

1. Referat: Dr. Grimme, Treibstoffwerk Rheinpreußen.

Über die Herstellung von Isopropylalkohol und
Methyl-Äthyl-Karbinol.

Die Umwandlung von Olefinkohlenwasserstoffen zu Alkoholen unter Verwendung von Schwefelsäure ist, wie Ihnen bekannt sein wird, ein großtechnischer Prozeß, der in den Vereinigten Staaten seit den ersten Jahren nach dem Weltkrieg in ständig wachsendem Umfang durchgeführt wird. In Europa war dieses Verfahren bei Aufnahme unserer Arbeiten noch nicht eingeführt, abgesehen von kleineren Versuchsanlagen, die hauptsächlich für die Umwandlung von Äthylen aus Koksgas zu Äthylalkohol bestimmt waren. Es unterscheidet sich jedoch die Verarbeitung von Äthylen zu Äthylalkohol über die Schwefelsäureester in mancher Beziehung so weitgehend von der Aufarbeitung der übrigen Olefinkohlenwasserstoffe zu den entsprechenden Alkoholen, daß in Folgendem die Äthylenverarbeitung, die im Rahmen der Fischer-Tropsch-Produkte keine Bedeutung hat, unberücksichtigt bleiben soll. Dagegen gilt das, was über die Verarbeitung von Propylen und Butylen berichtet wird, bei Berücksichtigung kleiner Varianten auch für die höheren Olefine Penten bis Hepten und erst bei den Olefinen von Okten aufwärts sind die Wege zur Gewinnung der entsprechenden Alkohole über Schwefelsäureester so unterschiedlich, daß sie nicht mehr zu vorliegendem Thema zählen. Obschon die Chemie der Auflösung von Olefinen in Säuren und die anschließende Hydrolyse der gewonnenen Ester zu Alkoholen relativ einfach erscheint, ist der Weg, um auf diese Weise zu guten Alkoholausbeuten zu gelangen, mit vielen Klippen besetzt. Diese Erfahrungen machten wir bei unseren Arbeiten, die wir im Laboratorium, teilweise gemeinsam mit der Ruhrchemie, im Frühjahr 1937 aufnahmen und die im Winter 1939/40 zur Inbetriebnahme der ersten großtechnischen Anlage in Europa auf unserem Treibstoffwerk führten. Um Ihnen die versteckten Schwierigkeiten bei der Verarbeitung der Olefine vor Augen zu führen, möchte ich Ihnen zunächst einige allgemeine Ausführungen über die Chemie der Olefin-Säure-Reaktion machen, bevor wir auf den speziellen Prozeß, wie er bei uns durchgeführt wird, kommen.

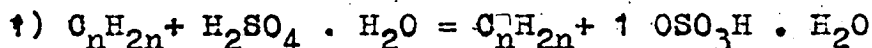
Schwefelsäure ist bis heute die einzige Säure, die zur technischen Umwandlung von Olefinen zu Alkoholen auf dem Wege über Ester benutzt wird. Andere Reagenzien von saurem Charakter sind zwar vorgeschlagen worden, sie sind aber ohne praktische Bedeutung, weil sie schlechtere Alkoholausbeuten ergeben. Wahrscheinlich erfolgt die Grundreaktion bei Anwendung aller sauren Zusatzstoffe so, daß die Olefine sich zunächst mit den Säuren zu definierten, esterartigen Verbindungen verbinden, die entweder sogleich oder in später folgenden Reaktionen unter Bildung von Alkohol hydrolysieren. Im Bestreben die konzentrierteren Schwefelsäuren bei dem Prozeß zu vermeiden, sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden für eine "direkte" oder "katalytische" Wasseranlagerung an Olefine unter Alkoholbildung. Bei den meisten dieser direkten Methoden wird verdünnte Säure oder ein saures Salz angewandt, gewöhnlich unter gleichzeitiger Dampfungabe und unter Anwendung von hohem Druck. Man kann aber annehmen, daß bei solchen Prozessen die Funktion der saueren Reagenzien anfänglich dieselbe ist wie bei den genauer bekannten Reaktionen mit konzentrierterer Säure, daß also intermediäre Esterbildung mit anschließender Hydrolyse stattfindet. Für die Alkoholausbeuten bei der Verarbeitung der Olefine mit Schwefelsäure sind drei Betriebsbedingungen von ausschlaggebender Bedeutung:

