

-4. APRIL 1944

Marsburg

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT 330000978

Unser Zeichen: O.Z. 14670.

Ludwigshafen/Rh., den 23. März 1944. Rh/K.

Hrn. Dr. Schumacher  
 u. Dr. Bismarck Kopie 1/4  
 u. Holb

Verfahren zur Abtrennung reiner Nitrile aus Gemischen.

u. Holb

Es wurde gefunden, dass man aus den bei der thermischen Umsetzung von Kohle, Torf oder Holz entstehenden sogenannten Ketonölen oder aus ähnlichen Gemischen, die die gleichen Hauptbestandteile, nämlich Ketone und Nitrile, enthalten, höhere Homologe des Acetonitrils, z.B. Propionitril und Butyronitril, in reiner Form abtrennen kann, wenn man die entsprechenden, z.B. von 85 bis 120° siedenden Fraktionen unter Verwendung aliphatischer oder cycloparaffinischer Kohlenwasserstoffe oder von Halogenkohlenwasserstoffen als Hilfsflüssigkeiten destilliert.

Als Hilfsflüssigkeiten eignen sich z.B. n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan und vor allem Trichloräthylen, ferner besonders dann, wenn in Gegenwart von Wasser destilliert wird, andere Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorbutan oder Monochlorbenzol.

Die Destillation wird in der gleichen Weise durchgeführt, wie es für die Gewinnung von Acetonitril im Hauptpatent beschrieben ist. Dabei destillieren die Nitrile als Azeotrope mit der Hilfsflüssigkeit über, während die Ketone im Rückstand verbleiben.

Es ist zweckmässig, in Gegenwart von Wasser zu destillieren und davon soviel zuzusetzen, dass die Hauptmenge des Nitrils mit diesem überdestilliert. Man erhält dabei ein Destillat, das sich in zwei Schichten trennt, von denen die wässrige, das Nitril enthaltende abgezogen, die ölige dagegen, gegebenenfalls zusammen mit einem Teil der wässrigen, solange in die Trennsäule zurückgeführt wird, bis im Destillat keine wässrige Schicht mehr entsteht. Man benötigt dabei zwar verhältnismässig viel Wasser, erspart aber gegenüber dem Destillieren ohne Wasser, das auch eine Abtrennung reiner Nitrile

ermöglicht, die Extraktion des Destillats, die mindestens ebensoviel Wasser erfordert.

Aus dem wässrigen Destillat gehen die Nitrile beim weiteren Destillieren als Azeotrope mit Wasser über. Um den Wassergehalt des Nitrils möglichst niedrig zu halten, führt man von den sich bildenden zwei Schichten die wässrige solange wieder in die Destillationsvorrichtung zurück, bis keine ölige Oberschicht mehr entsteht. Die vollkommene Entwässerung der Nitrile geschieht dann mit Trockenmitteln oder durch Destillation mit Hilfsstoffen, wozu z.B. die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe verwendet werden können.

Enthalten die Ausgangsgemische grössere Mengen Alkohole, so werden diese vor der azeotropen Destillation in an sich bekannter Weise, z.B. durch Dehydrierung über Katalysatoren, wie Zinkoxyd, in Ketone übergeführt. Etwa vorhandenes Pyridin wird zweckmässig ebenfalls vor der azeotropen Destillation in bekannter Weise ganz oder teilweise durch Behandeln mit wasserfreiem Calciumchlorid entfernt. Es bilden sich dabei Anlagerungsverbindungen, aus denen das Pyridin durch thermische Zersetzung, gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser, gewonnen werden kann.

Zur möglichst weitgehenden Gewinnung der in den Ausgangsgemischen enthaltenen Nitrile führt man zweckmässig die bei der azeotropen Destillation und bei der Redestillation des wasserhaltigen Nitrils entstehenden Zwischenfraktionen, die noch Nitril enthalten, in die Trennsäule zurück. Um eine Anreicherung von Alkoholen dabei zu verhindern, ist es zweckmässig, diese Fraktionen, vorteilhaft zusammen mit frischem Ausgangsstoff, in der angegebenen Weise von Alkoholen zu befreien.

