Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 — RGBl. II S. 150

AUSGEGEBEN AM
12. JULI 1954

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

3572

№ 765 515

KLASSE 12 o GRUPPE 5 02

St 63627 IV d / 12 o

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. Walter Grimme, Moers und Dr. Günter Campen, Moers

sind als Erfinder genannt worden

Steinkohlenbergwerk »Rheinpreußen«, Homberg/Niederrh.

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus höhermolekularen Olefinen, die mit gesättigten Kohlenwasserstoffen verdünnt sind

Patentiert im Deutschen Reich vom 19. November 1943 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet (Ges. v. 15. 7. 51)

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Februar 1945

Es ist bekannt, daß außer den niedrigmolekularen Olefinen, wie Propylen oder Butylen, auch Olefinkohlenwasserstoffe höherer Kettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen an aufwärts aus Kohlenwasserstoffgemischen mit mehrbasischen starken Mineralsäuren, wie Schwefel- oder Phosphorsäure, absorbiert und die dabei entstandenen Säureester zu Alkoholen verseift werden können. Um bei diesen Olefinen höherer Kettenlänge eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erlangen, ist es erforderlich, Schwefelsäure von hoher Konzentration zu verwenden. So ist es z. B. bekannt, die Absorption der Olefine mit einer wenigstens 95%igen Schwefelsäure vorzunehmen. Die Anwendung derartig starker Säuren hat jedoch den Nachteil, daß gewisse Anteile der Olefine zu benzin- und ölartigen Kohlenwasserstoffen polymerisiert werden, was naturgemäß eine Verringerung der Alkoholausbeute zur Folge hat. Es ist bereits bekannt, zur Vermeidung solcher Polymerisationsreaktionen die Absorption der Olefine mittels stärker, etwa 90 bis 100%iger

Schwefelsäure unter guter Kühlung rasch durchzuführen. Die Kühlung soll z. B. mit Eis erfolgen bzw. sollen Temperaturen unterhalb — 10° angewandt werden.

Es ist ferner bekannt, nach der Absorption reiner Olefine, wie z. B. des 1,2-Dodecens, oder olefinreicher Kohlenwasserstoffgemische, wie z. B. einer Spaltdestillatfraktion mit einem Gehalt von 85 % an Olefinen mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, das Absorptionsgemisch zur Vermeidung von Polymerisationen unmittelbar nach beendigter Absorption durch Zugabe von Eis oder Eiswasser zu verdünnen. Bei diesem bekannten Verfahren wird jedoch nur bis auf eine Schwefelsäurekonzentration von 50 bis 70 % verdünnt.

Es ist auch bekannt, bei der Verarbeitung paraffinreicher Olefingemische die ungelöst gebliebenen gesättigten Kohlenwasserstoffe vor dem Verdünnen des Esters abzutrennen. Da jedoch bei der Absorption eine starke Emulsionsbildung eintritt, erfordert diese Abtrennung beträchtliche Zeit, wodurch die Polymerisation des Esters und damit die Alkoholverluste einen großen Umfang erreichen.

Es ist ferner bekannt, bei der Verarbeitung paraffinreicher Olefingemische nach der Absorption der Olefine mittels starker, vornehmlich 80 bis 100%iger Schwefelsäure das Reaktionsgemisch unmittelbar mit Wasser bis auf eine Schwefelsäurekonzentration von etwa 25 % zu verdünnen und die gesättigten Kohlenwasserstoffe infolge Eintretens der Schichtenbildung von der Schwefelsäure-Alkylester-Lösung abzutrennen. Bei der Aufarbeitung niedrigmolekularer Olefine treten bei diesem Verfahren dadurch Verluste an Alkoholen auf, daß bei dem Verdünnen des Schwefelsäure-Alkylester-Gemisches bereits Hydrolyse eintritt und die dabei entstehenden Alkohole zum mindesten teilweise in die aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehende Schicht hineingehen. Nach diesen bei der Verarbeitung von niedrigmolekularen Olefinen gemachten Erfahrungen hätte man erwarten sollen, daß auch bei der Verarbeitung höhermolekularer Olefine, die mit gesättigten Kohlenwasserstoffen verdünnt sind, aus den gleichen Gründen Alkoholverluste eintreten würden.

Es wurde nun gefunden, daß eine vorzeitige Hydrolyse der Alkylester vermieden wird, wenn die an sich bekannte Verdünnung des Reaktionsgemisches unmittelbar nach beendeter Absorption der Olefine ohne vorherige Abtrennung der restlichen Kohlenwasserstoffe bis auf einen Schwefelsäuregehalt von etwa 20 bis 25 % durch Zusatz von Eis oder Eiswasser erfolgt. Hierbei tritt naturgemäß Schichtenbildung ein, jedoch sind in der oberen, aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehenden Schicht überraschenderweise keine Alkohole gelöst enthalten.

