

L.W., 15. Februar 1945. X
C.

Vorahren zur Entfernung von Nichtalkoholen aus Gemischen mit
Alkoholen von mehr als 8 C-Atomen durch azeotrope Destillation.

(K.W.-Abtrennung mit Glykolen).

Es ist bekannt, daß man die im Erdöl vorkommenden Kohlenwasserstoffe dadurch rein darstellen kann, daß man sie nach Zerlegung in enge Siedebänder unter Zusatz einer Flüssigkeit, die mit einem Teil der darin enthaltenen Stoffe konstant siedende Gemische bildet, erneut destilliert, wobei eine Trennung z.B. in Paraffine und Naphtene bzw. Aromaten durchgeführt werden kann. Als solche Hilfsflüssigkeit sind z.B. vorgeschlagen worden Methanol, Acetonitril, Glykolmonoalkyläther, Alkyläther der Glykolhalbester. Will man aus Gemischen von Alkoholen mit mehr als 8 C-Atomen mit etwa gleichhoch siedenden Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls in Gegenwart geringer Mengen neutraler sauerstoffhaltiger Nichtalkohole, wie Carbonylverbindungen, Lactone Äther usw., die Alkohole rein herstellen, so sind die genannten Flüssigkeiten teils ungeeignet, teils in ihrer Anwendung wenig befriedigend. Die niedrigersiedenden Flüssigkeiten, wie Methanol und Acetonitril, kommen deshalb nicht in Betracht, weil sie nur sehr geringe Mengen der höheren Nichtalkohole mitnehmen. Die bisher empfohlenen höhersiedenden Flüssigkeiten sind aus verschiedenen Gründen ebenfalls wenig geeignet. Ihr Wirkungsgrad ist im allgemeinen gering, das heißt, trotz richtiger Siedelage (die Schleppflüssigkeit 20 bis 60° unter dem zu destillierenden Gemisch siedend) sind die Mengen der azeotrop überdestillierten Nichtalkohole im Verhältnis zum Schleppmittel gering. Die Monoalkyläther haben den weiteren Nachteil, daß sie die destillierten Nichtalkohole lösen. Zu ihrer Gewinnung ist also ein weiterer Arbeitsgang nötig, z.B. Ausfällen der Nichtalkohole mit Wasser und Aufarbeiten des nun vorliegenden wasserigen Glykolmonoalkyläthers.

Es ist bekannt, daß z.B. Glykol mit einer großen Anzahl organischer Verbindungen, darunter sowohl Kohlenwasserstoffe als auch aliphatische Alkohole, niedrigsiedende azeotrope Gemische bildet. Ähnliches ist von Glycerin und Pinakon beschrieben.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß mit Glykol als Schleppmittel trotzdem eine sehr weitgehende Trennung eines Gemisches von höheren Alkoholen über 8 C-Atome und





Nichtalkoholen in diesen beiden Gruppen möglich ist. (Anmerkung zur Patentabteilung Lu: Dies beruht teilweise darauf, daß die Azeotrope der Kohlenwasserstoffe mit Glykol zum Teil erheblich niedriger sieden als die Azeotrope gleichhoch siedender Alkohole mit Glykol, ferner darauf, daß die Azeotrope der Kohlenwasserstoffe erheblich mehr Kohlenwasserstoffe 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 im folgenden Absatz aufgeführt.) Zur Trennung besonders hochsiedender Alkohole von den begleitenden Nichtalkoholen ist z.B. Glycerin geeignet. Noch wesentlich wirksamer als Glykol und Glycerin sind andere, substituierte Glykole, z.B. Butandiol - 1,3, Butandiol - 1,4, Hexandiol - 1,6, in besonderen Fällen Pinakon oder länger-kettige Glykole.

