

29. Okt. 1942

330000949

Wiesenburg

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 13739.

Ludwigshafen a/Rh., 21. Oktober 1942

Rh/Sp.

Herrn Dr. Schmeck, Langen 1942
in Wiesenburg
in Holb
in 21/10/42

Verfahren zur Gewinnung von reinem Methyläthylketon.

Die aus den Produkten der thermischen Umsetzung, z.B. der Verschwelung, Verkokung oder spaltenden Druckhydrierung, von Kohle, Torf oder Holz durch Extrahieren mit Wasser gewonnenen ketonhaltigen Gemische, im Folgenden kurz "Ketonöle" genannt, enthalten neben Ketonen, insbesondere Aceton und Methyläthylketon, oft in erheblichen Mengen Alkohole, Nitrile, Ester, Säuren und organische Schwefelverbindungen. Während man nun das Aceton verhältnismässig leicht durch fraktionierte Destillation abtrennen kann, gelingt dies beim Methyläthylketon nicht. Dieses ist vielmehr stets noch durch wesentliche Mengen Alkohole, Acetonitril und Wasser verunreinigt.

Es wurde nun gefunden, dass man das Methyläthylketon aus solchen Gemischen rein gewinnen kann, wenn man diese nach niedrigsiedenden Zusatz von Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen, z.B. Pentanen oder Hexanen, Butylchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff, als Hilfsflüssigkeiten fraktioniert destilliert.

Man erhält dabei ein Vorlaufdestillat, das sich in zwei Schichten trennt, eine ölige und eine wässrige. Bei spezifisch leichten Hilfsflüssigkeiten ist die ölige Schicht oben, bei schwereren, z.B. Tetrachlorkohlenstoff, unten.

O.Z. 13739.

Man arbeitet z.B. in der Weise, dass man die ölige Schicht vollständig in die Destillationsvorrichtung zurückführt und Destillat nur aus der wässrigen Schicht entnimmt. In diesem Falle wird, während das azeotrope Vorlaufdestillat übergeht, das Wasser vollständig und von den Begleitstoffen des Methyläthylketons ein Teil entfernt. Der restliche Teil der Begleitstoffe geht dann mit der Hilfsflüssigkeit unter Temperaturanstieg als zweites Vorlaufdestillat über. Das Methyläthylketon reichert sich in der Blase an, und schliesslich geht unter erneutem Temperaturanstieg reines entwässertes Methyläthylketon über.

Führt man von beiden Schichten des ersten Vorlaufdestillats laufend entsprechende Teile in die Destillationsvorrichtung zurück und destilliert so lange, bis praktisch alle Hilfsflüssigkeit entfernt ist, so geht schliesslich unter Ansteigen der Destillationstemperatur ein azeotropes Gemisch von Methyläthylketon und Wasser über. Dieses wird dann in bekannter Weise mit Hilfe chemischer Mittel entwässert.

~~Wird als Hilfsflüssigkeit Tetrachlorkohlenstoff verwendet,~~
so kann man die Destillation auch so leiten, dass Destillat nur aus der öligen, unteren Schicht des ersten Vorlaufdestillats entnommen wird, während der Rest davon und die wässrige, obere Schicht vollständig in die Trennsäule zurückgeführt wird. Dabei gehen zunächst die Hilfsflüssigkeit und die das Methyläthylketon begleitenden Stoffe praktisch vollständig über, dann unter Temperaturanstieg das Wasser und wasserhaltiges Methyläthylketon und schliesslich unter weiterer Temperaturerhöhung das reine Methyläthylketon.

Der besondere Vorteil dieser Arbeitsweise liegt darin, dass einerseits die Begleitstoffe des Methyläthylketons als praktisch wasserfreies Gemisch ausgebracht werden, was ihre Gewinnung

wesentlich erleichtert, und dass das reine Methyläthylketon völlig frei von Hilfsflüssigkeit erhalten wird, da zwischen der Hilfsflüssigkeit und dem reinen Methyläthylketon wasserhaltiges, von Hilfsflüssigkeit schon fast völlig freies Methyläthylketon überdestilliert.

Aus den abgezogenen öligen Vorlaufdestillaten kann man in bekannter Weise, z.B. durch Extrahieren mit Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten oder mit Hilfe chemischer Mittel, ein Gemisch der Begleitstoffe, z.B. Acetonitril und Alkohole, mit Methyläthylketon abtrennen und daraus die einzelnen Bestandteile gewinnen. Zu diesem Zweck destilliert man aus dem Gemisch, falls dieses mehr Methyläthylketon enthält als dem ternären azeotropen Gemisch Methyläthylketon-Acetonitril-Wasser entspricht, zunächst das ternäre Gemisch und dann wasserhaltiges Methyläthylketon ab und entwässert dieses durch erneute azeotrope Destillation mit Hilfsflüssigkeit. Ist dagegen das Acetonitril im Überschuss vorhanden, so destilliert man zunächst ebenfalls das niedriger siedende ternäre azeotrope Gemisch ab, worauf das binäre azeotrope Gemisch Acetonitril-Wasser übergeht. Das aus dem ternären Gemisch bestehende Vorlaufdestillat wird vorteilhaft in die azeotrope Destillation mit Hilfsflüssigkeit zurückgeführt.

