

Pat.-Abt. Ham/Am
R 552

100209

Verfahren zur wasserabspaltenden Behandlung
von Alkoholen

215

Aus Alkoholen kann man in an sich bekannter Weise mit Hilfe von Zinkchlorid Wasser abspalten, um auf diesem Wege die entsprechenden Olefinkohlenwasserstoffe zu erhalten. Hierbei muss das verwendete Zinkchlorid jedoch nach kurzer Zeit aufgearbeitet werden, da es bei der Umsetzung Wasser aufnimmt und sich zu reaktionsunfähigen Massen zusammenballt.

Es wurde gefunden, dass dieser Nachteil nicht auftritt, wenn man das Zinkchlorid vorher in einer ausreichenden Menge des zur Umsetzung kommenden Alkohols oder Alkoholgemisches löst. Eine derartige Zinkchlorid-Alkohollösung entsteht leicht, wenn $ZnCl_2$ in wasserfreiem Zustande bei mässiger Wärme auf entsprechende Alkohole zur Einwirkung kommt. Je nach ihrem $ZnCl_2$ -Gehalt erhält man mehr oder weniger dickflüssige Lösungen, die leicht vollkommen klar und frei von mechanischen Verunreinigungen erhalten werden können.

Mit derartigen alkoholischen Zinkchlorid-Lösungen lässt sich aus dem gleichen oder einem anderen Alkohol bei ausreichender Erhitzung, z.B. bei $150-250^{\circ}C$, fortlaufend Wasser abspalten. Hierbei werden die entstehenden Olefinkohlenwasserstoffe, sowie das abgespaltene Wasser zweckmässig über einen Fraktionieraufsatz fortlaufend abdestilliert. Gleichzeitig setzt man der alkoholischen Zinkchlorid-Lösung fortlaufend soviel Alkohol neu hinzu, als zur Bildung der abdestillierenden Olefine verbraucht wird. Auf diese Weise bleibt der Zustand und die Wirkungsmöglichkeit der alkoholischen Lösung lange Zeit hindurch unverändert, sodass man mit geringem Zinkchlorideinsatz in fortlaufendem Betriebe sehr grosse Alkoholmengen zu Olefinen dehydratisieren kann.

Wenn mit Hilfe des neuen Verfahrens Wasser aus Alkoholen abgespalten werden soll, deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck unterhalb der Dehydratisationstemperatur

liegt, so muss man die Wasserabspaltung entweder bei erhöhtem Druck vornehmen oder aber der alkoholischen Zinkchloridlösung grössere Mengen an geeigneten Kohlenwasserstoffen zusetzen, welche so hoch siedend sind, dass die zur Wasserabspaltung erforderliche Umsetzungstemperatur auch unter atmosphärischem Druck erreicht werden kann. Für eine derartige Zumischung sind besonders gut höhersiedende aliphatische Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe geeignet. Ihre Zumischung hat den weiteren Vorteil, dass die zur Anwendung kommende Zinkchloridkonzentration stark herabgesetzt wird, weil diese Kohlenwasserstoffe ein gewisses Lösungsvermögen für Zinkchlorid besitzen. Unter diesen Umständen lassen sich störende Nebenreaktionen, wie z.B. unerwünschte Olefin-Polymerisationen und Schlammabscheidungen vermeiden.

Mit Hilfe des neuen Verfahrens können auch Gemische aus Alkoholen und leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen verarbeitet werden, wie sie beispielsweise in sauerstoffhaltigen Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung vorliegen. Als Endprodukt erhält man Kohlenwasserstoffgemische mit erhöhtem Olefingehalt.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele geben eine Übersicht über die infrage kommenden Umsetzungsbedingungen.

