

Fuhrchemie A.G.

29. Juni 1943.

Pat. Anst. Pö/Roe/Bü/Fu
R 573

Verfahren zum Entalkoholisieren von Kohlenwasserstoff-Alkohol- Gemischen.

Bei der synthetischen Erzeugung von Kohlenwasserstoffen fallen häufig Gemische von Kohlenwasserstoffen mit einem gewissen Gehalt an Alkoholen an, der bei der technischen Verwendung der Kohlenwasserstoffe störend wirkt. Man war daher darauf angewiesen, die in den Kohlenwasserstoffen enthaltenden Alkohole möglichst vollständig aus ihnen herauszunehmen. Hierfür wurden bisher vornehmlich Säuren oder sauerreagierende Salzlösungen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Zinkchloridlösungen verwendet. Mit diesen Mitteln wurden im allgemeinen gute Ergebnisse erhalten. Ihrer Verwendung haftet jedoch der Nachteil an, dass die Entalkoholisierung der Kohlenwasserstoffe mit einem grossen ständigen Verbrauch an teuren Reagenzien verbunden ist. Ausserdem verlangt ihre Anwendung in der Grosstechnik säurebeständige Apparaturbaustoffe, wodurch eine weitere Belastung für die technische Durchführung gegeben ist. Des weiteren ist mit diesen Verfahren eine Gewinnung der Alkohole nicht möglich, da diese durch die Agenzien verändert werden.

Es wurde nun erkannt, dass die Entalkoholisierung von Kohlenwasserstoffen unter Vermeidung der erwähnten Nachteile gelingt, wenn sie an Stelle der erwähnten sauren Reagenzien mit Hilfe von Lösungen von oberflächenaktiven Stoffen bei normalen oder bis zu rund 100° erhöhten Temperaturen durchgeführt wird. Als geeignet haben sich vor allem wässrige oder wässrigalkoholische Lösungen von fettsauren und sulfonsauren Salzen erwiesen. Die Konzentration dieser Lösungen wird zwischen 5 und 25% vornehmlich um 10%, bezogen auf die verseiften Säuren, gehalten. Es empfiehlt sich, in den zur

Alkoholherausnahme verwandten Lösungen mit p_H von 7,0 bis 9,5 aufrecht zu erhalten. Zweckmässig wird die zur Entalkoholisierung angewandte Menge Seifenlösung so bemessen, dass die anwesende Menge Säure-Mole der aufzunehmenden Menge Alkohol-Mole gleichkommt oder sie übersteigt. Besondere Vorteile sind dadurch gegeben, dass das erfindungsgemässe Verfahren in einfacher Weise eine Durchführung unter Kreislaufführung der Lösung der oberflächenaktiven Stoffe gestattet. Die Rückführung erfolgt in diesem Falle nach Herausnahme der Alkohole mit nicht wasserlöslichen Lösungsmitteln.

Das erfindungsgemässe Verfahren stellt gegenüber den bisherigen Methoden zur Entalkoholisierung von Kohlenwasserstoffen einen wesentlichen Fortschritt dar, weil beliebige Mengen alkoholhaltiger Kohlenwasserstoffe mit einer bestimmten, nach der jeweiligen Regenerierung unbeschränkt wieder verwendungsbereiten Menge von Lösungen oberflächenaktiver Stoffe von ihrem Alkoholgehalt befreit werden können. Infolge des Arbeitens mit Lösungen bis zu einem p_H -Bereich von 7,0 bis 9,5 besteht die Möglichkeit der Verwendung einfacher Apparaturbaustoffe, da die verwandten Lösungen eine korrodierende Wirkung auf die mit ihnen in Berührung kommenden Gefässeile nicht ausüben. Ein besonderer Vorteil ist aber dadurch gegeben, dass keine Vernichtung der in den Ausgangsgemischen vorliegenden Alkohole stattfindet. Die erfindungsgemässe Massnahme ist so schonend, dass selbst empfindliche höhere Alkohole nicht verändert werden, so dass durch Anwendung des Verfahrens eine wertvolle Quelle namhafter Mengen von sonst nur schwer zugänglichen Alkoholen gegeben ist.

