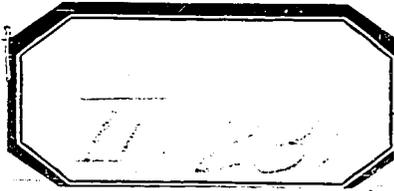


Hauptlaboratorium  
Versuchsgruppe No. 219  
Ber. Nr. 456/44

Leuna Werke, 22. 11. 1944



Dr. Meusel

Abtrennung aliphatischer Alkohole von Begleitkohlenwasserstoffen  
durch Extraktion mit wässrigem Methanol

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	3
II. Experimentelle Grundlagen	3
1. Löslichkeit der Alkohole und Kohlenwasserstoffe in wässrigem Methanol	3
2. Löslichkeitskurve von Synolprodukten	4
3. Extraktion im Gegenstrom	6
4. Bestimmung der Mindestlösungsmittelmenge für die Gegenstromextraktion	6
5. Extraktion der Oxoalkohole	8
6. Die Aufarbeitung der Extrakte	9
III. Praktische Durchführung der Extraktion	9
1. Dreistufenapparatur	9
2. Füllkörperkolonne	10
3. Zusammenstellung der Ergebnisse	10
IV. Zusammenfassung	12

## I. Einleitung

Die neueren Alkoholsynthesen, wie z.B. die Synolsynthese und das Oxoverfahren liefern als Primärprodukte stets ein Gemisch von Alkoholen und Begleitkohlenwasserstoffen. Während sich beim Oxoverfahren die Alkohole durch Destillation abtrennen lassen, sofern genügend scharfe und schmale Siedebänder als Rohprodukte eingesetzt wären, fallen beim Synolverfahren die Alkohole im Gemisch mit gleich hoch siedenden Nichtalkoholanteilen an. Beim Synolverfahren ist die Abtrennung der Alkohole daher nur durch nachstehende Wege möglich:

1. Chemische Bindung der Alkohole durch Veresterung mit meist mehrbasischen Säuren, wie z.B. Borsäure, Arsensäure, Adipinsäure, Phthalsäure u.a., die hochsiedende Ester ergeben.
2. Physikalische Trennverfahren, wie z.B. durch Adsorption an Kieselgel, oder durch Ausnutzung der leichteren Löslichkeit der Alkohole in wässrigen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Methanol, Athanol, Aceton u. ä.

Nachdem durch Vorversuche von Dr. Reisinger gezeigt worden war, daß wässriges Methanol gute Aussichten als Extraktionsmittel für die Alkohole bietet, wurde die Aufgabe gestellt, die Leistungsfähigkeit der Methanolextraktion eingehend zu studieren und die Grundlagen für ein technisch ausführbares Verfahren zu liefern.

## II. Experimentelle Grundlagen

### 1. Löslichkeit der Alkohole und Kohlenwasserstoffe in wässrigem Methanol

Die Alkohole sind in niedriger oder mittlerer Siedelage im Vergleich mit den Kohlenwasserstoffen des gleichen Siedebereiches wesentlich besser in wässrigem Methanol löslich. Es wurden insbesondere die Synolfractionen 120 - 170°, 170 - 220°, 220 - 270° und 270 - 320° untersucht. Die einzelnen Fractionen wurden über den Borsäureester in Alkohole und Kohlenwasserstoffe getrennt und ihre Löslichkeit in wässrigem Methanol einzeln bestimmt. Abb. I gibt an, wieviele Volumenteile (methanolhaltige) Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole der Fraction 120 - 170° bei abnehmender Methanolkonzentration ungelöst als obere Schicht übrigbleiben. Man sieht, daß die Kohlenwasserstoffe (Kurve 1) bei Methanolverdünnungen, bei denen die Alkohole (Kurve 2) noch völlig gelöst bleiben, bereits praktisch unlöslich sind. Sowohl die Alkohole als auch die Kohlenwasserstoffe fallen innerhalb eines ziemlich engen Konzentrationsbereiches nahezu vollständig aus. Die Alkoholkurve übersteigt zunächst die 100 % Grenze, weil die Alkohole ziemlich Mengen Methanol gelöst enthalten. Eine je höhere Fraction man nun für diese Untersuchung benutzt, bei umso höherer Methanolkonzentration sind Alkohole wie Kohlenwasserstoffe bereits nicht mehr löslich. (Die Versuchseinzelheiten sind leider durch Feindein-

wirkung vernichtet worden.) Je breiter die Fraktion also ist, umso flacher ist dementsprechend der Anstieg der Kurven.