Bisher ist es üblich gewesen, die von den gesättigten Kohlenwasserstoffen abgetrennte Schwefelsäure-Alkylester-Schicht unmittelbar durch Erhitzen zu verseifen. Die so erhaltenen Alkohole sind jedoch von weniger hohem Reinheitsgrad, da die Alkylester stets Kohlenwasserstoffe gelöst enthalten, die bei der Verseifung in den Alkohol gelangen. Es wurde nun weiterhin gefunden, daß die Verunreinigung der Alkohole durch Kohlenwasserstoffe dadurch vermieden werden kann, daß man das Schwefelsäure-Alkylester-Gemisch vorsichtig erwärmt, bis es trübe wird, was auf ausgeschiedene Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist, deren Löslichkeit in dem Schwefelsäure-Alkylester-Gemisch durch die Temperaturerhöhung verringert wird. Diese ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe werden in geeigneter Weise, beispielsweise durch Destillation bei normalem oder erniedrigtem Druck oder auch durch Dekantation für sich allein, abgetrennt. Erst durch weiteres Erhitzen wird dann die von Kohlenwasserstoffen befreite Alkylesterlösung verseift, wobei sich Alkohole von hohem Reinheitsgrad bilden, die durch Dekantation oder Destillation mit Wasserdampf gegebenenfalls im Vakuum von der Schwefelsäure abgetrennt und für sich gewonnen werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht nicht allein darin, daß eine vorzeitige Hydrolyse der Alkylester vermieden wird, vielmehr gestattet dieses Verfahren auch die Herstellung von Alkoholen besonders hohen Reinheitsgrades, wobei als Ausgangsstoffe keine reinen Olefine oder an Olefinen angereicherte Kohlenwasserstoffgemische angewandt werden müssen, vielmehr die bei vielen technischen Prozessen, z. B. bei der Fischer-Tropsch-Synthese oder bei Spaltverfahren anfallenden olefinärmeren Kohlenwasserstoffgemische unmittelbar verwendet werden können.

Das Verfahren kann chargenweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Im letzteren Falle wird die Absorption unter ständigem Zufluß von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffgemisch und unter ständigem Abfluß von gesättigten Kohlenwasserstoffen und esterreicher Schwefelsäure durchgeführt, die Verdünnung unter ständigem Zufluß der aus der Absorption abfließenden Reaktionsprodukte zu Eiswasser vorgenommen und endlich die Verseifung durch stufenweises Erhitzen in einer Durchflußapparatur unter Zwischenschaltung einer Abtrennung der ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe angeschlossen.

Die Erfindung sei an Hand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert: Zu 15 kg einer zwischen 12 und 150° siedenden Kohlenwasserstofffraktion der Fischer-Tropsch-Synthese mit 29 % Olefinen und einem durchschnittlichen Molgewicht von 125 werden 7,05 kg 95,5%ige Schwefelsäure unter guter Kühlung innerhalb 10 Minuten eingetragen und anschließend noch 5 Minuten gerührt, wobei eine Temperatur von — 10° nicht überschritten wird, daraufhin läßt man das gesamte Gemisch zu 27,5 kg Eiswasser laufen. Nach kurzer Absitzzeit zieht man die untere Esterschicht ab und erwärmt diese auf 80 bis 90°, wobei sich eine obere Benzinschicht absetzt. Anschließend wird der benzinfreie Ester durch Kochen am Rückflußkühler verseift, wobei 3,4 kg Rohalkohol erhalten werden, der 94 % Reinalkohol enthält.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus höhermolekularen Olefinen, die mit gesättigten Kohlenwasserstoffen verdünnt sind, durch Absorption der Olefine in Schwefelsäure hoher Konzentration unter Kühlung, Verdünnen des Reaktionsgemisches bis auf eine Schwefelsäurekonzentration von nicht mehr als etwa 20 bis 25 %, Abtrennen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und Verseifen der in der verdünnten Schwefelsäure gelösten Alkylester, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdünnung des Reaktionsgemisches durch Zugabe von Eis oder Eiswasser erfolgt und vor der Verseifung der Alkylester zunächst die im Schwefelsäure-Alkylester-Gemisch gelöst enthaltenen Kohlenwasserstoffe durch Erwärmen ausgeschieden und durch Destillation oder Dekantation entfernt werden, worauf die Verseifung der Alkylester in üblicher Weise durch weiteres Erhitzen des Schwefelsäure-Alkylester-Gemisches erfolgt.

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

Deutsche Patentschrift Nr. 722 590;
USA.-Patentschriften Nr. 1 955 416, 2 014 078.

9531 7. 54