Die Ausführung des Verfahrens wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

1000 cm³ eines synthetischen Kohlenwasserstofföles mit der Dichte $D_{20} = 0,779$, dem Siedebereich 180 - 290°C und einer OH-Zahl von 40

wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur (ca. 20°C) mit 2000 cm³ einer Seifenlösung, Dichte 0,984, enthaltend 10 Gew.-% Fettsäure mit einer Verseifungszahl von 260, einem p_H-Wert von 9,1, sowie einem Gehalt an Äthylalkohol von 10 Vol.-%, verrührt. Nach dem Stillsetzen des Rührers erhielt man 2 Schichten, die getrennt wurden. Die obere Ölschicht bestand aus 910 cm³ Neutralöl mit folgenden Kenndaten:

$$D_{20} = 0,776$$

$$\text{OHZ} = 1$$

Aus der unteren wässrigen Schicht erhielt man durch Ansäuern 245 g Fettsäure mit einer Dichte

$$D_{20} = 0,971$$

$$\text{VZ} = 199$$

$$\text{OHZ} = 125$$

Die im Einsatzöl vorhandenen Alkohole waren somit zu ca. 97,5% von der Seifenlösung adsorbiert worden.

Ausführungsbeispiel 2

500 cm³ des gleichen Öles wie in Beispiel 1 wurden mit 1000 cm³ einer Lösung von 200 g 45%-igem Sulfonat 2 Stunden lang bei Raumtemperatur verrührt. Man erhielt eine Emulsion, die sich auf Zusatz von ca. 150 cm³ Äthylalkohol in 2 Schichten trennte. Die obere ölige Schicht ergab nach dreimaligem Waschen mit 10%-igem Äthylalkohol und nachträglicher Wasserwäsche 450 cm

$$D_{20} = 0,776, \text{OHZ} = 1.$$

Die Alkohole werden somit unter Anwendung von Lösungen sulfonsaurer Salze unter Erzielung der gleichen Wirkung wie bei Benutzung fettsaurer Salze herausgenommen.

Ausführungsbeispiel 3

50 cm³ Dieselöl von der OH-Zahl 20 und der Dichte $D_{20} = 0,769$ werden in der Stunde mit 150 cm³ im Kreislauf geführter Seifenlösung im

Emulgator E 1 emulgiert und im Absatzgefäß T 1 getrennt. Aus diesem läuft das Öl als oberste Schicht in den Emulgator E 2, wo es wiederum mit 150 cm³ Seifenlösung emulgiert wird. Anschliessend findet im Absatzgefäß T 2 die Trennung von Seifenlösung und Kohlenwasserstoffen statt. Die aus T 2 ablaufende Seifenlösung wird in den Emulgator E 1 gegeben, während die aus T 1 ablaufende Seifenlösung nacheinander in die Extraktoren P 1 und P 2 gelangt. In diesen werden mittels wasser-unlöslicher Lösungsmittel, z.B. Benzol oder Benzol, die in der Seifenlösung angereicherten Alkohole und das in ihnen gelöste Neutralöl herausgewaschen. Die aus P 2 ablaufende Seifenlösung wird in den Emulgator E 2 gegeben. Das behandelte Dieselöl hat eine Dichte von 0,766. Die Alkoholentfernung erfolgt zu 97%.

Patentansprüche.

1. Verfahren zum Entalkoholisieren von Kohlenwasserstoff-Alkohol-Gemischen, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch einer Extraktion mit Lösungen oberflächenaktiver Stoffe, insbesondere von fettsauren oder Sulfonsäuren Salzen, bei normalen oder bis zu etwa 100° erhöhten Temperaturen unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Entalkoholisierung wässrige oder wässrigalkoholische Lösungen benutzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Entalkoholisierung angewandte Menge Seifenlösung so bemessen wird, dass die anwesende Menge Säure-Mole der aufzunehmenden Menge Alkohol-Mole gleichkommt oder sie übersteigt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung des oberflächenaktiven Stoffes nach der Extraktion mit nicht wasserlöslichen Lösungsmitteln im Kreislauf geführt wird.