

Synthese von Isopropyl- und sek. Butylalkohol aus Olefinen über die Schwefelsäureester.

Auf Grund der in den Jahren 1936-1939 erstellten Fischer-Tropsch-Benzinanlagen waren in Deutschland grössere Mengen Olefine technisch zugänglich. Der Entfall an Gasol betrug bei der Anlage Rheinpreussen ca. 20 bis 25 to pro Tag; diese verhältnismässig kleine Erzeugung war für die Art der späteren Weiterverarbeitung zu Isopropyl- und sek. Butylalkohol massgebend. Bei einer anfallenden Gasolmenge von 100 to pro Tag und darüber wird es gewinnbringender sein, zunächst die Olefine destillatorisch zu trennen, um Propylen, Isobutylen, α - und β -Butylen getrennt mit Schwefelsäure umzusetzen. Diese Möglichkeit war in Deutschland aus obigem Grunde nicht gegeben, so dass wir das Olefingemisch mit Schwefelsäure umsetzen und die gebildeten Alkohole destillatorisch trennen.

In den Jahren 1938-1944 verwendeten wir ausschliesslich Gasol aus der Fischer Benzinallage; 1943 setzten wir zur Erhöhung des Olefingehaltes Reinpropylen (ca. 5 %) dem Eigengasol zu. Das Fremdpropylen wurde seinerzeit von den Chemischen Werken Hülb bezogen.

Ausgangsprodukte.

Gasol:

Vol. %	Gasol aus Fischersynthese		Gasol aus Erdölspaltanlage	
	einstufig	zweistufig	Dez. 46	Jan. 47
CO ₂	2,3	2,5-3,5	0,0	0,0
C ₂ H ₄	-	-	1,96	2,38
C ₃ H ₆	14,9) 42 - 47	15,78	17,76
C ₄ H ₈	17,6		14,29	11,35
O ₂	-	-	0,0	0,0
CO	-	-	0,04	0,05
H ₂	-	-	0,0	0,02
CH ₄	-	-	0,93	0,56
C ₂ H ₆	1,0	-	11,31	13,42
C ₃ H ₈	46,9	-	38,73	43,80
C ₄ H ₁₀	17,3	-	16,78	10,43
C ₅ H ₁₂	-	-	0,17	0,24
N ₂	-	-	0,0	0,0

Der charakteristische Unterschied der Gasole aus der Synthese und der Erdölspaltanlage liegt darin: Spaltgasol enthält keine Kohlensäure und wesentlich höhere Anteile an Athan-Athylen, während Synthesegasol praktisch frei von Athan-Athylen ist, dagegen erhebliche Mengen Kohlensäure enthalten kann. Das Synthesegasol kann je nach der Fahrweise des Primärbetriebes starke Unterschiede im Gehalt an Olefin aufweisen.

Schwefelsäure:

Zur Absorption der Olefine wurde eine handelsübliche technische Schwefelsäure von 75 % H₂SO₄ benutzt.

Veresterung.

Die Absorption der Olefine wurde in diskontinuierlichem Arbeitsverfahren, also chargenweise in verbleiten mit Kühlmantel versehenen Rührautoklaven durchgeführt (Inhalt ca. 5 cbm). Das Gasol wurde flüssig angewandt, um durch Erhöhung der örtlichen Olefinkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern. Das Verhältnis Olefin zu Schwefelsäure kann in weiten Grenzen gehalten werden und richtet sich nach den betrieblichen Notwendigkeiten. Steht Gasol in so grossen Mengen zur Verfügung, dass die nachfolgenden Anlagen vollausgefahren sind, wird die Absorption bei einem Olefinüberschuss, z.B. Molverhältnis H_2SO_4 : Olefin = 1 : 1,5 oder 1 : 2 durchgeführt und erhält dabei einen sehr alkoholhaltigen Schwefelsäureester mit ca. 30-33 % Alkoholgemisch. Ist das Ausgangsmaterial, Gasol, beschränkt erhältlich, wird mit einem Schwefelsäureüberschuss die Absorption vorgenommen: Molverhältnis H_2SO_4 : Olefin wie 1,5 : 1 oder 2 : 1, wobei notfalls das Gasol 2 mal mit Schwefelsäure behandelt wird; bei diesen Bedingungen sind die erhältlichen Schwefelsäureester wesentlich ärmer an Alkoholen 18-22 %. Die Absorptionsgeschwindigkeit steigt an, wenn das H_2SO_4 -Olefinverhältnis von 1 : 1 auf 1 : 3 erhöht wird; noch grösserer Überschuss an H_2SO_4 gibt praktisch keine Änderung mehr. Die Absorptionstemperatur beträgt 45-50° und stellt sich auf Grund des exothermen Ablaufes der Reaktion schon nach ca. 30 Minuten Rührdauer ein. Bei hocholefinhaltigen Gasen muss während der Umsetzung gekühlt werden. Die Absorption ist nach 1 - 1 1/2 Stunden praktisch zu Ende geführt; längere Rührzeiten haben keinen wesentlichen Effekt.