Eine gute Trennung der Alkohole von den Kohlenwasserstoffen ist nur dann zu erwarten, wenn die Alkohole erst bei einer Verdünnung auszufallen beginnen, bei der die zugehörigen Kohlenwasserstoffe bereits praktisch unlöslich sind, d. h. also, daß man nicht beliebig breite Siedebänder einsetzen kann, um zu einwandfreien Ergebnissen zu gelangen. Aus diesem Grunde wurden Fraktionen von je 50° eingesetzt. Ferner wird der Anstieg der Kurven umso steiler, eine je größere Menge Lösungsmittel man verwendet (siehe unten). Die Kurven der Abb. I wurden mit der 5-fachen Menge Lösungsmittel bestimmt.

## 2. Löslichkeitskurve von Synolprodukten

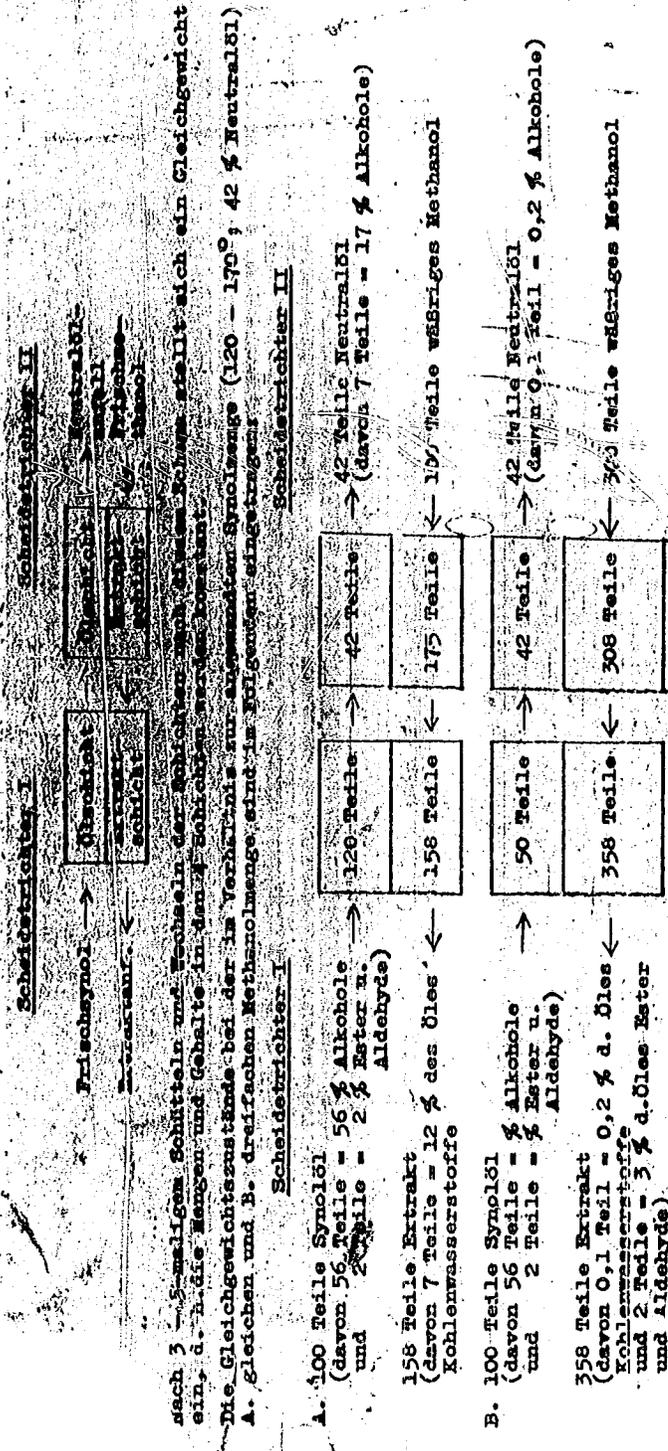
Behandelt man nun eine Mischung von 1 Teil Alkohol und 1 Teil Kohlenwasserstoffe zum Zwecke der Abtrennung der Kohlenwasserstoffe von den Alkoholen mit wässrigem Methanol rührender Kon-

zentration, so findet nicht eine einfache Addition der beiden Kurven (Abb. I, I und II) zu einer zweistufigen Kurve statt, sondern die Kurve wird wesentlich flacher infolge gegenseitiger Löslichkeitsvermittlung (Abb. I, III). Es sind also im ab- geschiedenen Kohlenwasserstofföl noch immer Alkohole enthal- ten und im Extrakt noch Kohlenwasserstoffe.