1. Die Säurekonzentration,
2. Das Säureolefinverhältnis,
3. Die Temperatur während der Olefinabsorption.

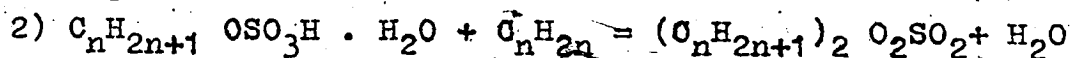
Säurekonzentration.

Die Konzentration der Schwefelsäure ist für den Verlauf der Olefinabsorption von großer Bedeutung. 100 %ige H_2SO_4 ruft bei allen Olefinen Verkohlung hervor und die Temperaturbeherrschung ist in solchen Fällen schwierig. Der Wassergehalt in weniger konzentrierten Säuren wirkt nicht nur als einfaches Verdünnungsmittel, da andere homogene Gemische von Schwefelsäure mit Verdünnungsmitteln dem Wasser unterlegen sind. Praktische Anwendung kann nach unseren Feststellungen für die Absorption der $C_3 - C_7$ -Kohlenwasserstoffe nur 75 - 85 %ige Säure finden, also solche Schwefelsäuren, in denen Monohydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ reichlich enthalten ist. Die Stabilität der Verbindung $H_2SO_4 \cdot H_2O$ wird schon

durch ihre hohe Bildungswärme angedeutet. Dieses Monohydrat bleibt auch bestehen, wenn es mit Olefinen reagiert, wobei nach der Gleichung



das Monoalkylsulfat sich ohne Austritt von Wasser bildet. Das ergibt sich aus der Zusammenstellung zahlreicher Salze, z. B. des isolierbaren Bariumsalzes, das die entsprechende Hydratwassermenge enthält. Für diese Annahme spricht ferner die Tatsache, daß bei Verwendung des reinen Monohydrats, also von 84 %iger Säure, die Reaktion mit Olefinen mit dem geringsten Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei voranschreitender Reaktion verläuft. Es findet also keine Anreicherung von Wasser in der übrigbleibenden unumgesetzten Säure statt. Werden dagegen Dialkylsulfate gebildet durch die Reaktion eines Monoalkylsulfates mit weiteren Olefinen nach der Gleichung



so ist das entsprechende Dialkylsulfat wasserfrei. Daraus mag sich erklären, daß die Reaktionswärme der Reaktion 2 sehr klein ist im Gegensatz zu der Wärmeentwicklung bei der Monoalkylsulfatbildung.

Schwefelsäureolefinverhältnis

Das Verhältnis von Schwefelsäure zu Olefinen bestimmt weitgehend die Bildung von Mono- und Dialkylsulfaten nach der Gleichung 1 und 2. In gewissem Umfang verlaufen zwar beide Reaktionen nebeneinander her. Ferner erfolgt bei höheren Temperaturen eine Umwandlung von Mono- in Dialkylsulfat unter Abspaltung von Schwefelsäure. Wenn man nur die möglichst gute Ausnutzung der angewandten Schwefelsäure zu beachten brauchte, so wäre die weitgehende Bildung von Dialkylsulfat anzustreben, doch sind damit eine Reihe von Nachteilen bei der anschließenden Weiterverarbeitung der Ester verbunden. Die höheren Dialkylsulfate wie Butylsulfat, Amylsulfat usw. sind merklich löslich in flüssigen Kohlenwasserstoffen, sodaß bei Bildung von Dialkylsulfaten ein Teil derselben in die restlichen Kohlenwasserstoffe übergehen. Aus dem gleichen Grunde enthalten Benzine, die mit Schwefelsäure raffiniert sind, primär

stets Dialkylsulfate. Auch für die Ätherbildung spielt die Anwesenheit von Dialkylsulfaten eine große Rolle, wie wir gleich noch sehen werden.

