

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEN AM
22. OKTOBER 1940

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 697756

KLASSE 12^o GRUPPE 5⁰²

I 58726 IVd/12^o

1040

* Dr. Paul Herold, Dr. Karl Smeykal und Dr. Rudolf Grogger
in Leuna, Kr. Merseburg,
sind als Erfinder genannt worden. *

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Reinigung von Alkoholen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 4. August 1937 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 26. September 1940

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

5 Durch Synthese, durch Gärung oder durch
Holzverkohlung gewonnene aliphatische Alko-
hole enthalten häufig Carbonylverbindungen,
wie Aldehyde oder Ketone, die infolge ihrer
chemischen Reaktionsfähigkeit und ihres un-
angenehmen Geruchs die Verwendbarkeit der
Alkohole stark beschränken. Diese Verun-
reinigungen sind durch einfache Destillation
nicht abtrennbar. Man hat nun u. a. schon
10 vorgeschlagen, die Alkohole in Gegenwart von
Aminen, z. B. Anilin, gegebenenfalls in Gegen-
wart geringer Mengen Mineralsäure, zu destil-
lieren, wobei die Aldehyde und Ketone in
höher siedende Produkte übergeführt werden,
15 so daß der reine Alkohol sich nunmehr, durch
Destillation abtrennen läßt. Dieses Verfahren
ist jedoch nur dann anwendbar, wenn die Alko-

hole wasserfrei oder hochkonzentriert sind.
Bei Anwesenheit größerer Wassermengen in
dem Ausgangsprodukt gelingt es aber bei 20
dieser Arbeitsweise auch unter sorgfältigster
Rektifikation nicht, Produkte zu erhalten, die
frei von Carbonylverbindungen sind.

Es wurde nun gefunden, daß man reine
Alkohole auch aus ihren größeren Mengen 25
Wasser enthaltenden, durch Carbonylverbin-
dungen verunreinigten, Lösungen oder Gem-
ischen in einfacher Weise erhält, wenn man
diese Lösungen u. dgl. mit primären Aminen
bei einer wesentlich über dem Siedepunkt des
zu reinigenden Alkohols liegenden Temperatur 30
bei erhöhtem Druck in flüssigem Zustand be-
handelt. Das Verhältnis von Wasser zu Alkohol,
das in dem Ausgangsgemisch vorliegt, ist hier-

bei ohne Einfluß auf die Wirksamkeit der Reinigung. Ebenso kann der Gehalt des zu reinigenden wäßrigen Alkohols an Carbonylverbindungen beliebig hoch sein.

In den meisten Fällen wird es sich darum handeln, aus Methyl- bzw. Äthylalkohol-Wasser-Gemischen die darin enthaltenen Carbonylverbindungen zu entfernen, doch können auch wasserhaltige höhere Alkohole, wie Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol nach diesem Verfahren gereinigt werden.

Besonders zweckmäßig verwendet man höher siedende Amine, wie Isohexyl-, Isoheptyl- oder Oktylamin, oder auch noch höher siedende Amine, wie das Dodecylamin, da diese in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit den Carbonylverbindungen weitgehend in Alkohol-Wasser-Gemischen unlöslich sind und daraus gleichzeitig mit der Hauptmenge des nicht umgesetztenamins als spezifisch leichtere Schicht abgetrennt und dann aufgearbeitet werden können.

Die Reinigung kann bei Temperaturen bis über 200° vorgenommen werden, am günstigsten arbeitet man jedoch bei 170 bis 190°.

Das Verfahren kann beispielsweise so ausgeführt werden, daß man den rohen wäßrigen Alkohol mit einem Überschuß an Amin versetzt und, vorteilhaft nach Abtrennung der spezifisch leichteren Schicht, die das aus dem Amin mit einem Teil der vorhandenen Carbonylverbindungen gebildete Reaktionsprodukt enthält, in einem reichlich angefüllten druckfesten Behälter die erforderliche Zeit, im Durchschnitt 30 bis 60 Minuten lang, auf die erwähnte Temperatur erhitzt und anschließend bei gewöhnlichem Druck rektifizierend destilliert.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, das Amin und den wasserhaltigen Alkohol getrennt und fortlaufend unter einem Druck, bei dem die Umsetzung noch in flüssiger Phase stattfindet, in ein auf die angegebene Temperatur erhitztes Druckgefäß einzuführen und dann unmittelbar in eine Destillierkolonne zu entspannen.