Der Verlauf der Ausfällung bei der Synolfraktion 120 - 170°, die 56 % Alkohole, 2 % Ester, Aldehyde und Ketone und 42 % Kohlenwasserstoffe enthält, mit verschiedenen Lösungsmittel- mengen ist in Abb. II dargestellt.

Man sieht, daß bei Anwendung kleiner Lösungsmittelmengen noch kaum eine fraktionierte Fällung auftritt. Die Kurve zeigt bei 42 % nur einen mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Wende- punkt, während sich bei größeren Lösungsmittelmengen immer

Es genügt dazu, wenn man ein zweistufiges intermittierendes Gegenstromverfahren in 2 graduierten Scheidetrichtern anstellt, wie es schematisch im folgenden Schema dargestellt ist:



nach 3 - 5 maligen Schütteln und Wechseln der Rührrichtungen, dieses Schema stellt sich ein Gleichgewicht ein, d. h. die Mengen und Gehalte in den Rührkammern werden konstant.

Die Gleichgewichtszustände bei der im Verhältnis zum angegebenen Synolölmenge (120 - 175<sup>0</sup>; 42 % Neutrallösung) A. gleichen und B. dreifachen Methanolmenge sind im Folgenden eingetragen:

Scheidetrichter I

Scheidetrichter II

Das Methanol besitzt Werdapunktskonzentration (siehe Abb. II), sodaß in beiden Fällen 42% "Neutralöl" anfallen. Während im Fall A. die Ölschicht im ersten Scheidetrichter größer als 100 ist, sinkt im Fall B. die Ölschicht sofort. Entsprechend ist der Effekt im Fall A. kaum besser als im Gleichstrom, während im Fall B. die Extraktion so selektiv geworden ist, daß sie allen Anforderungen Genüge leisten kann.

Wendet man im Fall A. statt 2 mehrere Stufen im Gegenstrom an, so sinkt zwar der Alkoholgehalt im Neutralöl noch ein wenig, doch kommt man über einen Grenzwert nicht hinweg, während man bei Anwendung der dreifachen Methanolmenge und mehreren Stufen praktisch überhaupt keinen Alkohol im Neutralöl mehr findet. Solche Versuche ergaben nun, daß man bei der Fraktion 120 - 170° mit der zweifachen Menge Methanol gerade noch auskommt.

Da für die höheren Synolfractionen die Ausfällkonzentrationen für die Alkohole und Kohlenwasserstoffe immer dichter beieinander (und bei höheren Methanolkonzentrationen) liegen, braucht man bei diesen eine noch größere Menge Lösungsmittel, um zu gleich guten Ergebnissen zu gelangen. Die ungefähr erforderlichen Mengen und Konzentrationen an wäßrigem Methanol zur Gewinnung 97,5-iger Alkohole sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Nr.	Synolfraction	Optimale Methanolkonz. in Vol. %	Erforderl. Anz. v. Teilen wäßr. Methanol zur Extraktion v. 1 Teil Synöl
1.	120 - 170°	68	2
2.	170 - 220°	75	3
3.	220 - 270°	81	6
4.	270 - 320°	85	10

Zur Herstellung von Alkoholen mit einem Gehalt von 5 - 3 % Kohlenwasserstoffen genügt bei der 3. Fraktion die 3-fache und bei der 4. Fraktion die 5-fache Extraktionsmittelmenge.

Wenn es sich nicht um extrem hohen oder niedrigen Alkoholgehalt (über 90 oder unter 10 % Alkohole) im Synolprodukt handelt, so sind Methanolmenge und Konzentration so viel weniger vom Alkoholgehalt des Synöls abhängig als vom Siedebereich, daß man die Synolfraktion praktisch vernachlässigen kann. Für die 4. Fraktion der oben stehenden Tabelle dürfte die Methanolextraktion praktisch keine Bedeutung mehr haben, da eine zu große Methanolmenge destilliert werden muß, bzw. die Trennschärfe zu gering ist. Als technisches Verfahren kommt die Extraktion nur bis etwa 230° hinauf (bis zum C12-Alkohol) in Betracht.

