

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
15. MAI 1942

805

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 720 733

KLASSE 12^o GRUPPE 5^o1

I 59050 IVd/120

* **Dr. Johann Giesen, Dr. Helmut Hanisch und Dr. Paul Hermann Gericke** *
in Leuna, Kr. Merseburg,
sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main
Verfahren zur Reinigung von synthetischem Methanol

Patentiert im Deutschen Reich vom 11. September 1937 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 9. April 1942

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Die Gewinnung eines dem Handelsprodukt
in seiner Reinheit entsprechenden Methanols
aus dem rohen Erzeugnis, das synthetisch aus
den Oxyden des Kohlenstoffs und Wasser-
stoff unter Druck, gegebenenfalls unter gleich-
zeitiger Gewinnung höherer Alkohole, oder
durch Umsetzung des bei dieser Synthese
neben Methanol entstehenden Dimethyläthers
mit Wasserdampf über Katalysatoren in be-
kannter Weise erhalten wird, ist umständlich
und kostspielig. Durch Destillation können
zwar die meisten Fremdbestandteile abge-
trennt werden, so daß ein z. B. für Treibstoff-
zwecke ohne weiteres brauchbares Produkt
erhalten wird, doch enthält dieses noch eine
Reihe insbesondere ungesättigter, unangenehm
riechender Bestandteile, die seine Verwend-
barkeit, z. B. als Lösungs- oder Gefrierschutz-
mittel, stark beeinträchtigen.

Nach einem bekannten Verfahren wird
rohes Methanol durch Behandlung mit
Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat,
Wasserstoffperoxyd, Persulfaten, Perboraten,
Percarbonaten, Hypohalogeniden, gereinigt.

Alle diese Mittel beseitigen jedoch nicht die
unangenehm riechenden Beimengungen. Mit
Permanganat allein gelingt zwar, eine weit-
gehende Entfernung der Verunreinigungen,
doch ist diese nicht vollständig genug. Auch
kann die Behandlung mit diesem Mittel nicht
während der Destillation in der Kolonne vor-
genommen werden, da die sich abscheidenden
Manganoxyde die Durchführung der Destilla-
tion behindern und schließlich unmöglich
machen. Die Beseitigung des unangenehmen
Geruchs gelingt zwar, wenn man das synthe-
tische Methanol in Gegenwart von Wasser
mit Permanganat und Chlorzink behandelt.
Wegen der stark korrodierenden Wirkung
des Chlorzinks kann aber dieses Verfahren
nur in teuren Apparaturen aus korrosions-
festen Stoffen, insbesondere hochlegierten
Stählen, durchgeführt werden.

Es ist ferner bekannt, die Reinigung von
Rohmethanol mittels Kaliumbichromats in
Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure,
d. h. in Anwesenheit geringer Mengen Chrom-
säure als Oxydationsmittel, vorzunehmen. Die

Reinigung mittels dieser Methode erfordert aber selbst in der Hitze eine für die großtechnische Anwendung unerwünscht lange Einwirkungs-dauer; außerdem ist der hierbei erzielte Reinigungserfolg geringer als mit Permanganat, genügt also nicht zur Entfernung der letzten, den schlechten Geruch bedingenden Verunreinigungen, und schließlich läßt sich auch dieses bekannte Verfahren infolge der korrodierenden Wirkung der Schwefelsäure nur in teuren Apparaturen aus Spezialstählen durchführen.

Es wurde nun gefunden, daß sich die erwähnten Schwierigkeiten überwinden lassen, wenn man das zu reinigende synthetische Methanol in einer Kolonne destilliert und dieser, vorteilhaft etwa in der Mitte, wo das zu reinigende Methanol noch einen erheblichen Wassergehalt besitzt, wäßrige Chromsäurelösung ohne Zusatz anderer Säuren in solcher Menge zuführt, daß das am unteren Ende der Kolonne abfließende Wasser schwach sauer bis nahezu neutral ist.

Da die Chromsäure auf Eisen passivierend wirkt, kann das Verfahren in beliebigen Eisengefäßen vorgenommen werden, ohne daß diese angegriffen werden. Die Oxydationswirkung der Chromsäure beschränkt sich auf die Verunreinigungen, eine schädliche weitere Oxydation, z. B. zu Formaldehyd oder CO_2 , tritt in nachweisbarem Maße nicht ein. Auf diese in ihrer Durchführung sehr einfache und billige Weise erhält man ein in seinem Geruch völlig einwandfreies Methanol aus dem synthetischen Erzeugnis.

Beispiel I

Reinigung von Methanol, das durch Einwirkung von Wasserdampf auf einen Dimethyläther gewonnen wurde, der aus rohem synthetischem Methanol durch Destillation abgetrennt wurde:

In eine Glockenbodenkolonne von 600 mm Durchmesser, die aus 65 Glockenböden aufgebaut ist, werden in der Höhe des 20. Bodens stündlich 800 l eines auf 90° vorgewärmten Methanol-Wasser-Gemisches mit etwa 40% Methanol eingespritzt. Am Kopf der Kolonne werden stündlich etwa 320 l Methanol abgezogen; am Boden der Kolonne wird das Wasser mit einer Temperatur von 103° abgeführt.