Bei der gleichzeitigen Absorption von Propylen und den verschiedenen Butylenen ist verständlich, dass die Auswaschung der einzelnen Olefine nicht 100 %-ig sein kann. Unter den gegebenen Verhältnissen (75 %-ige H_2SO_4 und 45-50° C) würde Propylen, wenn es als Propylen-Propan-Gemisch ohne Anwesenheit von Butylen verarbeitet würde, bei einem Molverhältnis H_2SO_4 : Propylen wie 1 : 1 nicht einmal 100 %-ig absorbiert. Die normalen Butylene lassen sich unter vorliegenden Bedingungen noch wesentlich schlechter absorbieren; erst bei Erhöhung der Säurekonzentration und gleichzeitiger Senkung der Absorptionstemperatur würde eine bessere Aufnahme für die Butylene eintreten.

Das Isobutylen reagiert in unserem Falle nicht mehr in Richtung einer Alkoholbildung, sondern polymerisiert bei der hohen Temperatur und Säurekonzentration. Selbstverständlich bilden die normalen Butylene sowie das Propylen in gewissem Grade einmal mit sich selbst Polymerisate, zum andern entstehen sicher in verstärktem Masse Mischpolymerisate. Der Siedebereich dieser Polymere reicht von 40° bis über 300° C. Mit steigender Schwefelsäurekonzentration steigt auch die mittlere Molekülgrösse und damit die Siedelage des Polymerisates. Die Anwesenheit von Diolefinen wie Butadien stört die Absorption wegen der verstärkten Polymerisatbildung ausserordentlich; es bilden sich dabei gummiartige Ablagerungen, die zu Verstopfungen der Rohrleitungen führen können. Der Gehalt an Diolefinen 0,1-0,3 % vorliegend in Gasolen aus der Erdölkrackung ist noch erträglich.

Gasol nach der Absorption der Olefine.

Vor Stabilisierung Nach Stabilisierung und Verflüssigung

Vol. %			
CO ₂	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₄	0,06	1,35	0,64
C ₃ H ₆	0,59	2,05	1,60
C ₄ H ₈	3,17	7,23	4,44
O ₂	0,0	0,0	0,0
CO	0,0	0,0	0,0
H ₂	0,0	0,0	0,0
CH ₄	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₆	1,68	14,13	11,95
C ₃ H ₈	41,37	44,04	56,72
C ₄ H ₁₀	38,34	30,04	22,89
Polymerisat	14,79	0,83	0,99
N ₂	0,0	0,0	0,0

Der Anteil der leichten Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Äthylen-Äthan aber auch Propylen-Propan, ist in der Spalte 1 niedriger als in Spalte 2 und 3, da durch Entspannung des Rührautoklaven Teile der leichten Kohlenwasserstoffe direkt der Verflüssigung zugeführt werden.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. (kontinuierliche Arbeitsweise)

Restgasol:

