

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WIGBL. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
20. AUGUST 1951

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 811 348

KLASSE 120 GRUPPE 501

p 11841 IV d / 120 D

839

Dr. Herbert Graßhoff, Eschwege
ist als Erfinder genannt worden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
(I. G. Farbenindustrie A. G. »In Auflösung«),
Ludwigshafen/Rhein

Verfahren zur Zerlegung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten in
reines Methanol und höhere Alkohole

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Oktober 1948 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 14. Juni 1951

Bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasser-
stoff zu Methanol entstehen je nach den Arbeits-
bedingungen mehr oder weniger große Mengen von
Nebenprodukten, wie höhere Alkohole, z. B. Iso-
butanol, Aldehyde, Ketone und Kohlenwasser-
stoffe. Da die Abtrennung dieser Stoffe durch frak-
tionierte Destillation nur sehr unvollkommen ge-
lingt, hat man schon vorgeschlagen, das mit
Wasser verdünnte, Methanol enthaltende Gemisch
mit Lösungsmitteln zu behandeln, die mit Wasser
kaum mischbar sind und die Verunreinigungen
stärker lösen als das Methanol. Dieses Verfahren
hat jedoch den Nachteil, daß das Isobutanol zu-
sammen mit den anderen wertloseren Verunreini-

gungen gewonnen wird und aus diesem Gemisch
nur schwer rein abgetrennt werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß man aus Kohlen-
oxydhydrierungsprodukten reines Methanol und
höhere Alkohole, insbesondere Isobutanol, getrennt
gewinnen kann, wenn man das rohe Produkt mit
einem Methanol schlecht, die übrigen organischen
Gemischbestandteile dagegen gut lösende Mittel
extrahiert, den Extrakt mit wasserhaltigem Me-
thanol auswäscht und aus den wäßrigen methanol-
haltigen Lösungen das Methanol und dann die
höheren Alkohole abdestilliert.

Als Extraktionsmittel für das rohe Hydrierungs-
produkt eignen sich besondere Flüssigkeiten, die

tiefer als Methanol sieden, vor allem n-Pentan, Isopentan, n-Amylen, Isoamylen, Butene oder Gemische davon.

Diese Lösungsmittel werden in solchen Mengen angewandt, daß sie praktisch alle organischen Verunreinigungen, die neben Methanol in dem Hydrierungsprodukt enthalten sind, aufnehmen. Um aus dem Extrakt Isobutanol und andere höhere Alkohole abzutrennen, wird er mit wäßrigem Methanol behandelt. Die hierfür benötigte Menge und der Wassergehalt des Methanols, der zweckmäßig zwischen etwa 10 und 30% liegt, richten sich nach der Menge der in dem zu zerlegenden Gemisch enthaltenen Nebenprodukte, insbesondere des Isobutanols, und lassen sich durch Vorversuche leicht ermitteln.

Die anschließende Behandlung mit wäßrigem Methanol kann in einer besonderen Gegenstromkolonne erfolgen oder in der gleichen Kolonne, in der das zu zerlegende Gemisch mit Pentan oder einem der anderen Lösungsmittel behandelt wird. Man führt z. B. das Rohprodukt etwa in der Mitte, das Lösungsmittel am unteren und das wäßrige Methanol am oberen Ende einer mit Raschigringen gefüllten Gegenstromkolonne ein. Aus der oben austretenden, die Verunreinigungen enthaltenden Lösung wird in einer Destillierkolonne das Lösungsmittel abgetrieben, um es im Kreislauf in das Verfahren zurückzuführen. Die unten austretende, Methanol und Isobutanol enthaltende Mischung wird zunächst von den geringen Mengen Lösungsmittel befreit und dann durch Destillation in Methanol und Isobutanol zerlegt. Dabei ist es zweckmäßig, den Methanoldampf in eine zweite Kolonne zu führen und dort die mitgerissenen höheren Stoffe durch fraktionierte Kondensation oder Abziehen von einem der unteren Böden abzutrennen. Durch Einführen kleiner Mengen von Oxydationsmitteln in die Destillierkolonne kann der Reinheitsgrad des Methanols noch weiter verbessert werden.