Die von Begleitstoffen befreite Hilfsflüssigkeit kann immer wieder verwendet werden. Ein Verbrauch findet also, abgesehen von den kleinen unvermeidlichen Verlusten, nicht statt.

Enthalten die Ketonöle grössere Mengen Alkohole, was besonders bei den aus Hydrierungsprodukten der Braunkohle gewonnenen Ketonölen der Fall ist, so werden diese vorteilhaft vor der azeotropen Destillation ganz oder teilweise entfernt. Dies kann in bekannter Weise, z.B. durch Dehydrieren über geeigneten Katalysatoren, geschehen. Der Alkoholgehalt kann so leicht auf wenige Prozent bis

O.Z. 13739.

herab zu Bruchteilen von 1% verringert werden, ohne dass merkliche Mengen Methyläthylketon oder Acetonitril zerstört werden. Isopropylalkohol und sekundärer Butylalkohol, um die es sich dabei hauptsächlich handelt, gehen in Aceton oder Methyläthylketon über und erhöhen so die Ketonausbeuten. Ausserdem wird durch die Umwandlung der Alkohole der Bedarf an Hilfsflüssigkeit bei der azeotropen Destillation verringert und der Reinheitsgrad des gewonnenen Methyläthylketons verbessert. Man kann die Dehydrierung der Alkohole auch in den Destillations-Kreislauf einschalten, um so eine Anreicherung der Alkohole in einzelnen Destillaten zu verhindern.

Enthalten die Ketonöle höhere Ketone, so verbleiben diese im Destillationsrückstand und können daraus gewonnen werden.

Die Destillation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die letztere Arbeitsweise hat den Vorteil, dass die Abtrennung der Begleitstoffe und die Destillation des reinen Methyläthylketons in einer einzigen Vorrichtung durchgeführt werden können.

Die Ausbeute an reinem Methyläthylketon ist abhängig von dem Gehalt des Ausgangsgemisches an Begleitstoffen. Im allgemeinen gelingt es, bei vorheriger Entfernung der Alkohole, 70% und mehr des im Gemisch enthaltenen Methyläthylketons in einem Arbeitsgang rein zu gewinnen.

Beispiel:

In einer Destillationsvorrichtung werden 31,7 kg eines zwischen 70 und 74,5° siedenden, durch Dehydrierung über Zinkoxyd von Alkoholen weitgehend befreiten Ketonöls, das aus den bei der Druckhydrierung von Braunkohle in flüssiger Phase gewonnenen Produkten abgetrennt wurde, unter Zusatz von 25,5 kg Tetrachlorkohlenstoff einer rektifizierenden Destillation unterworfen.

Das angewandte Ketonöl hat folgende Zusammensetzung:

Methyläthylketon	78,0 Gew. %	(24,73 kg)
höhere Ketone	5,1 "	(1,57 kg)
Acetonitril	3,9 "	(1,25 kg)
höhere Nitrile	0,4 "	(0,13 kg)
Alkohole (C ₃ u. C ₄)	0,5 "	(0,17 kg)
Wasser	12,1 "	(3,85 kg).

Die Destillation wird mit etwa 10-fachem Rücklauf, bezogen auf die abgenommene Destillatmenge, betrieben. Bis zu einer Destillations-temperatur von etwa 65° wird von dem Destillat (Destillat I=30,3kg), das sich in zwei Schichten trennt, von denen die untere den Tetra-chlorkohlenstoff enthält, nur aus der praktisch wasserfreien Unter-schicht ein Teil abgenommen, während die obere wässrige Schicht zu-sammen mit dem Rest der Unterschicht wieder in die Kolonne zurück-geführt wird. Wenn alle Hilfsflüssigkeit aus dem System entfernt ist, steigt die Temperatur rasch auf 70° und darüber an; von diesem Zeitpunkt an trennt sich das Destillat (Destillat II = 8,1 kg) in eine wässrige Unterschicht und eine ölige Oberschicht, die im we-sentlichen aus dem azeotropen Gemisch Methyläthylketon-Wasser (mit 11% Wasser) besteht. Das Destillat wird allein aus der Unterschicht entnommen, bis diese verschwindet. Durch weitere Rückführung der Hauptmenge des Destillats wird schliesslich eine restlose Entwässe-rung des Methyläthylketons erreicht. Die Temperatur steigt dann rasch bis zum Siedepunkt des reinen Methyläthylketons (etwa 78,5 bis 79°), von dem 17,1 kg übergehen. Als Rückstand verbleiben 1,7 kg höhersiedende Ketone und Nitrile.