Nach dem Rühren des Gasols mit Schwefelsäure im Autoklaven trennt sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten. Die obere Schicht besteht aus Restgasol und der Hauptmenge des gebildeten Polymerbenzins. Dieses Produkt wird in kontinuierlichem Arbeitsgang durch Phenolnatronlauge bei 80-100° destilliert, wobei einmal die freie Säure neutralisiert, zum andern die im Gasol gelösten geringen Anteile von Schwefelsäurediestern mit dem Phenolnatrium zu Phenoläthern umgesetzt werden. Das entspannte Gas wird gekühlt, wobei Polymerbenzin und Wasser kondensieren und das Gas mit ca. 3 % Polymerbenzin in Kompressoren wieder verflüssigt wird. Es ist ebenso möglich, das anfallende Restgas beim Durchgang durch Phenolnatronlauge nicht zu entspannen und die Anteile an Polymerbenzin durch Druckdestillation zu entfernen. Nach beiden Methoden ist das Restgas frei von Säure.

Schwefelsäureester:

Die untere Schicht im Autoklaven ist ein homogenes Gemisch aus Schwefelsäure, Ester, Alkoholen, Äther, Wasser und etwas Polymerbenzin. Eine direkte Destillation der Schwefelsäureester ist nicht möglich, weder bei Normaldruck noch im Vakuum, da sich das an die Schwefelsäure angelagerte Olefin wieder abspalten würde. Die Olefinabspaltung kann nur durch Verdünnen des Esters mit Wasser verhindert werden. Bei einer Verdünnung des Esters mit Wasser bis auf einen Schwefelsäuregehalt von 25-30 % werden nur noch 1-2 % des aufgenommenen Olefins abspalten, sofern das Kochen mit Wasser nicht länger als eine Stunde dauert. Im übrigen ist die Abspaltungsneigung des Propylens bedeutend geringer als die des Butylens.

Analyse des abgespalteten Gases: CO₂ 5,2 %

C₂H₆ 11,6 %

C₃H₈ 82,6 %

gesättigt, KWst. 1,1 %

Man verdünnt die Estersäure in Mischern (Mantelkühlung) bis auf einen Schwefelsäuregehalt von 25 %. Beim Verdünnen der Estersäure bildet sich eine obere Schicht, die hauptsächlich aus Polymerbenzin, Äthern und Alkoholen besteht und in einem Abscheider von der verdünnten Estersäure abgetrennt und zusammen mit dem Restgasol über Phenolnatrium entsäuert wird.

Die auf 25 % Schwefelsäure verdünnte Estersäure, die neben den Alkoholen noch etwas Polymerbenzin und Äther enthält, wird in vier mit säurefesten Steinen ausgemauerten Kochern, die kaskadenförmig angeordnet sind, mittels Wasserdampf verseift. Die Temperatur beträgt im

1. Kocher 81-83°C
2. Kocher 93-95°C
3. Kocher 102-103°C
4. Kocher 105-106°C

Die an den Kocher 4 ablaufende Schwefelsäure ist ca. 25 %-ig, enthält 0,1-0,3 % Alkohole und wird in einer speziellen Anlage rekonzentriert. Die aus den Geistrohren abziehenden Alkoholdämpfe werden nach Entfernung der mitgehenden Säureteile durch eine Laugwäsche mittels indirekter Kühlung kondensiert. Der so gewonnene Rohalkohol enthält neben den Alkoholen und Wasser Äther und Polymerbenzin.

Aufarbeitung des Rohalkohols:

Der Rohalkohol enthält neben den Alkoholen und Wasser Äther und Polymerbenzin. Die Aufarbeitung wird in einer Destillationsanlage mittels 6 Kolonnen (Glockenböden) durchgeführt.

In der ersten Kolonne wird am Kopf ein Gemisch von Äther-Benzin-Alkohol abgezogen und in einer Wasserwäsche von Alkohol befreit. Das Sumpfprodukt, frei von Benzin und Äther mit ca. 30 % Alkohol, geht auf die zweite Kolonne; hier wird am Kopf ein Gemisch der Azeotropen von Isopropylalkohol-Wasser und sek. Butylalkohol-Wasser abgezogen. Am Sumpf geht das Lutterwasser frei von Alkoholen ab.