Ausführungsbeispiel 1:

Man löste 80 gr wasserfreies Zinkchlorid in 250 ccm C_{10} -Alkohol (Decylalkohol) und benutzte diese Lösung als Dehydrationsmittel für weitere Mengen des gleichen Alkohols. Die alkoholische Zinkchloridlösung wurde zu diesem Zweck in einen mit Fraktionieraufsatz und Tropftrichter versehenen 1000 ccm-Kolben eingebracht und ausreichend erhitzt. Der Fraktionieraufsatz hatte einen Durchmesser von 40 mm und eine Höhe von 600 mm. Durch den Tropftrichter wurden stündlich 200 ccm Decylalkohol eingeführt. Die Reaktionstemperatur stellte sich auf $160^{\circ}C$ ein. Die Reaktion ging bereits in der Dampfphase unter Abdestillierung von Olefinen und Wasserdampf vor sich, ohne dass der Siedepunkt des Decylalkohols ($231^{\circ}C$) erreicht wurde.

Die Umsetzung konnte lange Zeit ohne Unterbrechung mit gleichbleibender Ausbeute fortgesetzt werden. In der gekühlten Vorlage schied sich ein Gemisch aus Olefinkohlenwasserstoffen und Wasser ab.

Ausführungsbeispiel 2:

In einem geschlossenen Autoklaven wurden 2 500 ccm einer zwischen 80-360°C siedenden Kohlenwasserstofffraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit einer Lösung von 25 gr wasserfreiem Zinkchlorid in 100 ccm 80 %-igem Amylalkohol vermischt und 6 Stunden lang auf 300°C erhitzt. Das Ausgangsmaterial, das vor der Behandlung die OH-Zahl 17 aufwies, besaß nach Beendigung der Reaktion die OH-Zahl 0 und war vollkommen alkoholfrei. Die Siedekennziffer hatte sich nicht verändert.

Ausführungsbeispiel 3:

Eine Mischung von 1000 ccm Cetan (C₁₆-Kohlenwasserstoffe) und 500 ccm C₇-Alkoholen (Heptylalkohol), wurde mit 50 gr wasserfreiem Zinkchlorid versetzt und die entstandene Lösung als Dehydratisationsmittel benutzt. Sie wurde in einen etwa 3 Liter fassenden Destillierapparat eingefüllt, der einen Fraktionieraufsatz von 40 mm Durchmesser und 800 mm Höhe besaß. Die Wärmezufuhr erfolgte durch ein auf 260°C erhitztes Heizbad. Unter diesen Bedingungen stellte sich am Kolonnenkopf eine Temperatur von 88°C ein. Durch einen Tropftrichter wurden stündlich 160 ccm Heptylalkohol (Sp.: 132-176°C) zugegeben. Es destillierte ein Gemisch aus Olefinkohlenwasserstoffen und Wasserdampf ab. Das in der Vorlage kondensierte und von Wasser abgetrennte Kohlenwasserstoffgemisch besaß eine Siedekennziffer von 93. Es enthielt 94 % Olefine und 6 % nicht umgesetzten Heptylalkohol.

Anstelle von Zinkchlorid können für die Verfahrensgehäuse Arbeitsweise auch Zinkbromid oder Zinkjodid verwendet werden.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur wasserabspaltenden Behandlung von Alkoholen mit Zinkchlorid oder ähnlich wirkenden Zinkhalogeniden, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man die wasserabspaltend wirkenden Zinkhalogenide vorher in Alkoholen, Kohlenwasserstoffen oder in die letzteren enthaltenden Gemischen auflöst. *Roc/Fri*

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 man die gebildeten Olefine und das abgespaltene Wasser aus der alkoholischen Zinkhalogenid-Lösung fortlaufend abdestilliert, während der umzusetzende Alkohol gleichzeitig in entsprechender Menge zufließt. *Roc*

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 man die als Wasser abspaltendes Mittel benutzte alkoholische Zinkhalogenid-Lösung mit höher siedenden Kohlenwasserstoffen verdünnt. *Fri*

4.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1-3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man bei erhöhtem Druck arbeitet. *Roc*

5.) A n w e n d u n g des Verfahrens nach Anspruch 1-4 auf die Dehydratisierung von alkoholhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere solchen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung. *Roc/Fri*