

3041-8

Leuna-Werke, den 26. Januar 1945

800000063

30/402

Neuanmeldung

Entwurf!

Verfahren zum Entfernen von Nichtalkoholen aus Gemischen mit Alkoholen von mehr als 8 - C atomen durch Azeotropdestillation (KW Abtrennung mit Glykolen).

Ansprüche:

1. Verfahren zum Entfernen von Nichtalkoholen aus Gemischen mit Alkoholen über C₈ durch Azeotropdestillation, d.g., daß als Hilfsflüssigkeit 2 oder 3 wertige Alkohole benutzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d.g., daß als Hilfsflüssigkeit solche oder 2 oder 3 wertige Alkohole benutzt werden, die die Nichtalkohole nicht oder wenig lösen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d.g., daß als Hilfsflüssigkeit solche 2 oder 3 wertige Alkohole benutzt werden, die wohl mit den Nichtalkoholen, nicht aber mit den Alkoholen Azeotrope bilden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, d.g., daß die Azeotropdestillation unter Unterdruck durchgeführt wird.

Es ist bekannt, die im Erdöl vorkommenden Kohlenwasserstoffe dadurch rein darzustellen, daß nach Zerlegung in enge Siedebände diese nach Zusatz einer Flüssigkeit, die mit einem Teil der darin enthaltenen Substanzen konstant siedende Gemische bildet, erneut destilliert werden, wobei eine Trennung z.B. in Paraffine und Naphtene bzw. Aromaten durchgeführt werden kann. Als solche Hilfsflüssigkeiten sind z.B. vorgeschlagen worden: Methanol, Acetonitril, Glykolmonoalkyläther, m-Chloranilin.

Will man aus Gemischen von Alkoholen über C₈ mit etwa gleich hoch siedenden Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls bei Gegenwart geringer Mengen neutraler sauerstoffhaltiger Nichtalkohole, wie Carbonylverbindungen, Laktone, Äther die Alkohole rein herstellen, so sind die genannten Flüssigkeiten teils ungeeignet, teils befriedigen sie in ihrer Anwendung wenig. Die niedriger siedenden, wie Methanol und Acetonitril, kommen deshalb nicht in Frage, weil sie nur geringe Mengen der höheren Nichtalkohole mitnehmen. Die bisher empfohlenen höher siedenden sind aus verschiedenen Gründen wenig geeignet. Ihr Wirkungsgrad ist im allgemeinen gering, das heißt, trotz richtiger Siedelage - die Schlepplüssigkeit 20 - 60° unter dem zu destillierenden Gemisch siedend - sind die Mengen der azeotrop überdestillierten Nichtalkohole im Verhältnis zum Schlepplüssigkeit gering. Die Glykolmonoalkyläther haben den weiteren Nachteil, daß sie die destillierten Kohlenwasserstoffe

① Alkyläther der Glykolythester
 ② der Glykole bez. Glykolythester

lösen; zu ihrer Gewinnung ist also ein weiterer Arbeitsgang nötig, z.B. Ausfüllen mit Wasser und Aufarbeiten des nun vorliegenden wässrigen Glykolmonoalkyläthers. m-Chloranilin z.B. löst zwar die Kohlenwasserstoffe nicht unbegrenzt, trotzdem müssen diese, z.B. durch Säurebehandlung weiter gereinigt werden. In der von der Hauptmenge Nichtalkohole befreiten m-Chloranilinlösung ist aber noch eine erhebliche Menge an Kohlenwasserstoffen gelöst, die ihrerseits wieder extraktiv oder destillativ abgetrennt werden müssen. Die Schwierigkeiten, die dadurch entstehen, und die nur bei Anwendung sehr gut wirkender Kolonnen zufriedenstellende Reinheit der Produkte lassen auch Schlepplüssigkeiten von der Art des m-Chloranilins, deren Wirkungsgrad sonst hinsichtlich ist, als ungeeignet erscheinen.

Es ist bekannt, daß z.B. Glykol mit einer großen Anzahl organischer Verbindungen, darunter sowohl Kohlenwasserstoffe als auch aliphatische Alkohole, niedrig siedende azeotrope Gemische bildet. Ähnliches ist von Glycerin und Pinakon beschrieben. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß mit Glykol als Schlepplüssigkeit trotzdem eine sehr weitgehende Trennung eines Gemisches von höheren Alkoholen über C_8 und Nichtalkoholen in diesen beiden Gruppen möglich ist. (Anmerkung für Patentabteilung: Das beruht teilweise darauf, daß die Azeotrope der Kohlenwasserstoffe mit Glykol z.T. erheblich niedriger siedend als die Azeotrope gleichhoch siedender Alkohole mit Glykol, ferner darauf, daß die Azeotrope der Kohlenwasserstoffe erheblich mehr Kohlenwasserstoff enthalten als gleichhoch siedende Azeotrope der Alkohole, sodaß auf diese Weise immer noch eine Anreicherung der Kohlenwasserstoffe im Destillat stattfindet.) Ein weiterer Grund für die überraschende Wirksamkeit der Glykole bei der destillativen Trennung von Alkoholen und Nichtalkoholen wird später (S. 2, Z. II) aufgeführt.) Zur Trennung besonders hochsiedender Alkohole von den begleitenden Nichtalkoholen ist z.B. Glycerin geeignet. Noch wesentlich wirksamer wie Glykol und Glycerin sind andere, substituierte Glykole, z.B. Butandiol - 1,3, Butandiol - 1,4, Hexandiol 1,6, in besonderen Fällen Pinakon oder längerkettige Glykole.

In den meisten Fällen, z.B. bei der Anwendung von Glykol, Glycerin oder nicht oder wenig verzweigten Glykolen, (im Folgenden kurz: Glykole genannt) stellt man fest, daß im Destillat der überdestillierte Nichtalkohol sich mit der Hilfsflüssigkeit nicht mischt. In diesen Fällen ist also die Trennung von Hilfsflüssigkeit und abdestilliertem Nichtalkohol besonders einfach. Die Ausbildung zweier Phasen im Destillat ist ein weiterer Grund für die gute Wirksamkeit der Glykole als Hilfsflüssigkeit bei der azeotropen Destillation der Nichtalkohole aus Gemischen mit Alkoholen. Da die Glykole ausnahmslos die genannten Alkohole in jedem Mengenverhältnis lösen, extrahieren sie einen erheblichen Teil der Alkohole, die, sei es durch ungenügende Trennwirkung der Destillationskolonne, sei es durch zu große Bandbreite des verwendeten Alko-

holgemisches nach der niedrig siedenden Seite hin, ins Destillat gelangt sind. Die im Glykol gelösten Alkohole kehren mit diesem ^{zum größten Teil} in das Verfahren zurück oder können auf andere Weise, z.B. Extraktion oder Fällung, daraus gewonnen werden.

Besondere Vorteile bietet die Verwendung solcher Glykole als Hilfsflüssigkeiten, die wohl mit den Kohlenwasserstoffen, nicht aber mit den Alkoholen Azeotrope bilden. Solche sind z.B. die technisch leicht zugänglichen Glykole, Butandiol 1,3, Hexandiol 1,6 und Pinakon; letzteres zeigt allerdings den schon besprochenen Nachteil, daß es auch die Kohlenwasserstoffe auflöst und von diesen durch besonderen Arbeitsgang getrennt werden muß.

Ein weiterer bemerkenswerter Vorteil der beanspruchten Glykole als Hilfsflüssigkeit bei der azeotropen Trennung von Nichtalkoholen und Alkoholen höheren Siedebereiches liegt darin, daß ihr Wirkungsgrad, d.h. das Mengenverhältnis von Schleppmittel zu geschlepptem Nichtalkohol besonders günstig ist. So beträgt bei der Destillation eines Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisches, das bei 255 - 275° siedet, mit m-Chloranilin (Siedepunkt etwa 250°), welches von den bisher bekannten Hilfsflüssigkeiten in dieser Hinsicht am günstigsten wirkt, das Verhältnis von Schleppmittel zu geschlepptem Nichtalkohol im Durchschnitt mehr als 2:1, mit Butan-1,4 diol hingegen etwa 1:1, wobei unter sonst gleichen Bedingungen die Reinheit der erhaltenen Nichtalkohol- und Alkoholanteile bei Verwendung von Butan-1,4 diol bei erheblich einfacherer Aufarbeitung noch wesentlich besser ist.

Das an sich schon günstige Verhältnis von Schleppmittel zum azeotrop überdestillierten Nichtalkohol wird durch Anwendung von Vakuum noch erheblich verbessert, ganz abgesehen von der Tatsache, daß die Reinheit der erhaltenen Produkte bei Destillation im Vakuum erheblich zunimmt. So ist bei der Destillation einer Alkohol-Kohlenwasserstoffmischung im Siedebereich von 230 - 245° mit Butandiol 1,3 als Hilfsflüssigkeit das Verhältnis von Hilfsflüssigkeit zu geschlepptem Nichtalkohol im Destillat etwa 2:1 bei Destillationen unter Normaldruck, bei einem Druck von 20 mm Hg aber etwa 1:1.

Ein weiterer Vorteil der beanspruchten Stoffklasse liegt darin, daß es durch Auswahl geeigneter Hilfsflüssigkeiten gelingt, den ganzen Siedebereich von etwa 200 - 320° zu überbrücken. So kann man die von 200 - 220° siedenden Gemische mit Pinakon, die von 220 - 270° siedenden Gemische mit Butan 1,3 diol, die von 250 - 280° siedenden Gemische mit Butan 1,4 diol und die von 270 - etwa 320° siedenden Gemische mit Hexan 1,6 diol in ihre Bestandteile zerlegen.

Dank der großen Wirksamkeit der Glykole ist man nicht an besonders enge Siedegrenzen gebunden; es ist aber zweckmäßig, den Siedebeginn der zu destillierenden Gemische mindestens 10, besser 20° über den Siedepunkt der benutzten Hilfsflüssigkeit zu legen.

800000066

Der zur Abtrennung einer gewissen Kohlenwasserstoffmenge benötigte Glykol-
einsatz kann in der Regel ^{recht} nicht genug sein, da das Glykol sich in den meisten
~~Fällen im Destillat schnell abscheidet und sofort in die Destillation zurück-~~
~~gegeben werden kann.~~ Besonders vorteilhaft wirkt sich die Tatsache aus, daß
die meisten Glykole-Kohlenwasserstoffe auch bei Siedehitze nur wenig lösen.
Man kann also aus einem Heißabscheider unmittelbar hinter der Kolonne die
Nichtalkohole als obere Schicht abziehen und die Glykole in den Sumpf zurück-
geben oder zur Erhaltung eines stärkeren Rücklaufes mit einem Teil der Kohlen-
wasserstoffe auf dem Kopf der Kolonne geben.

Man kann auch sehr breite Siedebänder in einer Destillation dadurch aufarbei-
ten, dass man erst ein niedriger siedendes Glykol einsetzt, und mit dessen
Hilfe die niederen Nichtalkohole entfernt, dieses abdestilliert und anschlies-
send so lange eine Alkoholfraktion abnimmt, bis wieder merkliche Kohlenwasser-
stoffmengen übergehen. Erneuter Zusatz eines höher siedenden Glykols lässt
mit diesem die höher siedenden Kohlenwasserstoffe übergehen. Dieses Verfahren
lässt sich während einer Destillation mehrmals wiederholen.

Zur Durchführung der Destillation sind alle gebräuchlichen Kolonnenformen geeignet.

Sobald die Kohlenwasserstoffe abdestilliert sind, wird das Destillat homogen. Es besteht jetzt aus der Schlepplüssigkeit mit mehr oder weniger Alkoholen und noch Spuren an Kohlenwasserstoffen, die sich jetzt durch Lösungsvermittlung der Alkohole im Glykol lösen. Verwendet man Glykole, die kein Azeotrop mit Alkoholen bilden, so kann bei Verwendung einer wirksamen Kolonne der Alkoholgehalt dieser Zwischenfraktion sehr niedrig gehalten werden. Diese Zwischenfraktion kann ohne weitere Behandlung für eine erneute Destillation eingesetzt werden. Temperaturanstieg am Kolonnenkopf zeigt dann an, daß das Schleppmittel restlos entfernt ist. Der Sumpf besteht praktisch nur aus Alkoholen.

Die Kohlenwasserstoff-Anteile enthalten meist noch 1-4 % Glykole, die z.B. durch Waschen mit Wasser leicht restlos entfernt werden können; man kann diese aber auch z.B. durch eine erneute Destillation als Azeotrop abtrennen.

Die Destillation kann, wie beschrieben, diskontinuierlich durchgeführt werden. Es ist aber besonders vorteilhaft, zumal bei Anwendung von Vakuum, kontinuierlich zu arbeiten.

Die in den „Nichtalkoholanteilen“ außer Paraffinen und Olefinen oft vorhandenen Ketone, Aldehyde und Laktone^{und Ester} verhalten sich bei der Destillation ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe. Sie gehen mit den Glykolen azeotrop über.

Als Ausgangsprodukte für dieses Verfahren dienen alle Gemische aliphatischer Alkohole mit Kohlenwasserstoffen und anderen sauerstoffhaltigen nichtalkoholischen Körpern, soweit sie über 200° sieden und destillierbar sind. Besonders geeignet sind Gemische, wie im wesentlichen Alkohole und Kohlenwasserstoffe, die durch Reduktion von CO über Eisenkatalysatoren erhalten werden; z.B. bei mittleren Drucken und bei niedrigeren Synthesetemperaturen als solche bei denen die Katalysatoren praktisch nur Kohlenwasserstoffe bilden. Man kann auch solche Gemische trennen, die nach dem sog. Oxoverfahren durch Anlagerung von CO an Olefinen bei höherem Druck über Kobaltkatalysatoren und anschließender Reduktion erhalten worden sind. Schließlich kann man die Reduktionsprodukte der Fettsäureoxydation vorteilhaft auf diese Weise in Alkohole und Nichtalkohole trennen.

Bei allen diesen Ausgangsprodukten kann man vorteilhaft eine Anreicherung der Alkohole schon vor der azeotropen Destillation dadurch durchführen, daß man die Alkohole der Extraktion mit einem selektiven Lösungsmittel, z.B. wässrigem Methanol, unterwirft, wobei eine Anreicherung, z.B. von 35 auf 80 % mit besonders geringen Mitteln durchführbar ist.

Die Anreicherung durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln, wie wässriges Methanol, liefert ein Ausgangsprodukt, das besonders gut geeignet für die erfindungsgemäße Behandlung ist, weil in ihm die Nichtalkohole vorwiegend niedriger molekularer Natur sind, also durch eine destillative Massnahme besonders leicht abzutrennen sind.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Volumteile.

Beispiel 1:

100 Teile eines Gemisches aus 80 Teilen Alkohol, 19,5 Teilen Kohlenwasserstoff und 0,5 Teilen Carbonylverbindungen im Siedebereich von 230 - 270°, gewonnen durch Methanolextraktion einer entsprechenden Fraktion eines Syntheseproduktes (Mitteldrucksynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff über Eisenkatalysatoren bei einer Synthesetemperatur von 185 - 188° und 25 at) werden mit 10 Teilen Butandiol 1,3 im Vakuum (20 mm) destilliert. Als Kolonne dient eine niedrige Füllkörperkolonne mit etwa 4 theoretischen Böden, das Rücklaufverhältnis ist etwa 1:4, wobei das überdestillierte Butandiol 1,3 mit einem Teil des azeotrop übergehenden Kohlenwasserstoffes auf den Kopf der Kolonne zurückgegeben wird. Bei 110° gehen 20 Teile über, die aus etwa 5 % Carbonylverbindungen, 3% Butandiol, 5,5 % höheren einwertigen Alkoholen und 8% Kohlenwasserstoffen bestehen. 30 Teile Glykol haben bis dahin die Kolonne passiert und sind wieder zurückgegeben worden. Unter Temperaturanstieg um 2 - 3° gehen anschließend 12 Teile eines Gemisches von 94 Teilen Butandiol, 2,2 Teilen Alkohol und 0,4 Teilen Nichtalkoholen über, das ohne weitere Behandlung in die nächste Destillation eingesetzt wird. Weiterer Temperaturanstieg um 10-12° zeigt das Ende der Destillation an. Der Sumpf besteht aus 77 Teilen, die mindestens zu 98 % aus Alkoholen bestehen. Aus der Kohlenwasserstofffraktion kann das Butandiol durch Waschen mit Wasser im Verhältnis 1:1 restlos entfernt werden.