Die restlichen Wasseranteile des Gemisches der Azeotropen werden gemeinsam in einer dritten Kolonne mittels Benzol über ein ternäres Gemisch entfernt. Am Kopf siedet bei 66,5° ein ternäres Gemisch von 18,7 % Alkohol, 7,5 % Wasser und 73,8 % Benzol. Dieses Gemisch trennt sich nach der Kondensation in zwei Schichten, in eine wässrige alkohol-benzolarme und in eine obere alkohol-benzolreiche Schicht; letztere wird wieder auf die Kolonne zurückgegeben. Aus der wässrigen Schicht werden die noch gelbsten Anteile Benzol-Alkohol in einer separaten Kolonne über ein ternäres Gemisch abgetrieben und über einen Abscheider vom Wasser getrennt und der Entwässerungskolonne an der Zone der binären Gemische (Alkohol-Benzol, Kp 70-72°) wieder zugeleitet.

Unterhalb der Zone der binären Gemische befindet sich der Bereich, in dem Isopropylalkohol angereichert ist (Kp 85-86°); derselbe wird auf eine Seitenkolonne zur Trennung von mitgegangenem sek. Butylalkohol abgezogen und fraktioniert. Das Kopfprodukt der Seitenkolonne ist Isopropylalkohol. Gleichermaßen wird der sek. Butylalkohol am Sumpf der Entwässerungskolonne auf eine Seitenkolonne zur Befreiung von höhersiedenden Anteilen abgezogen.

Säurekonzentrierung:

Die aus den Kaskadenkochen ablaufende 25 %-ige Schwefelsäure kann im Vakuum (60-100 mm Hg) in zwei Stufen auf die ursprüngliche Konzentration von 75 % rekonzentriert werden.

Die erste Stufe der Eindampfung wird in einem Umlaufverdampfer (verbleit) bis zu einer Konzentration von 55-60 % H₂SO₄ durchgeführt. Eine stärkere Konzentrierung in diesem System würde die Verbleitung zu sehr angreifen. Die weitere Einengung erfolgt deshalb in einem sogenannten Durchlaufverdampfer unter dem gleichen Druck von 60-100mm Hg. Der Verdampfer besteht aus Ferrosiliciumrohren, die stagenmässig angeordnet und mit Heizmantel für 9 atü Dampf versehen sind; in den Ferrosiliciumrohren sind Wehre eingesetzt, so dass eine bestimmte Menge Säure in denselben stehen bleibt. Der Verdampfer besteht aus sieben solcher Rohre und kann die Säure auf die Endkonzentration von 75 % H₂SO₄ eindicken. Bei dieser Konzentration färbt sich die Säure schwarz, es spielt dabei keine Rolle, ob die Eindickung bei Normaldruck oder im Vakuum vorgenommen wird. Die Schwarzfärbung der Säure hat auf die Wirksamkeit bei der Absorption keinen Einfluss. So konnte eine dreimal regenerierte Säure ohne Nachteil wieder verwendet werden. Die Polymerisation bei der Umsetzung mit Gasol war nicht grösser als mit frischer Säure. Die Absorptionsgeschwindigkeit schien sogar etwas höher zu sein, als bei Verwendung von frischer Säure.

Betrieblich sind die Verhältnisse bei Rheinpreussen so gelagert dass die regenerierte Säure nur bis zu einer Konzentration von 67-70% eingeeengt wird und dann in der Ammonsulfatfabrik der Kokerei Verwendung findet.

Gasolbilanz.

Gasol in der Anlage verarbeitet 39.470 kg

C₃H₆-Gehalt 15,6 Gew.%

6 150 kg C₃H₆

C₄H₈-Gehalt 16,1 Gew.%

6 350 kg C₄H₈

12 500 kg Gesamtolefin

24 600 kg

Restgasanfall nach Verflüssigung

C₃H₆-Gehalt 1,44 Gew.%

354 kg C₃H₆

C₄H₈-Gehalt 5,42 Gew.%

1 330 kg C₄H₈

Polymerisat 1 Gew.%

246 kg Polm.