In den meisten Fällen, z.B. bei der Anwendung von Glykol, Glycerin oder nicht- oder wenigverzweigten 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 besondere Eignung der Glykole als Hilfsflüssigkeit bei der azeotropen Destillation der Nichtalkohole aus Gemischen mit Alkoholen. Da die zweiwertigen Alkohole 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 Alkoholgemisches nach der niedrigsiedenden 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. durch Extraktion oder Fällung, daraus gewonnen werden.

Besondere Vorteile bietet die Verwendung solcher Glykole als Hilfsflüssigkeiten, die zwar 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; das letzte zeigt allerdings den schon besprochenen Nachteil, daß es auch die Kohlenwasserstoffe auflöst und von diesen durch einen besonderen Arbeitsgang getrennt werden muß.

Ein weiterer bemerkenswerter Vorteil der beanspruchten Glykole



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 vermindertem Druck, kontinuierlich zu arbeiten.

Die in den "Nichtalkoholanteilen" außer Paraffinen und Olefinen oft vorhandenen Ketone, Aldehyde, Lactone und Ester verhalten sich bei der Destillation ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe. Sie gehen mit den Glykolen über.

Der zur Abtrennung einer gewissen Kohlenwasserstoffmenge benötigte Glykoleinsatz kann in der Regel recht gering sein, da das Glykol sich in den meisten Fällen im Destillat schnell abscheidet und sofort in die Destillation zurückgegeben 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 zurückführen oder zur Erhaltung eines stärkeren Rücklaufes mit einem Teil der Kohlenwasserstoffe auf den Kopf der Kolonne geben.

Man kann auch sehr breite Siedebänder in einer Destillation dadurch aufarbeiten, daß man erst ein niedrigersiedendes Glykol einsetzt, und mit dessen Hilfe die niederen Nichtalkohole entfernt, dieses abdestilliert und anschließend so lange eine Alkoholfraktion abnimmt, bis wieder merkliche Kohlenwasserstoffmengen übergehen. Erneuter Zusatz eines höhersiedenden Glykols läßt mit diesem die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe übergehen. Dieses Verfahren läßt sich während einer Destillation mehrmals wiederholen.

Als Ausgangsstoffe für dieses Verfahren dienen alle Gemische aliphatischer Alkohole mit Kohlenwasserstoffen und anderen sauerstoffhaltigen nichtalkoholischen Verbindungen, soweit sie über 200° sieden und destillierbar sind. Besonders zweckmäßig ist es, das Verfahren auf Gemische anzuwenden, die im wesentlichen aus Alkoholen und Kohlenwasserstoffen bestehen, wie sie durch Reduktion von Kohlenoxyd über Eisenkatalysatoren erhalten werden, z.B. bei mittleren Drucken und bei niedrigeren Synthesetemperaturen als denjenigen, bei denen die Katalysatoren praktisch nur Kohlenwasserstoffe bilden. Man kann auch solche Gemische trennen, die nach dem sogenannten Oxidverfahren

durch Anlagerung von Kohlenoxyd an Olefine bei höherem Druck über Kobaltkatalysatoren und anschließende Reduktion erhalten worden sind. Schließlich kann man auf diese Weise auch die Reduktionsprodukte aus der Fettsäureoxydation vorteilhaft in Alkohole und Nichtalkohole trennen.

Bei allen diesen Ausgangsstoffen kann man vorteilhaft eine Anreicherung der Alkohole schon vor der azeotropen Destillation dadurch vornehmen, 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 einfachen Mitteln durchführbar ist. Man erhält auf diese Weise einen Ausgangsstoff, der für die erfindungsgemäße Behandlung besonders gut geeignet ist, weil in ihm die Nichtalkohole vorwiegend niedermolekularer Natur sind, also durch eine destillative Maßnahme besonders leicht abzutrennen sind.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Raumteile.