In der nachstehenden Tabelle sind nun die Ergebnisse zusammengestellt, die man durch die bloße Destillation des Methanols ohne Zusatz eines Oxydationsmittels erhält (Spalte II), während in Spalte III das Ergebnis wiedergegeben ist, das bei der Destillation des gleichen, aber mit einer wäßrigen Kaliumpermanganatlösung vor der Destillation behandelten Methanols erzielt wird. Endlich sind in Spalte IV die Werte angegeben, die wiederum das gleiche Methanol ergab, wenn es nach der Erfindung in der Weise behandelt wurde, daß in der Höhe des 27. Bodens der Kolonne, wo also das Methanol noch einen erheblichen Wassergehalt besaß, stündlich eine 2%ige wäßrige Lösung von 200 g Chromsäureanhydrid (CrO_3) zugegeben wurde.

Zum Vergleich sind in Spalte I die entsprechenden Werte für reines Handelsmethanol angeführt.

	Reinmethanol	Aus Dimethyläther hergestelltes Methanol		
	I	II	III	IV
Spezifisches Gewicht	0,7918%	0,792%	0,792%	0,792%
Bromzahl ¹⁾	0,9%	3,5%	1,0%	0,8%
Aceton	0,007%	0,010%	0,0030%	0,0022%
Fe-Gehalt	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Permanganatbeständigkeit ²⁾	40 Minuten	2 Minuten	11 Minuten	41 Minuten
NH_3 -Reaktion	negativ	spurenweise	negativ	negativ
Geruch	einwandfrei	schlecht	schlecht	sehr gut

1) Die Bromzahl wurde wie folgt bestimmt:
Zu 100 ccm des zu prüfenden Methanols wird eine Lösung von 13,2 g Brom auf 1000 ccm 50%ige Essigsäure tropfenweise hinzugegeben, bis eine schwache Gelbfärbung auftritt. Die Bromzahl gibt die Anzahl der Kubikzentimeter dieser Lösung an, die zur Gelbfärbung erforderlich sind. Als Vergleichslösung für die Gelbfärbung dient eine Auflösung von 0,05 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1000 ccm destilliertem Wasser.

2) Die Permanganatbeständigkeit wurde wie folgt festgestellt:

100 ccm des zu prüfenden Methanols wurden mit 1,3 ccm einer Kaliumpermanganatlösung 1:1000 vermischt. Das die Mischung enthaltende Gefäß wird in einem Wasserbad auf einer Temperatur von 17 bis 18° konstant gehalten. Die Zeit bis zum Verschwinden der auftretenden Rotfärbung ist das Maß für die Permanganatbeständigkeit.



Der Vergleich der in der Tabelle angeführten Untersuchungsergebnisse ergibt folgendes:

Das durch die Destillation des synthetischen Methanols ohne Zusatz erhaltene Produkt (II) entspricht zwar in einzelnen Punkten bereits ziemlich weitgehend dem reinen Handelsprodukt (I), so daß es für zahlreiche Zwecke, u. a. auch für die Herstellung von Formaldehyd, brauchbar ist. Die Bromzahl und Permanganatbeständigkeit sind aber erheblich schlechter als bei reinem Methanol, und insbesondere stört der schlechte Geruch bei vielen Verwendungszwecken. Eine Verbesserung wird durch die Behandlung mit Permanganat (III) erzielt, doch bleibt auch das so gereinigte Methanol noch erheblich hinter dem Reinformethanol des Handels zurück.

Das nach dem neuen Verfahren behandelte Methanol (IV) ist dagegen dem Handelsmethanol in jeder Beziehung völlig gleichwertig.

Beispiel 2

In eine Glockenbodenkolonne von 400 mm Durchmesser mit 40 Böden werden in Höhe des 20. Bodens stündlich 100 l eines aus

Kohlenoxyd und Wasserstoff unter einem Druck von 200 Atm. bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysators erhaltenen Rohmethanols eingespritzt, das von gasförmigen Bestandteilen und Dimethyläther befreit wurde. Am 30. Boden werden gleichzeitig stündlich 4 l einer 2%igen wäßrigen Chromsäurelösung eingeführt. Das am Kopf der Kolonne abgezogene, völlig wasserfreie Methanol zeichnet sich vor dem durch einfache Entwässerung gewonnenen durch seinen einwandfreien, reinen Geruch aus.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Reinigung von synthetischem Methanol in Anwesenheit geringer Mengen Chromsäure als Oxydationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man das Methanol in einer Kolonne destilliert und dieser, zweckmäßig etwa in der Mitte, wäßrige Chromsäurelösung in solcher Menge zuführt, daß das am unteren Ende der Kolonne abfließende Wasser schwach sauer bis nahezu neutral ist.