1 930 kg Restolefin

Erzeugung:

Isopropylalkohol 5 200 kg C₃H₆

84,5 % vom einges. C₃H₆

sek. Butylalkohol 4 250 kg C₄H₈

67,0 % vom einges. C₄H₈

6 150 kg C₃H₆ Einsatz

6 350 kg C₄H₈ Einsatz

5 200 kg (als Alkohol)

4 250 kg (als Alkohol)

354 kg C₃H₆ im Restgas

1 330 kg C₄H₈ im Restgas

596 kg C₃H₆ Polymerbenzin

770 kg Polymerbenzin

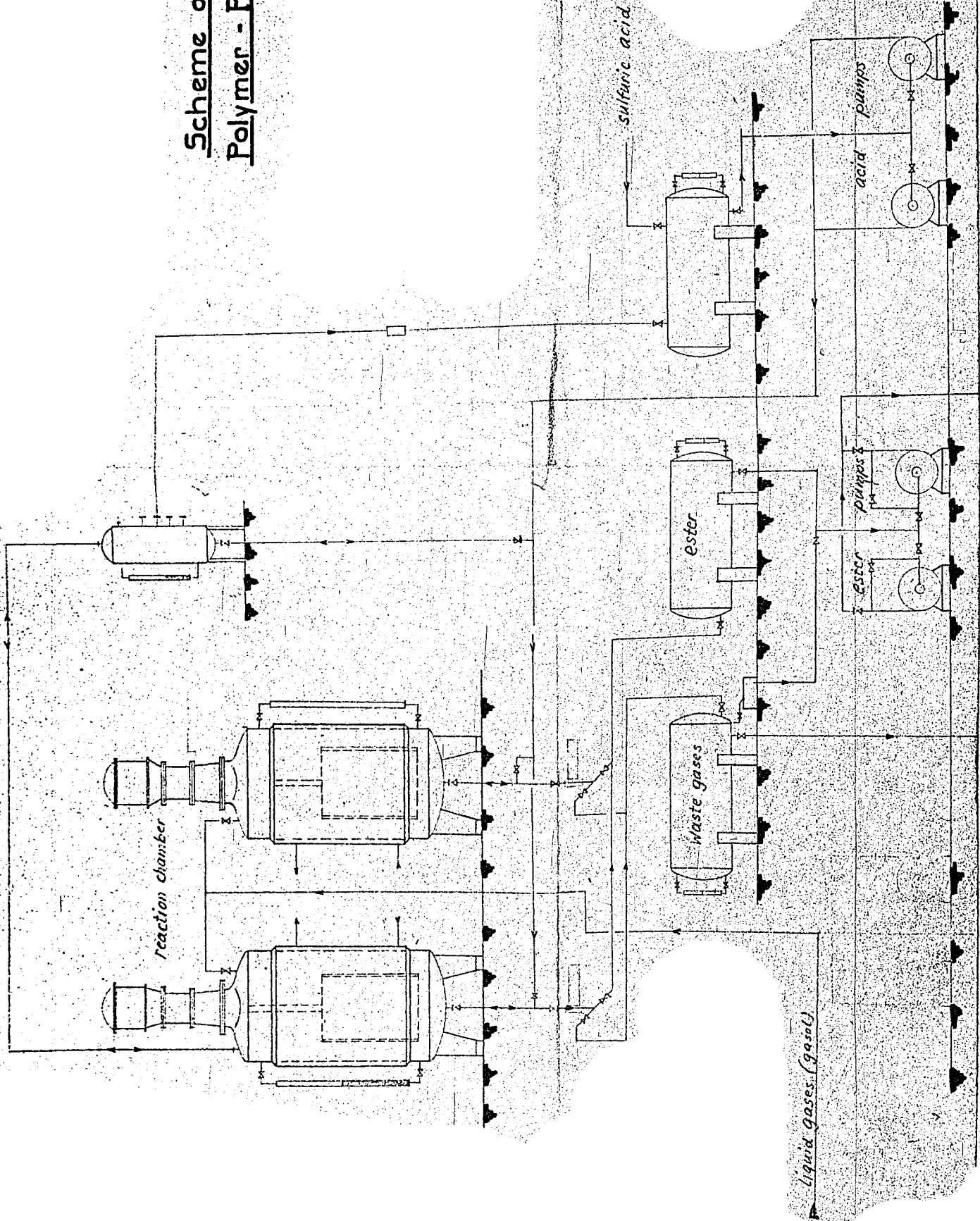
596 kg
770 kg
1 366 kg

= 11 % des Olefineinsatzes als Polymerbenzin.