Temperatur.

Unter dem Einfluß von Schwefelsäure ist die Polymerisation von Olefinen zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen von doppelter oder dreifacher Molekülgröße möglich. Der Eintritt dieser Polymerisationsreaktionen ist von der Säurestärke und von der Temperatur abhängig. Propylen neigt verhältnismäßig wenig zu dieser Polymerisation, sodaß Temperatur und Säurestärke in weiten Grenzen bei der Adsorption gehalten werden. N.-Butylen dagegen ist wesentlich empfindlicher und Temperaturen über 60° sind bei der Adsorption unbedingt zu vermeiden. Noch empfindlicher ist Isobutylen, daß nur bei besonderen Vorsichtsmaßnahmen und bei Säurestärken von nicht mehr als 65 % in die Schwefelsäureester des tertiären Butylalkohols übergeführt werden kann, anderenfalls sich fast ausschließlich Polymerisate bilden. Amylen erfordert Temperaturen von weniger als 40° , falls die Polymerisation vermieden werden soll und bei den meisten höheren Olefinen fallen die zulässigen Adsorptionstemperaturen weiterhin stetig ab, sodaß die höheren Olefine von C_8 ab nur noch bei Temperaturen von 0° und tiefer mit Schwefelsäure behandelt werden können ohne vorwiegende Polymerisation. In einer Mischung verschiedener Olefine kann durch die Polymerisation des einen Olefins ein anderes mit polymerisiert werden, was für sich allein noch nicht polymerisieren würde. Auch aus dem bereits gebildeten Äthylschwefelsäureester kann nachträglich durch längeres Lagern oder durch Erhitzung das aufgenommene Olefin in polymerisiertem Zustand wieder abgespalten werden.

Diese Polymerisationsreaktionen beeinflussen stark die Alkoholausbeute und gerade wegen dieser unerwünschten Nebenreaktion sind die Betriebsbedingungen im Interesse einer guten Alkoholausbeute sehr genau abzustimmen.

Die übrigen Reaktionsmöglichkeiten bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Olefine, bei denen gesättigte Kohlenwasserstoffe, ferner unversehbare Schwefelverbindungen wie Carbylsulfate, Sulfone usw. entstehen, möchte ich nur erwähnen.

Verseifung der Ester.

Die vorstehend beschriebenen Umsetzungen finden bei der Absorption der Kohlenwasserstoffe in Säure statt. Bei dem anschließenden Verfahrensschritt der Hydrolyse der Schwefelsäureester sind weitere die Alkoholsausbeute beeinflussende Nebenreaktionen zu beachten.

Mono- und Dialkylsulfate sind ziemlich beständig in Gegenwart von Wasser bei normaler Temperatur. Beim Erhitzen mit Wasser werden sie leicht hydrolysiert, falls Wasserstoffionen im Überschuß vorhanden sind. Daher ist der Einfluß überschüssiger Schwefelsäure auf die Hydrolyse der Alkylsulfate sehr wichtig. Die Hydrolyse wird kompliziert durch die Möglichkeit, daß sich Äther anstelle der Alkohole bilden.

Ätherbildung.

Diese Äther entstehen durch die Umsetzung der Diakylsulfate mit Alkohol entsprechend der Gleichung 3.



Es bedarf besonderer Maßnahmen, um in einem normalen Estergemisch, in dem stets Diakylester vorhanden sind, die Ätherbildung zu unterdrücken. Umgekehrt sind wir durch die Kenntnis der Reaktionsverhältnisse bei der Ätherbildung in der Lage, direkt aus dem Ester zu hohen Ätherausbeuten zu kommen.

