



AUSGEGEBEN AM
23. JULI 1929

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 479 829

KLASSE 12^o GRUPPE 5

B 112145 IVa/12^o 3

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 4. Juli 1929

2088-

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Gewinnung von Isobutylalkohol

Patentiert im Deutschen Reiche vom 26. Dezember 1923 ab

Es sind bereits Verfahren zur Gewinnung sauerstoffhaltiger Verbindungen durch katalytische Hydrogenisation der Kohlenstoffoxyde vorgeschlagen. Dabei kann man je nach den Arbeitsbedingungen entweder Methylalkohol oder ein Gemisch dieses mit höhermolekularen, sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen erhalten. Die letzterwähnten Gemische höhermolekularer Verbindungen, die man auch durch Kondensation von Methylalkohol erhalten kann, verhalten sich bei der Destillation wie kaum trennbare komplizierte Mischungen, da sie keine Fraktionen von einigermaßen einheitlichem Siedepunkt geben.

Es hat sich nun gezeigt, daß sich eine Fraktionierung unter Gewinnung von wertvollen Produkten, insbesondere von Isobutylalkohol, durchführen läßt, wenn man dem Gemisch vor der fraktionierten Destillation die reichlich darin enthaltenen Mengen von Methylalkohol und Wasser ganz oder größtenteils entzieht. Besonders zweckmäßig ist es vielfach, zunächst den Methylalkohol durch Abdestillieren zu entfernen und darauf die Entwässerung vorzunehmen, die auch unter Zuhilfenahme von Abkühlung geschehen kann. Die fraktionierte Destillation, die offenbar vorher durch starke gegenseitige Siedepunkteinflussungen verhindert wurde, verläuft nun überraschenderweise regelmäßig, und es lassen sich

sowohl Isobutylalkohol wie auch nach dessen Abtreibung die höhersiedenden Produkte leicht als getrennte Fraktionen gewinnen. Es ist zwar bekannt, wasserhaltige Fuselöle oder käuflichen Isobutylalkohol nach vorhergegangener Entwässerung zu rektifizieren; im vorliegenden Falle handelt es sich aber um Gemische, die neben Isobutylalkohol und Wasser noch Methylalkohol und zahlreiche andere zum Teil unbekanntere Verbindungen enthalten. Es war überraschend, daß nach der Entziehung des Wassers und des Methylalkohols das verbleibende Gemisch leicht zu fraktionieren ist.

Von Methylalkohol wird das Produkt zweckmäßig durch Erwärmen oder auf sonstige Art, z. B. durch Verestern mit Ameisensäure, befreit, wobei das niedrigsiedende Methylformiat gewonnen wird. Hierauf trennt sich besonders beim Abkühlen der Hauptteil des Wassers ab. Man kann auch den Methylalkohol durch mehrfaches Ausschütteln mit Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, die für Methylalkohol eine größere Lösungsfähigkeit besitzen als für Isobutylalkohol, entfernen. Die Entwässerung geschieht vorteilhaft durch wasserentziehende Mittel, z. B. Hydrate bildende oder in Wasser leicht lösliche Stoffe, wie Natriumsulfat, Kaliumkarbonat, entwässertes Chlorcalcium, gebrannter Kalk, getrocknete Kieselsäure, geglähte Zeolithe usw. Nach der Entwässerung kann man bereits bei

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Martin Luther in Mannheim und Dr. Rudolf Wietzel in Ludwigshafen a. Rh.

einmaliger Destillation einen hochprozentigen Isobutylalkohol gewinnen, der noch weiter konzentriert werden kann. Neben dem Isobutylalkohol können dabei auch andere Alkohole, wie z. B. Amylalkohol und höhere Alkohole, sowie Säuren und Ester gewonnen werden.

Eine gute Abtrennung des in dem öligen Produkt enthaltenen Methylalkohols und des Wassers läßt sich auch durch Destillation des Öles nach Zusatz gewisser wasserunlöslicher Stoffe, wie z. B. Benzol, erreichen. Der Methylalkohol verteilt sich dann nicht wie bei der Destillation des gewöhnlichen Öles auf alle Fraktionen bis zu 100°, sondern geht fast vollständig zwischen 50 und 70° über, und es hinterbleibt ein aus zwei Schichten bestehender Rückstand, von denen die untere fast ausschließlich aus Wasser besteht und abgelassen wird, die obere dagegen aus einem wasser- und methylalkoholfreien Öl, aus welchem durch Destillation Isobutylalkohol leicht zu gewinnen ist.

Beispiel 1

Ein Produkt, das durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd bei höherer Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Hilfe einer Kontaktmasse, die neben Alkalien noch Verbindungen, z. B. des Chroms, Wolframs oder Molybdäns, enthält, erhalten wurde, wird mit Pottasche versetzt. Unter Auflösung der Pottasche scheidet sich eine wässrige Schicht ab, in die auch ein Teil des Methylalkohols übergeht. Nach kurzer Zeit ist die Abscheidung beendet und man kann von der wässrigen Schicht abtrennen. Den Rest des Methylalkohols kann man gewünschtenfalls mit Ameisensäure verestern und das niedrigsiedende Methylformiat bei der Destillation leicht abtrennen. Das verbleibende Öl wird destilliert; die zwischen 80 und 125° übergehenden Teile bestehen aus einem etwa 75prozentigen Isobutylalkohol. Dieser wird dann rektifiziert, wobei reiner Isobutylalkohol und als Nebenprodukt Amylalkohol gewonnen wird.

