

Oberhausen-Holteln, 9. September 1943

7837

Verfahren zur Entfernung von sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Kohlenwasserstoffgemischen.

Kohlenwasserstoffgemische, vor allem diejenigen aus synthetischen Verfahren, wie beispielsweise der Kohlenoxydhydrierung im Kreislauf und/oder über Eisenkontakte, weisen häufig einen verhältnismäßig hohen Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen auf, der bei manchen nachfolgenden Veredlungsverfahren unerwünscht ist und stört. Die Entfernung dieser Verbindungen ist somit häufig unumgänglich notwendig. Der prozentuale Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen kann, insbesondere bei Produkten aus der Kohlenoxydhydrierung, 10 % und mehr betragen, wobei vorwiegend Alkohole vorhanden sind.

Die Herausnahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen aus synthetischen und aus Erdölen gewonnenen Kohlenwasserstoffen wurde bisher technisch im allgemeinen unter Anwendung von Maßnahmen durchgeführt, die eine Zerstörung dieser Verbindungen, insbesondere der Alkohole, herbeiführte. Eine Abtrennung der den größten Teil der sauerstoffhaltigen Verbindungen ausmachenden Alkohole durch Destillation kommt technisch nicht in Frage, da die Siedepunkte der Alkohole und Kohlenwasserstoffe in den meisten Fällen so nahe beieinander liegen, daß eine hinreichende Abtrennung nur unter Anwendung ganz besonderer Maßnahmen gelingt. Andere Verfahren, die auf eine Gewinnung der sauerstoffhaltigen Verbindungen abzielten, haben praktisch keinerlei Bedeutung gewonnen. Die Entfernung der sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Kohlenwasserstoffgemischen erfolgte deswegen bisher vorwiegend durch Erhitzen mit katalytisch wirkenden Substanzen, z.B. Aluminiumoxyd oder Silicagel, die eine dehydratisierende Wirkung besitzen. Bei diesem Prozeß, der meistens oberhalb 250°, vorwiegend 350°, durchgeführt wird, tritt eine Zerstörung fast sämtlicher sauerstoffhaltigen Verbindungen ein. Somit läßt sich zwar auf diese Weise ein für verschiedene Veredlungsverfahren geeignetes Produkt herstellen; als wesentlicher Nachteil dieser Maßnahme muß aber bezeichnet werden, daß es nicht gelingt, die wertvollen sauerstoffhaltigen Verbindungen, vornehmlich die Alkohole, als solche oder in

leicht regenerierbarer Form herauszunehmen.

Es wurde nun gefunden, daß es auf einfache Weise gelingt, synthetische und aus Erdölen erhaltene Kohlenwasserstoffgemische von ihren sauerstoffhaltigen Verbindungen dadurch zu befreien, daß man sie über Schichten von grobflächenigen, vorwiegend Kieselsäure und/oder Aluminiumoxyd enthaltenden aktivierten Stoffen bei normalem, Ueber- oder Unterdruck leitet. Die Ueberleitung erfolgt bei Raumtemperatur oder von dieser nicht wesentlich verschiedenen Temperaturen. Zweckmäßig arbeitet man bei Temperaturen zwischen rund 0 und 40°. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen, die vornehmlich aus Alkoholen, ^{ferner} Säuren, Estern, Aldehyden und Ketonen bestehen, werden hierbei mit einem gewissen Anteil der Kohlenwasserstoffe in der zur chromatografischen Trennung benutzten Schicht zurückgehalten, während die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe praktisch sauerstofffrei abfließt. Das in der Schicht zurückgehaltene Kohlenwasserstoff-Alkohol-Gemisch kann durch einfache Verdrängung mit Wasser entfernt werden. Die Herausnahme der adsorbierten Verbindungen kann aber auch durch Auskochen oder mittels Extraktion erfolgen, worauf die Schicht für neue Benutzung wieder verwendbar ist. Eine nach häufiger Benutzung auftretende Ablagerung von Polymerisaten bzw. Harzen kann durch Behandlung mit entsprechenden Lösungsmitteln, z.B. Aceton oder Chloroform, wieder beseitigt werden; gegebenenfalls kommt eine Wiederbelebung mit verdünnter oder konzentrierter Säure in bekannter Weise in Frage.

Als Adsorptionsmittel eignen sich Talkum, Kaolin, Tonsil, Aluminiumoxyd, besonders in einer Form, die aus Alkali-aluminat, wie NaAlO_2 , gefällt, bis auf einen geringen Alkali-gehalt ausgewaschen und bei rund 700° kalziniert ist, sowie das nach Brockmann standardisierte Produkt, Floridin und andere grobflächenige Kieselsäure und/oder Aluminiumoxyd enthaltende aktivierte Stoffe. Als besonders geeignet hat sich Silicagel erwiesen, mit dessen Anwendung eine praktisch vollständige Abtrennung der sauerstoffhaltigen Verbindungen erreicht wird.