#### Beispiel 1.

9,15 kg einer von 84 bis 105° siedenden Fraktion eines durch Dehydrierung von Zinkoxyd von Alkoholen weitgehend befreiten Ketonöles, die aus

1,43 kg	Propionitril	(15,6 Gew.%)
7,20 "	C <sub>5</sub> -Keton	(78,7 " )
0,34 "	C <sub>4</sub> -Alkohol	( 3,7 " )
0,18 "	Wasser	( 2,0 " )

bestehen, werden zusammen mit 7,0 kg Cyclohexan fraktioniert

destilliert. Bis 74° gehen 6,03 kg über, die 1,16 kg Propionitril, d.i. 81,2 Gew.% der eingebrachten Menge, enthalten.

Bei der weiteren Destillation erhält man im Siedebereich von 74 bis 100° 4,9 kg Destillat mit 0,22 kg Propionitril, d.i. 15,4 Gew.% der eingebrachten Menge. Der Rückstand enthält nur noch 0,03 kg Propionitril, d.i. 2,1 Gew.% der für die Destillation verwendeten Menge.

Aus dem ersten Destillat erhält man durch dreistufige Gegenstromextraktion mit der doppelten Menge Wasser 16,88 kg Extrakt von folgender Zusammensetzung

Propionitril	1,01	kg
C <sub>5</sub> -Keton	0,14	"
C <sub>4</sub> -Alkohol	0,07	"
Wasser	15,66	"

Durch weitere Zerlegung in einer Trennsäule erhält man 1,53 kg Destillat, das neben etwa 22 % Wasser praktisch alle organischen Bestandteile des Extraktes enthält. Es wird mit Calciumchlorid entwässert und redestilliert. Dabei erhält man 0,37 kg Vorlauf mit 0,18 kg Propionitril und 0,81 kg über 95,5° siedendes Propionitril von einer Reinheit von 98,8 Gew.%. Von dem eingebrachten Propionitril wurden somit 56 Gew.% in reiner Form erhalten. Führt man die von 74 bis 100° siedende Fraktion sowie den beim Extrahieren des ersten Destillats mit Wasser erhaltenen Rückstand und den Vorlauf von der Redestillation des rohen Propionitrils zusammen mit frischem Ausgangsstoff in die Trennsäule zurück, so lässt sich die Ausbeute an reinem Propionitril auf 90 % und mehr steigern.

#### Beispiel 2.

18,05 kg einer Ketonölfraction, die neben 15,10 kg C<sub>5</sub>-Keton 2,51 kg Propionitril enthält, werden mit 30 kg Wasser und 2,2 kg n-Heptan fraktioniert destilliert. Das Destillat trennt sich in 2 Schichten, von denen die ölige Oberschicht und ein Teil der wässrigen Unterschicht in die Trennsäule zurückgeführt werden.

Bis 72° gehen 23,5 kg wässriges Destillat über, das neben 21,0 kg Wasser 2,22 kg Propionitril, d.i. 88,4 Gew.% des eingebrachten Nitrils, enthält.

Von 72 bis 87° entstehen 9,59 kg wässriges Destillat mit 0,23 kg (2,5 Gew.%; bezogen auf eingebrachtes Propionitril 9,2 Gew.%)

Propionitril. Von 87° an erhält man nur noch öliges Destillat. Bis 101° gehen 5,61 kg über, die nur noch 0,03 kg Propionitril, d. i. 1,2 Gew.% der eingebrachten Menge, enthalten.

Der Rückstand (11,55 kg) besteht im wesentlichen aus C<sub>5</sub>-Keton und enthält daneben nur 0,03 kg Propionitril.