Olefinabspaltung.

Die Reaktion nach Gleichung 1 vermag in beiden Richtungen zu verlaufen, d. h. unter Umständen kann sich auch das unter Esterbildung aufgenommene Olefin als solches wieder abspalten. Die Zersetzung der aus Alkohol und Schwefelsäure gebildeten Ester ist ja eine altbekannte Methode zur Herstellung der Olefinkohlenwasserstoffe. Zur Vermeidung dieses für die Alkoholsynthese unerwünschten Zerfalls darf die Hydrolyse nur in verdünntem Ester vorgenommen werden. Beim Propylester wird durch Verdünnung auf 40 % Säuregehalt die Olefinabspaltung praktisch verhindert. Bei den Estern der höheren Alkohole muß die Verdünnung mit Wasser vor dem Erhitzen erheblich weiter gesteigert werden. Die Hydrolyse von Schwefelsäureestern führt zu sekundären bzw. tertiären Alkoholen. Primäre Alkohole, also solche Alkohole, deren OH-Gruppe endständig ist, kommen bei dieser Darstellungsweise nicht vor. Auf die übrigen Eigenschaften der nach vorlie-

gendem Verfahren gewonnenen Alkohole, komme ich gleich noch zurück.

Sie werden aus dem bisher Gesagten bereits entnommen haben, daß zwischen den verschiedenen Olefinkohlenwasserstoffen, Propylen, Butylen, Amylen bei der Schwefelsäurebehandlung merkliche Unterschiede bestehen. Aber auch zwischen den verschiedenen Isomeren gleicher Kohlenstoffzahl ist unter konstanten Bedingungen ein sehr unterschiedliches Verhalten festzustellen. Propylen, das nur in einer Modifikation vorkommt, ist besonders einfach mit Säure umzusetzen. Beim Butylen mit 3 Strukturisomeren liegen die Verhältnisse komplizierter. Isobutylen neigt besonders leicht zur Bildung von Polymerisaten und nur unter bestimmten Bedingungen ist daraus ein Butylalkohol, und zwar der tertiäre Butylalkohol zu gewinnen. 1-Butylen ist am einfachsten zu Alkohol aufzuarbeiten und ähnelt in seinen Reaktionsverhältnissen dem Propylen. 2-Butylen ist für die Überführung in die Butylschwefelsäureester schwieriger zu verwenden. Bei den höheren Olefinen sind die Unterschiede der einzelnen Isomeren in ihrem Verhalten gegen H_2SO_4 noch ausgeprägter.

Daher ist die Verwendbarkeit und die Ausbeute beim Alkoholverfahren für ein gegebenes Olefinvorkommen nicht von vornherein anzugeben. Dafür ist vielmehr eine genaue Kenntnis aller Einzelheiten über das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Isomere erforderlich. Nach unseren bisherigen Beobachtungen herrschen selbst unter den Gasolgemischen der einzelnen Fischer-Tropsch-Werke merkliche Unterschiede in dieser Beziehung.

Wegen der Unterschiede im Reaktionsverhalten des Propylens, Butylens und Amylens wurde bei den bisherigen Anlagen in Amerika so verfahren, daß zunächst eine Trennung in die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen durchgeführt und dann erst die einheitlichen Fraktionen, also nur C_3 oder C_4 der Schwefelsäure zugeführt werden, um das Optimum der Alkoholausbeute zu erreichen. Im Gegensatz hierzu sind wir bewußt den neuen Weg gegangen, das Olefingemisch gemeinsam unter sorgfältiger Beachtung der Reaktionsbedingungen zur Umsetzung mit Schwefelsäure zu bringen und erst die fertig gebildeten Alkohole nachträglich voneinander zu trennen. Wir erzielen damit unter Beibehaltung

guter Alkoholausbeuten eine Reihe von Vorteilen, die besonders auf dem Gebiet des Betriebsmittelverbrauchs liegen.