Beispiel 1:

100 Teile eines Gemisches aus 80 Teilen Alkohol, 19,5 Teilen Kohlenwasserstoffen und 0,5 Teilen Carbonylverbindungen im Siedebereich von 230 bis 270°, gewonnen durch Methanolextraktion einer entsprechenden Fraktion eines Syntheseproduktes (Mitteldrucksynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff über Eisenkatalysatoren bei einer Temperatur von 185 bis 188° und 25 at) werden mit 10 Teilen Butandiol-1,3 im Vakuum (20mm) 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 2,5% Carbonylverbindungen, 3% Butandiol, 5,5% höheren einwertigen Alkoholen und 89% Kohlenwasserstoffen bestehen. 30 Teile Glykol haben bis dahin die Kolonne passiert und sind wieder zurückgegeben worden. Unter Temperaturanstieg um 2 bis 3° destillieren anschließend 12 Teile eines Gemisches aus 94 Teilen Butandiol, 2,2 Teilen Alkohol und 0,4 Teilen Nichtalkoholen über, das ohne weitere Behandlung in den nächsten Arbeitsgang eingesetzt wird. Ein weiterer Temperaturanstieg um 10 bis 12° zeigt das Ende der Destillation an. Der Sumpf besteht aus 77 Teilen, die mindestens zu 98% aus Alkoholen bestehen. Aus der Kohlenwasserstoff-Fraktion 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, mit einem Siedebereich von 260 bis 290°, die zu 35% aus Alkoholen und zu 65% aus Kohlenwasserstoffen mit einer geringen Menge Carbonylverbindungen bestehen, werden unter gewöhnlichem Druck mit 20 Teilen Butylenglykol-1,4 destilliert. Bis 225° gehen insgesamt 67 Teile eines Gemisches aus 4% Butandiol, 4% primären Alkoholen und 92% Kohlenwasserstoffen mit 150 Teilen Butandiol über. In der Vorlage trennen sich die Kohlenwasserstoffe ab. Das Butandiol wird kontinuierlich in den Sumpf zurückgeführt. Während die Temperatur auf 227 bis 229° steigt, wird das Destillat homogen. Es beträgt 22 Teile, bestehend aus 4 Teilen höherer Alkohole, 0,5 Teilen Kohlenwasserstoffe und 17,5 Teilen Butandiol-1,4, und kann für eine erneute Destillation verwendet werden. Sobald die Sumpftemperatur 250° stark übersteigt, wird die Destillation abgebrochen. Der Sumpf und die Kohlenwasserstoff-Fraktion werden durch Waschen mit wenig Wasser von den geringen Butan-1,4-diol-Mengen befreit.

Beispiel 3:

Ein Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisch im Siedebereich von 275 bis 320°, gewonnen durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an höhere Olefine bei 200 at und Reduktion der entstandenen Aldehyde mit Wasserstoff, wird durch Methanolextraktion auf einen Gehalt von etwa 75% Alkoholen und 25% Kohlenwasserstoffen gebracht. 100 Teile davon werden im Vakuum, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 10 Teilen Hexandiol-1,6 destilliert. Man erhält unter den gleichen Bedingungen 25 Teile Kohlenwasserstoffe, die nur Spuren von Hexandiol und weniger als 1% höhere Alkohole enthalten, 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.

Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zum Entfernen von Nichtalkoholen aus Gemischen mit Alkoholen mit mehr als 8 C-Atomen durch azeotrope Destillation, dad.gek., daß als Hilfsflüssigkeit zwei- oder dreiwertige Alkohole benutzt werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dad.gek., daß als Hilfsflüssigkeit solche zwei- oder dreiwertige Alkohole benutzt werden, die die Nichtalkohole nicht oder wenig lösen.
- 3.) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dad.gek., daß als Hilfsflüssigkeit solche zwei- oder dreiwertige Alkohole benutzt werden, die zwar mit den Nichtalkoholen, aber nicht mit den Alkoholen Azeotrope bilden.
- 4.) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dad.gek., daß die azeotrope Destillation unter vermindertem Druck ausgeführt wird.