In jedem Falle erhält man nach der Destillation der auf diese Weise behandelten wasserhaltigen Rohalkohole ein Destillat, in dem auch mit empfindlichen Reagenzien, wie m-Phenylendiaminchlorhydrat, keine Aldehyde mehr nachweisbar sind.

Beispiel 1

3800 Gewichtsteile eines Methanol-Wasser-Gemisches vom spez. Gewicht 0,950 und mit einem Aldehyd Gehalt von 0,8%, berechnet als Butyraldehyd, wie es bei der Aufarbeitung eines durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd unter Druck erhaltenen Roh-

produktes entsteht, werden mit 200 Gewichtsteilen i-Hexylamin 15 Minuten lang geschüttelt. Man läßt dann stehen, bis eine Schichtenbildung eingetreten ist. (Aus der spezifisch leichteren Schicht kann man durch Destillation aus saurer Lösung ein zur Hauptsache aus Isobutyraldehyd bestehendes Aldehydgemisch erhalten.)

Die sich bildende untere Schicht wird im Druckgefäß im Verlauf von 2 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich die vorher einheitliche Lösung wiederum in zwei Schichten geschieden. Die spezifisch leichtere Schicht enthält die Verunreinigungen in Form der unlöslichen Aminumsetzungsprodukte. Die untere Schicht liefert bei der rektifizierenden Destillation 750 Gewichtsteile eines Methylalkohols, der sich mit 1%iger m-Phenylendiaminchlorhydratlösung nicht mehr gelb färbt.

Beispiel 2

3800 Gewichtsteile des in Beispiel 1 verwendeten Methanol-Wasser-Gemisches werden mit 100 Gewichtsteilen i-Hexylamin geschüttelt. Nach Schichtentrennung wird die untere Schicht unter einem Stickstoffdruck von 100 atü kontinuierlich in ein auf 180° erhitztes und mit Füllkörpern ausgestattetes Rohr eingepreßt. Das Umsetzungsprodukt wird nach Entspannung auf gewöhnlichen Druck rektifizierend destilliert. Man erhält 7600 Gewichtsteile eines vollständig aldehydfreien Methanols.

Beispiel 3

3800 Gewichtsteile eines aus dem synthetisch erhaltenen Rohprodukt gewonnenen Methanol-Wasser-Gemisches vom spez. Gewicht 0,939 und mit einem Aldehyd Gehalt von 1,13%, berechnet als Butyraldehyd, werden mit 276 Gewichtsteilen i-Heptylamin versetzt und ohne Trennung der gebildeten Schichten im Druckgefäß im Verlauf von 2 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur tritt Schichtenbildung ein. Die obere Schicht wird abgetrennt und aus der unteren durch rektifizierende Destillation vollkommen aldehydfreies Methanol erhalten.

Beispiel 4

Das im Beispiel 3 benutzte rohe Methanol-Wasser-Gemisch und das i-Heptylamin werden getrennt in ein auf 180° erwärmtes und unter einem Druck von 30 atü stehendes, mit Ringen gefülltes Reaktionsrohr cingedrückt. Aus dem das Reaktionsrohr verlassenden Umsetzungsprodukt erhält man durch rektifizierende Destillation aldehydfreies Methylalkohol.

Beispiel 5

4000 Gewichtsteile eines bei der Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen n-Propylalkohol-Wasser-Gemisches vom spez. Gewicht 0,940 mit einem Aldehydgehalt von 1,4%, berechnet als Amylaldehyd, werden mit 250 Gewichtsteilen Isooctylamin versetzt und im Druckgefäß 30 Minuten lang auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die obere Schicht abgetrennt und die untere Schicht rektifizierend destilliert.

Das erhaltene Destillat ist vollkommen aldehydfrei.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Reinigung von größeren Mengen Wasser enthaltenden, durch Carbonsylverbindungen verunreinigten Alkoholen durch Behandlung mit primären,

zweckmäßig höher siedenden Aminen in flüssigem Zustand, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer wesentlich über dem Siedepunkt des zu reinigenden wasserhaltigen Alkohols liegenden Temperatur unter erhöhtem Druck arbeitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Behandeln mit einem Überschuß an Amin gegebenenfalls entstehende spezifisch leichtere Schicht vor der Druckerhitzung des wasserhaltigen Alkohols abgetrennt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in fortlaufendem Betriebe den wäßrigen Alkohol und das Amin getrennt unter einem Druck, der die Behandlung in flüssigem Zustand gestattet, einem erhitzten Druckgefäß zuführt, aus dem das umgesetzte Gemisch in eine Destillierkolonne entspannt wird.