Aus dem ersten Destillat erhält man durch weitere fraktionierte Destillation 3,33 kg Destillat von folgender Zusammensetzung:

Propionitril	2,17 kg	=	65,2 Gew. %
C <sub>5</sub> -Keton	0,18 "	=	5,4 "
C <sub>4</sub> -Alkohol	0,09 "	=	2,7 "
Wasser	0,89 "	=	26,7 "

Das Destillat wird mit Calciumchlorid getrocknet und redestilliert. Bis 97° erhält man 0,89 kg Destillat mit 0,67 kg Propionitril. Der Rückstand (1,50 kg) hat folgende Zusammensetzung:

Propionitril	1,46 kg	=	97,3 Gew. %
C <sub>5</sub> -Keton	0,03 "	=	2,0 "
Wasser	0,01 "	=	0,7 "

Durch weitere Verarbeitung des zweiten wässrigen Destillates mit einem Gehalt an Propionitril von 0,23 kg und des Vorlaufs der Redestillation des rohen 65%igen Propionitrils mit frischem Ausgangsstoff kann man die Ausbeute an reinem Propionitril auf über 90 % erhöhen.

### Beispiel 3.

3,47 kg einer von 110 bis 116° siedenden Fraktion eines durch Dehydrierung von Alkoholen und durch Behandeln mit wasserfreiem Calciumchlorid von Pyridin weitgehend befreiten Ketonöles, die 1,34 kg Butyronitril und 1,92 kg C<sub>6</sub>-Keton neben geringen Mengen Alkohol, Pyridin und Wasser enthalten, werden unter Zusatz von 51 kg Wasser und 1 kg n-Heptan in der Weise fraktioniert destilliert, dass Destillat nur aus der unteren, wässrigen Schicht entnommen wird, während die ölige Oberschicht und der Rest der wässrigen Schicht in die Trennsäule zurückgeführt werden.

Bis 77° gehen 49,55 kg wässriges Destillat, das 1,24 kg (= 92,6 Gew.% der eingebrachten Menge) Butyronitril enthält, über. Dieses wird erneut destilliert, wobei 2 Schichten entstehen, von denen die wässrige solange in die Trennsäule zurückgeführt wird, bis die Ölschicht im Destillat verschwindet. Man erhält so 1,44 kg

rohes Butyronitril (81,9%ig), das durch eine weitere azeotrope Destillation gereinigt wird. Der dabei entstehende Vorlauf enthält die Begleitstoffe, während der Rückstand (1,02 kg) praktisch reines Butyronitril ist. Bezogen auf das mit den Ausgangsstoffen zugeführte Butyronitril beträgt die Ausbeute 74,5 Gew.%. Führt man den Vorlauf der Destillation in die Trennsäule zurück, so lässt sich die Ausbeute an reinem Butyronitril auf 90 % erhöhen.

#### Patentansprüche.

1. Verfahren zur Abtrennung von höheren Homologen von Acetonitril aus den bei der thermischen Umsetzung von Kohle, Torf oder Holz entstehenden Ketonölen oder ähnlichen, qualitativ etwa gleich zusammengesetzten Gemischen durch azeotrope Destillation, dadurch gekennzeichnet, dass man die entsprechenden Fraktionen der genannten Gemische unter Verwendung aliphatischer oder cycloparaffinischer Kohlenwasserstoffe oder von Halogenkohlenwasserstoffen als Hilfsflüssigkeiten destilliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die azeotrope Destillation mit soviel Wasser durchgeführt wird, dass die Gesamtmenge oder der grösste Teil der Nitrile mit dem Wasser überdestilliert, wobei die ölige Oberschicht des Destillats in die Destillationsvorrichtung zurückgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe vor der azeotropen Destillation in an sich bekannter Weise von Alkoholen befreit werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe vor der azeotropen Destillation in an sich bekannter Weise von Pyridin befreit werden.