Beispiel 2

Von einem Produkt, das durch Kondensation von Methylalkohol in einem Strom von Kohlenoxyd und Wasserstoff oder Ammoniak oder anderen Gasen bei höherer Temperatur, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren und unter Druck, erhalten wird, wird der bis 68° übergehende, hauptsächlich Methylalkohol enthaltende Anteil abdestilliert. Der aus zwei Schichten bestehende Rückstand wird mit Pottasche gesättigt und unter Kühlung und kräftigem Umrühren so lange von neuem mit ausgeföhnter Pottasche versetzt, bis ein

Bodenkörper bestehen bleibt. Die untere, wässrige Schicht wird dann abgetrennt und die obere destilliert. Zwischen 105 und 110° gehen dann große Mengen sehr reinen Isobutylalkohols über. Die zwischen 70 und 105° übergehenden, noch etwas wasserhaltigen Anteile werden durch nochmaliges Versetzen mit Pottasche und Abkühlen völlig entwässert und über ausgeföhnter Pottasche destilliert, wobei neben Isobutylalkohol noch Äthylalkohol und Propylalkohol gewonnen werden.

Beispiel 3

Ein Rohprodukt, wie es in den Beispielen 1 oder 2 verwendet wurde, wird destilliert, bis der Siedepunkt auf etwa 100° gestiegen ist. Aus den übergehenden Anteilen scheidet sich Wasser in Form einer Schicht ab, die man von der oberen, wasserarmen, öligen Schicht abtrennt. Wird letztere nun, sei es für sich, sei es zusammen mit dem Rückstand der Destillation fraktioniert, so läßt sich leicht eine Trennung in Methylalkohol, den Rest des Wassers und hochprozentigen Isobutylalkohol erreichen. Gleichzeitig können dabei auch noch geringere Mengen höherer Alkohole, die sich wie der Isobutylalkohol durch unmittelbare Destillation schwer würden abtrennen lassen, gewonnen werden.

Beispiel 4

Ein Methylalkohol, Isobutylalkohol und Wasser enthaltendes Öl wird mit Flüssigkeiten, die für Methylalkohol größere Lösungsfähigkeit besitzen als für Isobutylalkohol, z. B. Wasser, wiederholt ausgeschüttelt und die jeweils sich bildende, stark methylalkoholhaltige Schicht abgetrennt. Es ist zweckmäßig, immer nur geringe Mengen des Lösungsmittels zuzufügen. Mit einer Abnahme des Methylalkoholgehalts tritt auch eine gleichzeitige sehr starke Verringerung des Wasseranteils im Öl ein, worauf man nun aus letzterem durch einfache Destillation hochprozentigen Isobutylalkohol gewinnen kann.

Beispiel 5

Nachdem aus einem Produkt, wie es in Beispiel 1 verarbeitet wurde, die Hauptmasse des Methylalkohols durch Destillation abgetrennt ist, wurden wasserunlösliche Flüssigkeiten, wie Benzol, zugefügt. Der im Produkt noch vorhandene Methylalkohol geht bei der weiteren Destillation jetzt restlos über, ohne Isobutylalkohol mitzureißen. In entsprechender Weise kann man bei Gegenwart von Ameisensäure destillieren und den Methylalkohol in Form von Methylformiat abtrennen. Zweckmäßig verfährt man hierbei derart, daß man das noch warme, von Methylalkohol teilweise befreite Gemisch in eine

Destillierblase mit siedender Ameisensäure
hineinfließen läßt und das sich bildende
Methylformiat an der aufgesetzten Kolonne
abdestilliert. Dem Methylalkohol nachfolgend
5 gehen noch geringe Mengen Äthylformiat und
n-Propylformiat über. Der verbleibende, aus
Wasser, Isobutylalkohol und höhersiedenden
Stoffen bestehende Rückstand kann jetzt
zwecks Entfernung des Wassers in bekannter
10 Weise weiterbehandelt werden, indem man
ihn z. B. mittels gebrannten Kalkes behandelt
oder das Wasser zusammen mit Benzol ab-
destilliert.

15 PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von Iso-
butylalkohol aus dem durch katalytische

Hydrogenisation von Oxyden des Kohlen-
stoffs neben Methylalkohol erhältlichen 20
Gemisch sauerstoffhaltiger organischer
Verbindungen, dadurch gekennzeichnet,
daß man das Gemisch vor der fraktionier-
ten Destillation von dem vorhandenen
Methylalkohol und Wasser ganz oder 25
größenteils befreit.

2. Ausführungsform des Verfahrens
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man zunächst den Methylalkohol
durch Destillation, zweckmäßig in Gegen- 30
wart wasserunlöslicher Flüssigkeiten, z. B.
Benzol, oder flüchtige Methylverbindungen
liefernder Stoffe, z. B. Ameisensäure, ent-
fernt und hierauf die Entwässerung des
Rückstandes oder seiner Fraktionen durch 35
Abkühlung vornimmt.