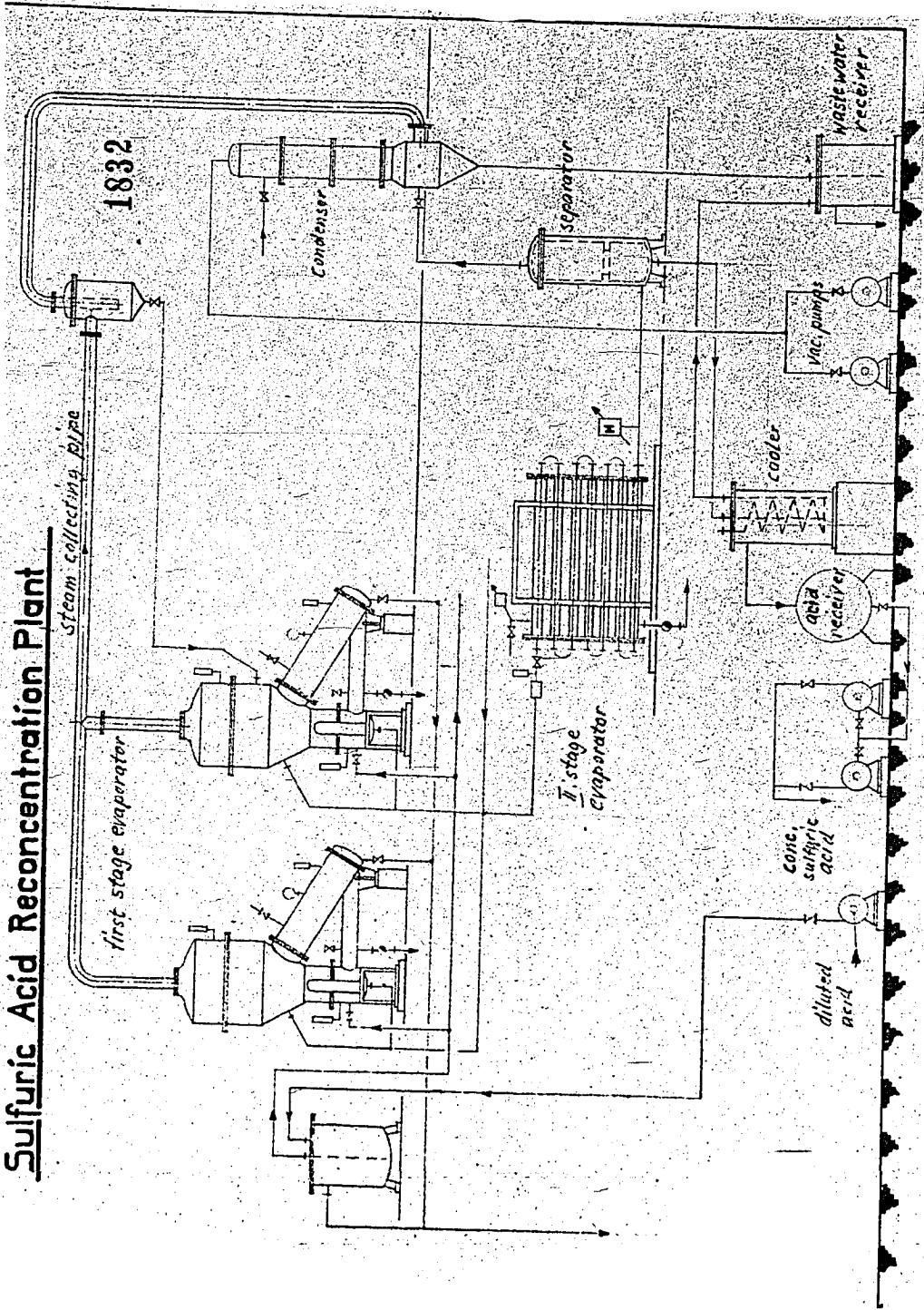
Müller

Scheme of the
Polymer - Plant

1831



Sulfuric Acid Reconciliation Plant



1833

Distillation Plant