Das gewonnene wasserfreie Methyläthylketon (69,2 Gew.% der eingebrachten Menge) hat folgende Zusammensetzung:

Methyläthylketon ($n_D^{20}=1,3782$)	99,40 Gew. %	(17,0 kg)
Acetonitril	0,45 "	(0,075 kg)
Alkohole (C ₃ u. C ₄)	0,10 "	(0,017 kg)
Wasser	0,05 "	(0,009 kg).

O.Z. 13739.

Die Vorlaufdestillate haben folgende Zusammensetzung:

Destillat I:

Tetrachlorkohlenstoff	84,0 Gew.%	(25,46 kg)
Methyläthylketon	11,9 "	(3,60 kg)
Acetonitril	3,8 "	(1,15 kg)
Alkohole (C ₃ u. C ₄)	0,3 "	(0,09 kg)

Destillat II:

	<u>Oberschicht 4,0</u>	<u>Unterschicht 4,1</u>
Methyläthylketon	87,0 Gew.%(3,48 kg)	16,0 Gew.%(0,65 kg)
Acetonitril	0,3 " (0,01 kg)	0,2 " (0,01 kg)
Alkohole (C ₃ u. C ₄)	1,0 " (0,04 kg)	0,7 " (0,03 kg)
Wasser	11,7 " (0,47 kg)	83,1 " (3,41 kg)

Die Oberschicht des Destillats II (4,0 kg) wird erneut der azeotropen Destillation mit Tetrachlorkohlenstoff unterworfen.

Man gewinnt so weitere 2,68 kg reines, wasserfreies Methyläthylketon, wodurch sich die Ausbeute, bezogen auf das eingebrachte Methyläthylketon, auf insgesamt 79,6 Gew.% erhöht.

Beispiel 2:

~~31,7 kg des nach Beispiel 1 angewandten Ketonöls werden~~
in der beschriebenen Weise mit 20,4 kg Tetrachlorkohlenstoff destilliert. Man erhält 24,1 kg Destillat I und 7,35 kg Destillat II von folgender Zusammensetzung:

Destillat I:

Tetrachlorkohlenstoff	84,4 Gew.%	(20,33 kg)
Methyläthylketon	11,1 "	(2,68 kg)
Acetonitril	4,2 "	(1,02 kg)
Alkohole (C ₃ u. C ₄)	0,3 "	(0,07 kg)

Destillat II:

	<u>Oberschicht</u>	<u>Unterschicht</u>
Methyläthylketon	89,3 Gew.%(3,60 kg)	19,9 Gew.%(0,66 kg)
Acetonitril	0,2 " (0,01 kg)	0,5 " (0,015 ")
Alkohole (C ₃ u. C ₄)	1,5 " (0,06 kg)	1,2 " (0,04 kg)
Wasser	9,0 " (0,36 kg)	78,4 " (2,60 kg)

O.Z. 13739.

Die Zusammensetzung des gewonnenen wasserfreien Methyläthylketons (18,6 kg = 75,2 Gew.% der eingebrachten Menge) ist folgende:

Methyläthylketon	98,8 Gew. %	(18,38 kg)
Acetonitril	1,1 "	(0,20 kg)
Alkohole (C ₃ u. C ₄)	0,0 "	(0,00 kg)
Wasser	0,08 "	(0,015 kg).

Durch Verringerung der Menge Hilfsflüssigkeit wird also die Ausbeute an wasserfreiem Methyläthylketon auf Kosten des Reinheitsgrades erhöht, die Vorlaufdestillatmenge entsprechend verringert. Bei Rückführung der Oberschicht des Destillats II in die azeotrope Destillation werden im ganzen 21,25 kg reines Methyläthylketon gewonnen, d.h. 86 Gew.%, bezogen auf das im eingebrachten Ketonöl enthaltene Methyläthylketon.

Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zur Abtrennung von reinem Methyläthylketon aus ketonhaltigen Gemischen, die aus Produkten der thermischen Umsetzung von Kohle, Torf oder Holz gewonnen wurden, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Gemische unter Zusatz von leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen als Hilfsflüssigkeiten fraktioniert destilliert.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ölige Schicht des ersten azeotropen Vorlaufdestillats vollständig in die Destillationsvorrichtung zurückgeführt und Destillat nur aus der wässrigen Schicht entnommen wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der azeotropen Destillation mit Tetrachlorkohlenstoff die obere, wässrige Schicht des Vorlaufdestillates vollständig in die Destillationsvorrichtung zurückgeführt und Destillat nur aus der unteren, öligen Schicht, bis diese verschwunden ist, und dann aus der bei weiterer Destillation entstehenden unteren, wässrigen Schicht entnom-

O.Z. 13739.

men wird, worauf unter weiterer Rückführung eines Teils des Destillats das Methyläthylketon wasserfrei überdestilliert wird.

4.) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Abtrennung der Begleitstoffe durch azeotrope Destillation die vorhandenen Alkohole in an sich bekannter Weise, z.B. durch Dehydrierung, ganz oder zum Teil entfernt werden.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT