

Ludwigshafen, Patent-Abteilung.

*Januar Hr. Hensold
" Bernold B*

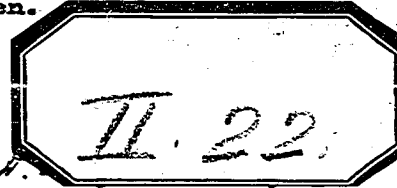
We./Schu. 7. April 1941. W.

Neuanmeldung: "Verfahren zur Abtrennung von Alkoholen aus nicht-wässrigen Flüssigkeiten."

//
Anbei übersenden wir Ihnen den Entwurf nebst Zeichnung zu einer Neuanmeldung über eine Arbeitsweise zur Isolierung von Alkoholen, die sich bei uns bewährt hat. Es liegt ihr die bekannte Veresterungsmethode mit Borsäure zugrunde, die wir in eine technisch gut durchführbare Form gebracht haben. Wir haben den Patentbesitz von Schimmel u. Co. (DRPP. 406 768, 444 640, 448 419) und die in letzter Zeit erschienene Neuanmeldung von Ludwigshafen (O.Z. 12 108) als bekannt vorausgesetzt.

Mit Rücksicht auf die schwebenden Projekte (Auschwitz), wo in kurzer Zeit eine Verhandlung mit auswärtigen Firmen nötig sein wird, möchten wir Sie ersuchen, die Anmeldung baldmöglichst zu bearbeiten und einzureichen.

Anlagen.



AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
73 9. 1941

7. April 1941.

Verfahren

zur Abtrennung von Alkoholen aus nichtwässrigen Flüssigkeiten.

Es ist bekannt, daß man Alkohole durch Zusatz von Borsäure und Erhitzen leicht in die Borsäureester überführen und dadurch Verbindungen mit wesentlich höherem Siedepunkt erzeugen kann. Es ist ferner bekannt, daß sich diese Ester durch Einwirkung von Wasser leicht spalten lassen, so daß man dann die Alkohole in reiner Form erhält. Ist der zu gewinnende Alkohol im Gemisch mit anderen Substanzen vorhanden, wie Kohlenwasserstoffen u. dgl., die den gleichen Siedepunkt wie die Alkohole aufweisen, so kann man auf diese Weise den alkoholischen Teil in eine hochsiedende Verbindung überführen und die unerwünschten Begleitstoffe durch Destillieren entfernen. Man hat dann nach Verseifung der hochsiedenden Ester den Alkohol in reiner Form gewonnen.

Nun hat sich ergeben, daß bei dem Verfahren verhältnismäßig hohe Borsäureverluste auftreten, wenn man die bei der Verseifung der Ester und Auswaschung der Alkohole mit Wasser anfallenden Borsäurelösungen eindampft, um die Borsäure wieder in fester Form zu gewinnen. Das Eindampfen solch erheblicher Wassermengen beansprucht außerdem Energien und entsprechende Apparaturen, die in den normalen Werkstoffen nicht auszuführen sind.

Ferner findet beim Abtrennen des Verseifungswassers vom Alkohol je nach dessen Molekulargewicht und Konstitution ein bestimmter Verlust durch Lösung oder Emulgieren in dem Wasser statt. Die Wiedergewinnung dieser Alkoholmengen ist oft nicht lohnend und bedingt infolgedessen Verluste in der Ausbeute.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Nachteile ganz erheblich verringern kann, wenn man die Verseifung der Borsäureester bei erhöhter Temperatur mit einer wässrigen Borsäurelösung

durchführt, diese bei der gleichen oder schwacherniedrigerer Temperatur von den Alkoholen trennt, vorzugsweise durch Absitzenlassen, die Borsäurelösung außerhalb des Verseifungsgefäßes abkühlt, die ausgefallene Borsäure abtrennt und das Filtrat im Kreislauf wieder zum Verseifungsgefäß zurückführt, während die feste Borsäure neuem Gemisch, aus dem der Alkohol abgetrennt wird, zur Umsetzung zugeführt wird.

Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß die Verseifung nicht allein mit reinem Wasser, sondern auch mit wässrigen Borsäurelösungen, die erfindungsgemäß im Kreislauf geführt werden, möglich ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die dem Alkohol frisch zugesetzte Borsäurelösung zwar verhältnismäßig verdünnt, nämlich bei gewöhnlicher oder niedriger Temperatur gesättigt ist, daß aber durch die beim Verseifungsprozeß entstandene freie Borsäure eine dauernde Anreicherung dieser Lösung stattfindet, so daß man zuletzt bei hohen Temperaturen, z.B. 98°, zu praktisch völlig gesättigten Lösungen gelangen kann. Es ist hierbei besonders überraschend, daß trotz dieser Anreicherung an Borsäure die Verseifung zugunsten des freien Alkohols nur verhältnismäßig geringer Mengen an Borsäurelösungen bedarf, so daß wässrige Borsäurelösungen mit Konzentrationen von 90 bis 100 % des Sättigungsgrades bei der Verseifungstemperatur, z.B. 95 bis 98°, entstehen können.

Als zweites überraschendes Moment hat sich ferner ergeben daß die nach der Verseifung mit der Borsäurelösung in den Alkoholen noch verbleibenden Borsäuremengen verhältnismäßig gering sind so daß sie zur Entfernung nur noch unbedeutende Waschwassermengen erfordern. Besonders vorteilhaft ist es, wenn man die zur Verseifung eingesetzte Borsäurelösung in ihrer Menge so bemißt, daß die Lösung nach der völligen Verseifung des Esters bei der Verseifung

bzw. Absetztemperatur bis zu 35 bis 60 % des Sättigungswertes an Borsäure enthält. Dadurch kann beim Abkühlen der Lösung noch viel Borsäure ausgeschieden werden.

Außerdem erzielt man durch diese Arbeitsweise den Vorteil recht geringer Restmengen an Borsäure in der alkoholischen Schicht, wodurch die zur Auswaschung benötigten Wassermengen verhältnismäßig niedrig bleiben.

Zur Reindarstellung von Alkoholen nach dem vorliegenden Verfahren eignen sich sämtliche bekannten Alkoholtypen. Es können aliphatische oder aromatische, alicyclische und zwischen diesen Typen gemischte Alkohole nach dieser Arbeitsweise gewonnen werden. Die Aromaten können in beliebiger Weise substituiert oder kondensiert sein, z.B. zu mehrringigen Aromaten, und dabei die Alkoholgruppe in einem Kern oder einer Seitenkette haben. Die Alkohole können eine oder mehrere Hydroxylgruppen haben. Vorteilhaft wendet man das Verfahren allerdings nur bei solchen Alkoholen an, die destillierbar sind, da nur bei solchen sich ein überragender Vorteil aus der Veresterung mit Borsäure und dadurch Umwandlung in höhersiedende Produkte ergibt. Bei nichtdestillierbaren Alkoholen entfällt dieser Vorteil. Als solche sind anzusehen Zucker und ähnliche Körper. Auch für die niederen Glieder der aliphatischen, geradkettigen Alkohole ist das vorliegende Verfahren nicht das zweckmäßigste, wohl aber bei solchen Alkoholen, die in Wasser nicht oder nur wenig löslich sind, z.B. bei Butylalkohol und dessen höheren Homologen.

Besonders geeignet ist das Verfahren zur Abtrennung von Alkoholen, die bei der Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Druck entstehen, vorzugsweise bei der Verwendung von eisenhaltigen Katalysatoren. In diesen Fällen sind die unerwünschten Begleitstoffe, von denen die Alkohole zu trennen sind, im wesent-

lichen gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bei dieser Synthese fallen bekanntlich Produkte von niedrigen bis zu den höchsten Kettenlängen an. Diejenigen Anteile, aus denen die Alkohole gewonnen werden sollen, werden zweckmäßig in solche Destillationsabschnitte zerlegt, daß die Alkohole nach der Veresterung so hochsiedende Ester bilden, daß sie von diesem Schnitt einen deutlichen Abstand haben.

Die Veresterung der alkoholhaltigen Gemische geschieht zweckmäßig unter Erhöhen der Temperatur. Diese ist zweckmäßig so zu wählen, daß die Entfernung des bei der Veresterungsreaktion gebildeten Wassers auf einfache Weise möglich ist. Dabei kann man das Wasser direkt abdestillieren oder gemäß Anmeldung J. 99 923 IVc/12 o (= O.Z. 12 108) eine Hilfsflüssigkeit zum Übertreiben verwenden, z.B. Benzol, Toluol oder Ähnliches.

Die Verseifung wird mit fester Borsäure durchgeführt. Dabei kann man die Borsäure in schwachfeuchtem Zustand so verwenden, wie sie bei dem Kreislaufverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung anfällt. Man kann die Veresterung durch Rühren u.dgl. in ihrer Geschwindigkeit steigern und für eine gleichmäßige Verteilung der festen Borsäure sorgen.

Die Veresterung kann in dem gleichen Gefäß stattfinden, in dem anschließend an die Veresterung die destillative Entfernung der Begleitstoffe, z.B. der Kohlenwasserstoffe, durchgeführt wird. Nachdem diese entfernt sind, wird erfindungsgemäß der Borsäureester verseift, indem man eine wässrige Borsäurelösung damit in innige Berührung bringt. Dieser Vorgang wird so geleitet, daß am Ende der Reaktion die Temperatur dem Siedepunkt des Wassers nahe ist, bei gewöhnlichem Druck etwa 95 oder 98° oder darunter. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, den Druck zu erhöhen. In diesen Fällen kann man bei etwas höherer Temperatur verseifen.

damit die Reaktion bei größerer Geschwindigkeit durchführen und die Löslichkeit der Borsäure in Wasser erhöhen. Zur innigen Durchmischung der organischen Substanz und der wässerigen Lösung wird zweckmäßig intensiv gerührt. Dies kann durch mechanisch bewegte Rührer, durch Einleiten von Gasen, Dämpfen, wie Wasserdampf u. dgl., durch Umpumpen der Flüssigkeiten z.B. mittels Zentrifugalpumpen usf. geschehen.

Nach beendeter Verseifung trägt man für gute Trennung der alkoholischen und wässerigen Schicht Sorge, z.B. indem man das Verseifungsgefäß sich selbst einige Zeit überläßt und die sich unten ansammelnde Borsäurelösung abzieht. Bei der Gestaltung des Veresterungsgefäßes nimmt man vorteilhaft auf diesen Vorgang Rücksicht, indem man die Gestalt der Wandungen, des Bodens, der Rührer- einrichtungen so ausbildet, daß eine möglichst quantitative Trennung der beiden Schichten durchführbar ist. Das Verseifungsgefäß wird während des Trennvorganges auf möglichst konstanter Temperatur gehalten, um Thermoströmungen oder Ausfällen von Borsäure durch Abkühlen der wässerigen Lösung zu vermeiden. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, während der Dauer der Verseifung den Sauerstoff der Luft fernzuhalten, um unerwünschte Oxydationsvorgänge zu vermeiden.

Beim Abkühlen der heißen, nur zum Teil oder ganz gesättigten Borsäurelösung scheidet sich die Borsäure in fester Form ab. Man kann die Abkühlung beliebig weit vor sich gehen lassen, z.B. durch Verwendung von gewöhnlichem Kühlwasser ^{und} auf etwa 20°, oder man kann auch nahe an die mögliche Grenze von 0° heruntergehen, z.B. auf +2°. Die feste Borsäure wird auf die bekannten Arten von Mutterlauge getrennt, z.B. durch Filtrieren in Filtermutschen, Filterpressen u.dgl.. Man kann die Säure aber auch auf andere Wei-

se, z.B. durch Dekantieren, Abschleudern, zur Abscheidung bringen.

Es ist wichtig, daß die Borsäure in gut filtrierbarer Form anfällt. Man regelt deshalb die Abkühlgeschwindigkeit, die Strömungsverhältnisse u.dgl. so, daß sie sich in solcher Form ausscheidet. Den Kühler, die Rohrleitungen usw. bildet man so aus, daß ein Absetzen der Borsäure an unerwünschter Stelle nicht stattfindet oder, wenn es eintritt, die Borsäure leicht entfernt werden kann.

Die gewonnene Borsäure wird nun im Kreislauf zurückgeführt und einer frischen Charge, in der Alkohol verestert werden soll, zugesetzt. Sie kann in der schwachfeuchten Form verwendet werden, wie sie z.B. nach dem Abschleudern anfällt. Man kann sie jedoch auch von diesen geringen Wassermengen noch befreien, und zwar durch Verdrängen des Wassers mit organischen Flüssigkeiten oder durch Überleiten von trockenen Gasen, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, Erhitzen der Borsäure u.dgl..

Die Mutterlauge wird zur Verseifung weiterer Ester Mengen zurückgeleitet.

Die nach der Verseifung anfallenden und von der wässrigen Lösung abgetrennten Alkohole enthalten noch geringe Mengen von Borsäure. Diese Borsäure wird nun zweckmäßig durch Auswaschen mit Wasser entfernt. Der Waschprozeß geschieht wiederum am besten bei erhöhter Temperatur, vor allem bei hochmolekularen Alkoholen, da diese dann dünnflüssig sind. Ferner führt man die Auswaschung zweckmäßig in bekannter Weise im Gegenstrom durch. Dabei kann man diskontinuierlich auf etwa folgende Art verfahren:

Man unterteilt den Waschprozeß in einzelne Stufen, z.B. drei und mehr, wobei man in die letzte Feinreinigungsstufe tri-

sches, borsäurefreies Wasser einbringt und die in jeder Stufe anfallende, beladene Borsäurelösung in die vorhergehende Waschstufe überführt. Aus der letzten Stufe, die die konzentrierteste Waschlösung enthält, wird vorteilhaft so viel Borsäurelösung in den Verseifungskreislauf übergeführt, als dem Verschwinden von Wasser für die Verseifungsreaktion entspricht. Aus dem Rest der konzentriertesten Waschlösung wird die Borsäure, vorzugsweise durch Eindampfen der Lösung, isoliert. Die Alkohole können nach dieser Reinigung meist ohne weitere Maßnahmen verwendet werden.

Man kann das Verfahren in allen Stufen kontinuierlich oder auch periodisch betreiben. Dabei kann man zwischen den einzelnen Stufen Vorratsgefäße einschalten, die eine gewisse Pufferung zwischen den Verfahrensstufen erlauben.

Beispiel.

Bei einer Synthese von organischen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter einem Druck von 20 Atm. in Gegenwart eines Eisenkatalysators fiel ein Erzeugnis folgender Zusammensetzung an:

50 % Alkohole
40 % Olefine
9 % Paraffinkohlenwasserstoffe
1 % Säuren, Ketone u.dgl..

In Siedebänder aufgeteilt ergaben sich hieraus folgende Fraktionen:

0 bis 100°	30 %
100 " 200°	20 %
200 " 300°	16 %
300 " 400°	17 %
Rückstand	17 %

Um die Alkohole in den Anteilen von 200 bis 400° zu ge-

winnen, wurden die beiden Fraktionen getrennt wie folgt behandelt:

Beispielsweise werden 100 kg der Fraktion 300 bis 400° entsprechend einem Alkoholgehalt von 72 Gew.-% in Veresterungsgefäß A mit 6,6 kg Borsäure und 575 kg Benzol als Veresterungshilfsflüssigkeit unter starkem Rühren auf 90° C erhitzt. Dabei destillieren im Verlaufe von 2 Stunden zusammen mit 575 kg Benzol 4,8 kg Wasser ab. Die Dämpfe werden in einem Kühler B kondensiert und die Flüssigkeiten in einem Abscheidegefäß C voneinander getrennt, von wo aus das Benzol zu neuer Verwendung zurückgeführt werden kann. Anschließend wird die Destillation unter Vakuum fortgesetzt. Dabei werden die eingebrachten Kohlenwasserstoffe des ursprünglichen Siedebandes übergetrieben, im Kühler B kondensiert und in einem Abscheider D gesammelt, von wo aus sie abgelassen werden können (28 kg). Das in der Veresterungsblase A hinterbleibende Borsäureestergemisch wird nun in flüssigem Zustand in das Verseifungsgefäß E übergeführt, wo es zusammen mit 55,5 kg einer 2,6%igen wässrigen Borsäurelösung bei 95°C unter intensivem Rühren im Laufe einer halben Stunde verseift wird. Anschließend wird bei abgestellter Rührung und konstantgehaltener Temperatur von 95° das Absitzenlassen der wässrigen Borsäurelösung vom gebildeten Alkoholgemisch bewirkt, was in etwa einer halben Stunde geschehen ist. Die heiße Borsäurelösung, die nunmehr 10,9 Gew.-% (= 38,5 % des Sättigungsgehaltes bei 95°C), Borsäure enthält, wird über das Schauglas F durch den Dreiweghahn G in das Kühlgefäß H abgezogen, wobei das Schauglas F eine leichte Unterscheidung der Schichten ermöglicht.

Im Kühlgefäß H erfolgt die Anskühlung der Borsäure-

Lösung auf +2°C, wobei sich die Borsäure kristallin ausscheidet. Dabei wird in dem Gefäß ein Rührwerk I bewegt. In dem Kühlgefäß H setzt sich die Borsäure auf dem Grund des Gefäßes ab und wird in eine kontinuierlich arbeitende Zentrifuge K abgelassen. Sie wird aus dieser durch Abschalen entfernt und gelangt in ein Vorratsgefäß L. Der Borsäureanfall beträgt 5,2 kg. Die Borsäure wird in das Veresterungsgefäß A gebracht und für die nächste Operation wieder verwendet.

Aus der Zentrifuge K ablaufende Mutterlauge gelangt in ein Puffergefäß M. Die Menge beträgt 50,5 kg. Aus diesem Gefäß kann sie für eine nächste Operation wieder eingesetzt werden, wobei sie durch eine Pumpe dem Verseifungsgefäß E zugeführt wird.

Die bei der Verseifung entstandenen freien Alkohole werden gleichfalls über den Dreiweghahn G in das beheizte Vorratsgefäß O abgezogen. Ihre Menge beträgt 72 kg. Sie enthalten noch 1,5 kg Borsäure im gelösten Zustand. Zwecks Entfernung dieser Borsäure wird das Alkoholgemisch vom Zwischengefäß O in ein Waschgefäß P übergeführt. Dort wird es mit 56,2 kg Waschflüssigkeit gewaschen. Im Waschgefäß P werden wiederum die beiden Schichten voneinander absitzen gelassen und getrennt. Dabei wandert das Wasser in das Zwischengefäß Q, während der Alkohol in das nächste Auswaschgefäß R abläuft, dort wiederum mit Wasser gewaschen und zuletzt in dem Gefäß S einer letzten Wasserwaschung unterzogen wird. In diesem Auswaschgefäß verwendet man reines Wasser. Das gebrauchte Wasser wird über Vorratsgefäß T in die vorletzte Waschstufe R übergeführt. Von dort geht das nun stärker angereicherte Wasser über das Vorratsgefäß U in die Waschstufe P. Aus dem Zwischengefäß Q für stark angereichertes Waschwasser

wird es zum Teil nach dem Verseifungskreislauf zwischen G und H eingebracht. Der Rest wird durch Eindampfen auf Borsäure verarbeitet.

Patentansprüche:

1.) Verfahren zur Abtrennung von Alkoholen, die in Wasser nicht oder nur beschränkt löslich und destillierbar sind, aus nichtwässerigen Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen, die nicht zu verestern sind, durch Bindung als Borsäureester und Abdestillieren der übrigen nicht-veresterten Gemischbestandteile, Aufspaltung der Borsäureester durch Wasser und Abscheidung der Alkohole, gekennzeichnet durch eine Kombination folgender Maßnahmen:

Die Verseifung der Borsäureester wird bei erhöhter Temperatur mit einer wässerigen Borsäurelösung durchgeführt, diese wird bei der gleichen oder schwacherniedrigerer Temperatur von den Alkoholen getrennt, vorzugsweise durch Absitzenlassen; die Borsäurelösung wird außerhalb des Verseifungsgefäßes abgekühlt, die ausgefallene Borsäure abgetrennt und das Filtrat im Kreislauf wieder zum Verseifungsgefäß zurückgeführt, während die feste Borsäure neuem Gemisch, aus dem der Alkohol abgetrennt werden soll, zur Veresterung zugeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Menge der zur Verseifung eingesetzten Borsäurelösung so bemessen wird, daß sie nach der völligen Verseifung des Esters bei der Verseifungs- bzw. Absetztemperatur 35 bis 60 % der Borsäure enthält, die einer völligen Sättigung bei der betreffenden Temperatur entspricht.

3.) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dad. gek., daß die von der Borsäurelösung nach der Verseifung abgetrennte Alkoholschicht kontinuierlich oder diskontinuierlich im Gegenstrom mit

Wasser gewaschen wird, wobei von dem am meisten Borsäure enthaltenden Waschwasser dem Verseifungskreislauf zugesetzt wird, vorzugsweise in solcher Menge, wie sie dem Bedarf an Wasser für die Verseifungsreaktion entspricht, und daß aus dem Rest des Waschwassers die Borsäure isoliert wird, vorzugsweise durch Eindampfen der Lösung.

7. April 1941.

Zu Neuanmeldung: "Verfahren zur Abtrennung von Alkoholen aus nichtwässrigen Flüssigkeiten."