Beispiel 1

In eine Kolonne von 3200 mm Länge und 27 mm lichter Weite, die mit Raschigringen von 5 mm Durchmesser gefüllt ist, führt man unten Pentan, oben wäßriges 80%iges reines Methanol und in der Mitte ein durch Hydrierung von Kohlenoxyd gewonnenes Gemisch ein, das 54% Methanol, 20% Wasser, 12% Isobutanol und im übrigen höher siedende Alkohole und andere organische Verunreinigungen enthält. Die Pentanlösung verläßt die Kolonne am oberen, das extrahierte Produkt am unteren Ende, an beiden Stellen nach Durchlaufen einer Beruhigungszone. Der stündliche Durchsatz beträgt 1,05 l Pentan, 1,04 l Rohprodukt und 0,25 l 80%iges Methanol. Die Pentanlösung wird durch Destillation von Pentan befreit. Man erhält stündlich 0,085 l (= 8,2% des Rohproduktes) Extrakt, der nur 3,2% Isobutanol (= 0,26% des Rohproduktes) enthält und im übrigen aus sehr hoch siedenden Alkoholen, ungesättigten Kohlenwasser-

stoffen und sauerstoffhaltigen, nicht alkoholischen Verbindungen besteht. Die Bromzahl ist 1250.

Wird zum Vergleich die Extraktion desselben Rohproduktes in derselben Kolonne bei gleichem Durchsatz, aber ohne die Auswaschung der Pentanlösung mit verdünntem Methanol vorgenommen, so erhält man stündlich 0,185 l (= 17,8% des Rohproduktes) Extrakt mit einem Gehalt von 18,0% Isobutanol (= 3,2% des Rohproduktes) und der Bromzahl 650.

Das durch Pentanextraktion gereinigte Gemisch, dessen Bromzahl von 190 auf 24 zurückgegangen ist, wird durch Destillation in fast wasserfreies Methanol von der Bromzahl 0,6 und einem Gehalt an Verunreinigungen von nur 0,4% und Isobutanol zerlegt. Destilliert man unter denselben Bedingungen aus dem nicht extrahierten Rohprodukt Methanol ab, so hat dieses die Bromzahl 158 und enthält 4,1% Verunreinigungen.

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene rohe Kohlenoxydhydrierungsprodukt wird in den mittleren Teil einer Extraktionskolonne eingebracht, der unten in einem Abstand von 2500 mm von der Rohprodukteinführungsstelle Pentan und oben in einem Abstand von 1500 mm von der Rohprodukteinführungsstelle 80%iges wäßriges reines Methanol zugeführt wird. Der stündliche Durchsatz beträgt 3,6 l Pentan, 4,6 l Rohprodukt und 1 l Methanol. Nach Abdestillieren des Pentans aus der oben austretenden Lösung erhält man stündlich 0,3 l Extrakt (= 6,5% des Rohproduktes) mit einem Gehalt von 0,6% Isobutanol (= 0,04% des Rohproduktes) und einer Bromzahl von 1280. Das die Pentandestillationskolonne verlassende Pentan (3,2 l/Std.; Temperatur am Übergang 30°) enthält 1,8 Volumprozent Methanol, während dem aus dem extrahierten Produkt ausgetriebenen Pentan (0,4 l/Std.) bei einer Übergangstemperatur von 45° 0,15 l Methanol beigemischt sind. Das aus dem gereinigten Produkt abdestillierte Methanol hat die Bromzahl 0,3 und enthält 0,17% Verunreinigungen.

Beispiel 3

In der in Beispiel 2 beschriebenen Weise wird das gleiche Kohlenoxydhydrierungsprodukt mit folgendem stündlichen Durchsatz verarbeitet: 5 l Rohprodukt, 6,1 l Pentan, 1,5 l 73%iges reines Methanol. Man erhält ein Methanol mit der Bromzahl 0,3 und einer Permanganatbeständigkeit von 2 Minuten. Dieses wird in einer zweiten Kolonne so destilliert, daß 12,5% Vorlauf übergehen und 12,5% Nachlauf zurückbleiben. Die Hauptfraktion ist ein sehr reines Methanol mit einer Permanganatbeständigkeit von 6 Minuten und der Bromzahl 0,2. Der Gehalt an Wasser beträgt 0,03 Volumprozent.

PATENTANSPRUCHE:

I. Verfahren zur Zerlegung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten in reines Methanol und höhere Alkohole, insbesondere Isobutanol, da-

durch gekennzeichnet, daß man das rohe Produkt mit einem Methanol schlecht, die übrigen organischen Gemischbestandteile aber gut lösenden Mittel extrahiert, den Extrakt mit wasserhaltigem reinem Methanol auswäscht und aus den so gewonnenen wäßrigen Lösungen das Methanol und die höheren Alkohole durch fraktionierte Destillation abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Extraktion des Roh-

produktes und die Waschung des Extraktes in der gleichen Kolonne vornimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Extraktionsmittel Pentan oder Amylen oder Gemische davon verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Waschen des Extraktes reines Methanol mit 10 bis 30% Wassergehalt verwendet.