Die Erfindung zeichnet sich durch die besondere Einfachheit ihrer Durchführung aus. Sie eignet sich vor allem zur Herausnahme von Alkoholen aus Kohlenwasserstoffgemischen, die z.B. durch katalytische Kohlenoxydhydrierung erhalten sind und deren

sauerstoffhaltige Verbindungen zum weit überwiegenden Teil aus technisch wertvollen Alkoholen bestehen. Gleichzeitig wird durch die Herausnahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen eine Anreicherung der in den Kohlenwasserstoffen enthaltenen Olefine bewirkt, da die sauerstoffhaltigen Verbindungen praktisch nur aus gesättigten Verbindungen bestehen, so daß die behandelten Kohlenwasserstoffe besonders brauchbar für Weiterverarbeitungen werden, in denen Olefine eine besondere Rolle spielen. Die Erfindung ist zudem wertvoll als raffinierende Vorbehandlung vorwiegend für synthetische Kohlenwasserstoffe, die einer weiteren Aufarbeitung unterworfen werden sollen.

Ausführungsbeispiel 1

75 ccm eines Kreislaufbenzins vom Siedebereich 236 bis 250°, entsprechend der Siedelage eines C₁₄-C₁₅-Kohlenwasserstoffgemisches, mit einem Gehalt an Alkoholen von 10 % und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen von 0,7 % wurden bei Raumtemperatur (20°) über 32 g einer großoberflächigen Kieselsäure geführt, die zuvor bei 150° 30 Minuten getrocknet worden war. Die Adsorptionssäule hatte eine Höhe von 20 cm. Der Druck betrug 500 mm abs., die Adsorptionsdauer 30 Minuten.

Das ablaufende Benzin, das in einer Menge von 50 ccm anfiel, besaß eine OH-Zahl von 2,5, d.h. einen Gehalt von Alkoholen von 0,7 %, während die übrigen sauerstoffhaltigen Verbindungen nur noch spurenweise anwesend waren. Die Jodzahl war gegenüber der Jodzahl des Einsatzproduktes (40,4) auf 52,5 gestiegen. Das angereicherte Alkoholbenzingemisch wurde mit 50 ccm Wasser aus der Kieselsäure verdrängt. Nach der Trennung vom Wasser zeigt das Produkt eine Anreicherung an Alkoholen auf etwa 25 %. Ferner waren in diesem Produkt die übrigen sauerstoffhaltigen Verbindungen angereichert vorhanden.

Die nach häufiger Benutzung der Kieselsäure auftretende Ablagerung von Harzen kann durch eine Aceton- und Chloroformbehandlung bzw. eine Säureaktivierung wieder entfernt werden, worauf die Kieselsäure von neuem verwendbar ist.

Ausführungsbeispiel 2

75 ccm eines Kohlenwasserstoffgemisches aus der Kohlenoxydhydrierung über Eisenkontakte, das einen Alkoholgehalt von 15 % aufwies, wurde unter einem Druck von 500 mm abs. bei Raumtemperatur über 30 g einer in der Kugelmühle gemahlene aktivierten Kieselsäure, die unter dem Namen Silicagel im Handel ist, geführt. Die Höhe der Adsorptionssäule betrug 15 cm. Der Alkoholgehalt des in einer Menge von 21 ccm ablaufenden Filtrates war auf 2 % herabgesetzt. Durch Verdrängung mit 50 ccm Wasser fielen 37 ccm eines Produktes an, dessen Alkoholgehalt 13 % betrug. Eine anschließende Kaltextraktion mit Aceton ergab nach Abdampfen des Extraktionsmittels noch 17 ccm Rückstand, dessen Alkoholgehalt 35 % betrug. Somit enthielt das letzte Produkt über 50 % der ursprünglich vorhandenen Alkohole.

Das durch Verdrängung mit Wasser erhaltene Produkt mit 13 % Alkoholen wurde im Kreislauf von neuem zur Adsorption eingesetzt, während das 35 % Alkohole aufweisende Produkt, zweckmäßig nach Verdünnung mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, gleichfalls nach dem Verfahren unter weiterer Anreicherung an Alkoholen Verwendung finden kann.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herausnahme sauerstoffhaltiger Verbindungen aus synthetischen und natürlichen Kohlenwasserstoffgemischen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Kohlenwasserstoffe über Schichten von großerflächigen Kieselsäure und /oder Aluminiumoxyd enthaltenden aktivierten Stoffen bei normalem, Ueber- oder Unterdruck und Raumtemperatur bzw. von Raumtemperatur nicht wesentlich verschiedenen Temperaturen leitet.
- 2.) Verfahren 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 das Adsorptionsmittel vor seiner Verwendung einer kurzzeitigen Trocknung bei Temperaturen oberhalb 100°, zweckmäßig oberhalb 150°, unterworfen wird.
- 3.) Verfahren 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 die Desorption des adsorbierten Anteils durch Verdrängung mit Wasser bewirkt wird, worauf gegebenenfalls eine Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Aceton, Aether, Alkohol, Essigester, Paraffin, Furfurol usw. erfolgt und das Adsorptionsmittel nach seiner Erschöpfung durch eine Säureaktivierung wiederbelebt wird.