Betriebsmittelverbrauch für eine t₀ Alkohol

	Adsorption Verseifung	Entwässerung Trennung der einzel. Alkohole	Schwefel- säure- konzentrat.	Sa.
Strom	200 kW/h	40 kW/h	60 kW/h	300 kW/h
Wasser	85 cbm	135 cbm	300 cbm	520 cbm
Dampf	3 t	5 t	10 t	18 t
Schwefelsäure	10 - 40 kg		10 kg	

gez. Grimme.

Martin: Die Entwicklung, die die aliphatische Grossindustrie in den USA durchgemacht hat, ist auf die Fülle der Rohstoffe zurückzuführen, die der Erdölindustrie zur Verfügung standen. Erst das Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Verfahren gab uns diese Rohstoffe in die Hand, die zum Ausbau neuer Verfahren auf diesem Gebiete führten. Während man in Amerika die Schwefelsäurefrage wenig zu beachten braucht und die Säure hier zum Teil auf Ammonsulfat weiterverarbeitet oder als Abfallstoff ungenutzt abgegeben wird, ist es mit dem Verdienst Grimmes, dass durch die Überwindung apparativer Schwierigkeiten die Konzentrierung der Säure dieser bei uns kostbare Hilfsstoff dem Prozess immer wieder nutzbar gemacht wird.

Es erhebt sich die Frage, ob bei diesem Verfahren neben den sekundären und tertiären Alkoholen, die als Ausgangsstoffe für Sprengstoffe und Kunstharze äusserst kriegswichtig sind, auch primäre Alkohole entstehen. Wenn im Betrieb bis heute diese Alkohole noch nicht nachgewiesen werden konnten, so sollte doch wenigstens im Labormaßstabe untersucht werden, ob nicht durch irgendwelche Veränderungen der Reaktionsbedingungen die Bildung von primären Alkoholen erreicht werden kann.

Ziegler teilt mit, dass bei Versuchen bei Hoesch-Benzin primäre Alkohole gefunden wurden, während Grimme im Grossbetrieb noch keine primären Alkohole erfassen konnte, obwohl hier der Nachweis leichter zu führen ist.

Auf die Frage von Weittenhiller, warum die Schwefelsäure nicht in die Kokerei eingesetzt wird, erklärt Grimme, dass dies wohl möglich wäre, dass aber im Falle Rheinpreussen der Betrieb der Alkoholanlage möglichst auf sich selbst gestellt sein soll.

Löpmann weist auf die hohen Konzentrationsunterschiede der Schwefelsäure, die zwischen 72 und 86 % schwanken, hin und fragt, ob durch die Verschiedenheit der Gasolkonzentration oder durch Schwankungen des Olefingehaltes diese Unterschiede bedingt sind. Grimme erklärt hierzu, dass vor allem die Konzentration der Olefine massgebend ist und dass auch der Gehalt an C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffen oder an 1- bzw. 2-Butylen von Einfluss ist. Bei zu hoher Säurekonzentration treten Schwierigkeiten durch starke Wärmeentwicklung auf, durch die unerwünschte Nebenreaktionen begünstigt werden.

Auf die Frage Schwenkes, wie gross die Kosten des Verfahrens sind, gibt Grimme an, dass für eine t Alkohol 60 kwh, 300 m³ Wasser, 10 t Dampf und 10 kg Schwefelsäure nötig sind. Da die gesamte Anlage 3 Mann pro Schicht als Bedienung beansprucht, so sind die Betriebskosten nicht hoch.

Auf die Frage Werres, ob besondere Baumaterialien verwendet werden müssen, antwortet Grimme, dass der Bleieinsatz in der Schwefelsäurekonzentration stark reduziert werden konnte und dass in der Verseifung säurefestes Steinzeug, das greifbar ist, verwendet werden kann. Bei Kühlern und Kondensatoren kann auf Kupfer verzichtet werden, da normale Stähle sich gut bewährt haben.