

Handwritten: Nachbetr.

Handwritten: 1941

Herrn Dr. K a l k .

Handwritten: 233
1290

Betr.: Wasserabspaltung.

Nachstehend beschreiben wir eine neue Arbeitsweise zur Abspaltung von Wasser aus höheren Alkoholen zwecks Erlangung von Patentschutz.

Es ist bereits bekannt, aus Alkoholen dadurch Wasser abzuspalten, daß man dieselben mit Zinkchlorid behandelt, wobei Olefin-Kohlenwasserstoffe entstehen (s. z.B. Karrer und Sabatier [Anlagen]). Versucht man auf diese Weise größere Mengen Alkohole zu entwässern, so muß man stets entsprechende Mengen des Zinkchlorids regenerieren, da die Masse beim Gebrauch durch Wasseraufnahme feucht wird und sich dann zu inaktiven Klumpen zusammenballt.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Schwierigkeit umgehen kann, dadurch daß man zunächst eine Lösung von Zinkchlorid in dem betreffenden Alkohol herstellt, indem man Zinkchlorid und Alkohol bei mäßiger Wärme aufeinander einwirken läßt. Eine derartige Lösung von Zinkchlorid in höheren Alkoholen stellt eine je nach dem Gehalt sirupöse oder schwach viskose Flüssigkeit dar, welche in Übrigen aber vollkommen klar und frei von allen mechanischen Verunreinigungen ist. Diese alkoholische Lösung des Zinkchlorids vermag nun aus dem gleichen oder einem anderen zugesetzten Alkohol beim Erhitzen auf genügend hohe Temperatur z.B. 150 - 250° C laufend Wasser abzuspalten.

Besonders vorteilhaft kann man die Wasserabspaltung mit derartigen alkoholischen Zinkchlorid-Lösungen in der Weise auslösen, daß man die entstehenden Olefin-Kohlenwasserstoffe sowie das gebildete Wasser über Fraktionieraufsatz laufend abdestilliert, während man gleichzeitig der alkoholischen Zinkchlorid-Lösung so viel Alkohol neu zufließen läßt als durch die Destillation entfernt wird. Auf diese Weise bleibt der Zustand der alkoholischen Lösung lange Zeit hindurch unverändert, und man kann mit wenig Zinkchlorid kontinuierlich relativ große Mengen Alkohole versetzen. Will man nach dem beschriebenen Verfahren aus solchen Alkoholen Wasser abspalten, deren

192-1251

Siedepunkte bei gewöhnlichem Druck zu niedrig liegen, sodaß man die nötige Reaktionstemperatur nicht erreichen würde, so kann man entweder so verfahren, daß man die Wasserabspaltung bei erhöhtem Druck vornimmt, wobei man mittels der Drushöhe die Siedelage in bekannter Weise einstellen kann.

In diesem Falle kann man auch Gemische von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen verarbeiten, beispielsweise alkoholische Primärprodukte aus der Kohlenoxyd-Hydrierung, welche man von ihrem Alkohol-Gehalt befreien will.

Oder aber man kann, wie wir gefunden haben, auch so verfahren, daß man der alkoholischen Zinkchlorid-Lösung mehr oder weniger größere Mengen solcher Kohlenwasserstoffe zugebt, welche genügend hoch sieden, damit die zur Wasserabspaltung benötigte Temperatur auch bei gewöhnlichem Druck erreicht werden kann. Hierzu eignen sich besonders die höher siedenden, aliphatisch gesättigten Kohlenwasserstoffe. Derartige Mischungen von höheren Kohlenwasserstoffen mit alkoholischen Zinkchlorid-Lösungen haben weiterhin den Vorteil, daß die Konzentration bzw. die angewendete Menge des Zinkchlorids stark herabgesetzt werden kann, wodurch störende Nebenreaktionen beeinträchtigt werden, wie z.B. Schlammabscheidung, Polymerisation der gebildeten Olefine usw.

Das Verfahren sei anhand von 3 Beispielen näher erläutert:

1.) Nur $ZnCl_2$ und Alkohol kontinuierlich.

80 g Zinkchlorid werden in 250 cm³ Desylalkohol gelöst, die Lösung in einen Kolben mit Fraktionieraufsatz und Tropftrichter gegeben und zum Sieden erhitzt. Der Siedepunkt des Desylalkohols (231°) wird nicht erreicht, da vorher (etwa bei 160°) in der Dampfphase) die Zerlegung des Alkohols in Olefin und Wasser beginnt. Nun kann mit dem Tropfenweisen Zusatz von weiterem Alkohol begonnen werden. Es wurden auf diese Weise 2 l Desylalkohol ohne ~~UNTERBROCHEN~~ Unterbrechung abgebaut. Hinter dem Kühler wird ein Gemisch von Olefin und Wasser abgenommen.

2.) wie vor, jedoch unter Druck.

2.5 l Produkt aus der Kohlenoxyd-Hydrierung werden mit 25 g Zinkchlorid in einem Autoklaven bei geschlossenem Gefäß 6 Stunden lang auf 300° gehalten. Das Produkt, das vorher die OH-Zahl

1931

1252

17 hatte, war nunmehr alkoholfrei, wie sich durch die OK-Zahl 0 anzeigte, während sich die Siedekennziffer nicht veränderte.

3.) Alkoholische $ZnCl_2$ -Lösung + Cetan.

500 cm³ Heptylalkohol werden mit 1 000 cm³ Cetan vermischt und 50 g Zinkchlorid zugegeben. Es wurde ein hoher Fraktionieraufsatz angeschlossen und der Kolben in ein Heisbad gestellt. Die optimale Heisbadtemperatur betrug 260°, dann stellte sich am Kolonnenkopf eine Temperatur von 88° C ein (Hepten + Wasser). Es wurden 3330 cm³ Heptylalkohol abgebaut. Das erhaltene Produkt hatte eine SKZ von 93°, es enthielt 6% Heptylalkohol (abhängig vom Bau der Kolonne).

Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur Wasserabspaltung aus Alkoholen oder alkoholhaltigen Kohlenwasserstoff-Gemischen mittels Zinkchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserabspaltendes Mittel alkoholische Lösung von Zinkchlorid verwendet.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wasserabspaltung bei erhöhtem Druck vornimmt.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man durch fraktionierte Destillation laufend die gebildeten Olefine und das entstehende Wasser aus der alkoholischen Zinkchlorid-Lösung abdestilliert, während ^{gleichzeitig} gleichseitig ebensoviel frische Alkohole der alkoholischen Lösung neu zuführt.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische von alkoholischen Zinkchlorid-Lösungen mit höher siedenden Kohlenwasserstoffen anwendet.

Erfinder-Ansprüche werden gestellt:

- Anspruch 1 Roelen - Fritzsche, zu gleichen Teilen.
Anspruch 2 Roelen
Anspruch 3 Roelen
Anspruch 4 Fritzsche.

Anlagen.