es wurde gefunden, daß sich der störende Gehalt an sauerstoffhaltigen Produkten in leichter Weise beseitigen läßt, wenn man die Kohlenwasserstoffgemische in verdampften Zustände bei 150-400°C über Aluminiumoxyd oder ähnliche Metalloxyde leitet. Der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen erfährt hierdurch eine Verminderung bis auf etwa 0,2 % der ursprünglich vorhandenen Menge. Die sonstigen Kohlenwasserstoffe werden kaum angegriffen. Mit der Zeit läßt die Wirksamkeit des Kontaktes nach. Durch Überleitung von Luft kann die ursprüngliche Katalysator-Aktivität wieder hergestellt werden. Außer mit Aluminiumoxyd kann das Verfahren in gleicher Weise auch mit Magnesiumoxyd oder Erdalkalioxyden durchgeführt werden.

Aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel sind weitere Einzelheiten der neuen Arbeitsweise ersichtlich.

Ausführungsbeispiel

in bis 180°C siedendes Kohlenoxyd-Hydrierungs-Benzin, das mit Gaskreislaufführung über einen Eisenkontakt gewonnen war und eine Schwefelphosphorsäurezahl von 76 %, eine OH-Zahl von 57, eine Neutralisationszahl von 0,57, eine Verseifungszahl von 5 und eine Jodzahl von 153 besaß, wurde in dampfförmigen Zustände über geformte aktivierte Tonerde geleitet. Als Reaktionsapparat fand ein vertikales elektrisch geheiztes Tonrohr von 20 mm Lichtweite und 115 cm Länge Verwendung. Die Köpung des Kontaktes belief sich auf etwa 1 - 3 mm. Die Temperatur der Tonerde betrug annähernd 300°C, wobei stündlich 400 ccm flüssiges Benzin durchgesetzt wurden. Unter Wasserabspaltung ging die OH-Zahl auf 0 zurück. Nach dem Durchgang durch den Ofen wurden die Dämpfe mit Natronkalk neutralisiert.

Darauf polymerisierte man sie unter Zugabe von 5 % wasserfreiem Aluminiumchlorid bei etwa 95-100°C. Es wurde für ausreichende Kühlung gesorgt und die Reaktion war nach etwa 10 Stunden beendet. Nach Entchlorung der Polymerisate, atmosphärischer Abdestillation des Restbenzins und Vakuumdestillation der niedrigviskosen Anteile (5 mm Hg und 200°C Dampftemperatur) erhielt man ein Rückstandsöl, dessen Menge sich auf etwa 50 % des Ausgangsmaterials belief. Es besaß folgende Eigenschaften: Dichte $D_{20} = 0,845$, Viskosität $V_{50} = 14,4^{\circ}E$, Viskositätsapohöhe = 1,64

Es sind eine Reihe von Maßnahmen bekannt geworden, nach denen eine Aufarbeitung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten stattgefunden hat, aus denen jedoch die Zweckmäßigkeit der praktisch restlosen Entfernung von Sauerstoffverbindungen vor der Polymerisation von Kohlenoxydhydrierungsprodukten nicht hervorgeht. Nach einem bekannten Verfahren werden nur olefinische Bestandteile herausgenommen, was vornehmlich durch Hydrierung erfolgt. Nach einem weiteren Verfahren findet eine Behandlung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten mit Bauxit, Aluminiumoxyd, Zinkoxyd und ähnlichen Stoffen in Verbindung mit Chromoxyd statt. Durch diese Behandlung, die unmittelbar zu technisch verwendungsfähigen Produkten führen soll, wird jedoch nur ein Teil der vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen entfernt. Nach einer anderen Veröffentlichung findet die Raffinierung schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffgemische natürlicher Herkunft durch Behandlung mit Bauxit bei Temperaturen von 480 - 650° statt. Demgegenüber werden durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise erstmalig sämtliche Schäden ausgeschaltet, die sich bei der technischen Durchführung der Polymerisation von Kohlenoxydhydrierungsprodukten aus der Gegenwart von sauerstoffhaltigen Verbindungen ergeben.

Patentanspruch

Verfahren zur Polymerisation von sauerstoffhaltigen Kohlenoxydhydrierungsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man diese zunächst bei 150 - 400°C über Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd oder Erdalkalioxyd möglichst weitgehend vom Sauerstoff befreit und dann die Polymerisation in an sich bekannter Weise durchführt.