Beispiel 2:

100 Teile eines Syntheseproduktes aus der gleichen Synthese wie im Beispiel 1, von 260 - 290° siedend bestehend zu 35% aus Alkoholen, Rest Kohlenwasserstoffe mit einer geringen Menge Carbonylverbindungen, werden unter Normaldruck mit 20 Teilen Butylenglykol 1,4 destilliert. Bis 225° gehen insgesamt 67 Teile eines Gemisches aus 4 % Butandiol, 4 % primären Alkoholen, Rest Kohlenwasserstoff mit 130 Teilen Butandiol über. In der Vorlage trennen sich die Kohlenwasserstoffe ab. Das Butandiol wird kontinuierlich in den Sumpf zurückgeführt. Während die Temperatur auf 227 - 229° steigt, wird das Destillat homogen. Es sind 22 Teile, bestehend aus 4 Teilen höheren Alkoholen, 0,5 Teilen Kohlenwasserstoffen und 17,5 Teilen Butandiol 1,4 und kann für eine erneute Destillation verwendet werden. Sobald die Sumpftemperatur 250° bedeutend übersteigt, wird die Destillation abgebrochen. Der Sumpf und die Kohlenwasserstofffraktion werden durch Waschen mit wenig Wasser von den geringen Butan 1,4 diolmengen befreit.

Beispiel 3:

Beispiel 3:

Ein Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisch im Siedebereich von 275 - 320°, gewonnen durch Anlagerung von CO und H₂ an höhere Olefine bei 200 at und Reduktion der entstandenen Aldehyde mit H₂, wird durch Methanol-extraktion auf einen Gehalt von ca. 75 % Alkoholen und 25 % Kohlenwasserstoffen gebracht. 100 Teile davon werden im Vakuum wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 10 Teilen Hexandiol 1,6 destilliert. Man erhält unter den gleichen Bedingungen 25 Teile Kohlenwasserstoff, der nur Spuren von Hexandiol und weniger als 1 % höherer Alkohole enthält, 11 Teile eines Gemisches aus Hexandiol (90 %) und Alkoholen (10 %) mit Spuren Kohlenwasserstoffen, das wieder eingesetzt wird und als Rückstand 75 Teile Alkohol in etwa 98 %iger Reinheit.

gez. Grünert

(A)

Man kann auf zwei Arten Fruchtsäure in einem Destillat
 nachzufinden, das man nach der Reife auf mit einem niedrigen
 Siedepunkte Glykolyse ^{und} dieser wird durch sie in verdünnter verdünnter
 Natriumsulfat mischt, dieses abdestilliert ^{und} es aufzuklären ^{lassen}
 Alkoholfraction abzusaugen, bis man merkliche Kollidationserscheinungen
 zeigt, ~~und man auf diesen Stoff oder auch auf glykolytische Mittel~~
~~kurze Siedepunkte kann in feineren Genuß nach jeder verdünnten Glykolyse~~
~~läßt sich dieses die feine verdünnte Kollidationserscheinung zeigen. Mit dem~~
~~feinen Siedepunkte Glykolyse ^{gibt} man Alkoholfraction ab, die man abdestilliert,~~
~~die die Siedepunkte mit der Fällung, ^{und} ~~abdestilliert~~ lassen~~
 dieses Reinsubstanz läßt sich ~~abdestilliert~~ verdünnen
 destillieren ~~reiner als~~ verdünnen.

(B)

Die Ammoniumsalze der Fettsäuren mit ~~Ammonium~~ ^{Salzkorn}
 Lösungsmittele, wie Ammonium Nitrat, sind ein Ausgangspunkt für
 Kupfer und gut geeignet für die ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} Lösung ist, mit
 in der die Natriumsulfat ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium}
 Natrium sind, also ein ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium}
 abzugeben sind, so ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium}
~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium}
 auf ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium} ~~ammonium~~ ^{ammonium}