#### 5. Extraktion der Oxalkohole

Auch bei dem Oxoverfahren fallen die Alkohole im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen an. Während jedoch bei Synolprodukten die Alkohole nur mehrere C-Atome kürzerkettig sind, als die Kohlenwasserstoffe, von denen sie zu trennen sind, sind die Oxalkohole um ein C-Atom längerkettig als die Kohlenwasserstoffe, mit denen sie gemischt anfallen. Die Löslichkeitsunterschiede sind also geringer, d.h. man braucht wesentlich mehr Lösungsmittel für eine gute Trennung. (Für die niederen Frak-

tionen etwa das Doppelte.) Da sich die Oxalkohole, wenn man von schmalen Olierfraktionen ausgeht, durch Destillation bequem von den Kohlenwasserstoffen trennen lassen, ist die Extraktion bei diesen Produkten im allgemeinen jedoch nicht erforderlich.

#### 6. Die Aufarbeitung der Extrakte

Die Aufarbeitung der Extrakte geschieht durch Abdestillieren des Methanols durch eine Kolonne. Wenn das Methanol abdestilliert ist, zerfällt der Sumpf in zwei Schichten aus Alkoholen und Wasser, die mechanisch getrennt werden. Wenn das Methanol mit dem Wasser vereinigt erneut zur Extraktion eingesetzt wird, wird man die Kolonne mit einem verhältnismäßig kleinen Rücklauf beaufschlagen, sodaß zwar etwas Wasser und Alkohole mit übergehen, daß aber die Energiekosten möglichst niedrig werden. Praktisch kommt man je nach Siedebereich der Alkohole mit einem Rücklaufverhältnis von  $\frac{1}{2}$  bis 3 aus.

### III. Praktische Durchführung der Extraktion

#### 1. Dreistufenapparatur

Zum kontinuierlichen Extrahieren wurde zunächst eine 3-stufige Glasapparatur benutzt, die in Abb. III dargestellt ist. Das Funktionieren geht ohne weiteres aus der Zeichnung hervor. Die Dosierung der einzuspeisenden Synol- und Methanoldmengen kann entweder durch verschieden weite Kapillarrohre oder durch gekuppelte Speisepumpen erfolgen. Die Dosierung in den übrigen Stufen steuert die Apparatur selbsttätig auf folgende Weise: Auf die Mischgefäße folgen Absitzgefäße, die als Florentiner Flaschen ausgebildet sind. Die aus den Absitzbehältern abfließenden Flüssigkeitsmengen müssen also in die nächste Stufe eingespeist werden. Die Zahnrادpumpen, die dies besorgen, laufen so rasch, daß sie mehr Produkt zu fördern vermögen, als ihnen zuläuft. Da bei der Extraktion immer geringe Mengen Eisenhydroxyd (von rostigen Fässern usw.) ausfallen, die im Synolöl kolloidal gelöst waren, wird den Pumpen ein Filter vorgeschaltet. Die 4 Gefäße ganz oben dienen dazu, ein gleichmäßiges Zulaufen zu den Mixchern zu erzielen. Die Hähne an diesen Gefäßen bleiben ganz geöffnet und dienen nur zum Schließen bei Störungen. Die kleine Apparatur mit Mischgefäßen von je 1 Liter Inhalt vermochte bereits über 1 000 l Produkte insgesamt in 24 Std. durchzusetzen. (Die pro Zeiteinheit extrahierbare Alkoholmenge nimmt also mit steigender Kettenlänge ab, weil 1. der Durchsatz zu einem größeren Teil aus Methanol besteht und weil 2. das Synolprodukt weniger Alkohole enthält.)

Der Vorteil der Stufenapparatur ist die gute Durchmischung und der äußerst geringe Produkteinsatz, besonders bei Anwendung von Zentrifugen statt Absitzbehältern. Ihr Nachteil ist, daß sie viele mechanisch bewegte Teile wie Pumpen, Mischer und Zentrifugen besitzt.

Mit dieser Apparatur wurden etwa 3 t Synolprodukte verschiedener Kettenlänge extrahiert. Die Neutralöle der Fraktion 120 - 170° hatten weniger als 0,1 % Alkoholgehalt. Bei der Fraktion 170 - 220° befanden sich etwa 0,3 % Alkohole im Neutralöl. Die Alkohole waren 97 %-ig. Die restlichen 3 % bestanden in der Hauptsache aus Estern, Ketonen und Aldehyden und konnten durch Silylieren mittels Kontakt Nr. 1930 ( $\frac{1}{2}$  Or203; 1.2.2.2. C20)

entfernt werden. Etwas Kohlenwasserstoffe in den Alkoholen enthalten waren, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Für die Fraktion 120 - 170° kommt man bereits mit zwei Gegenstromstufen aus. Für die Fraktionen über 220° müssen zweckmäßig 4 - 5 Stufen angewandt werden.

## 2. Füllkörperkolonne

Der Vorteil einer mit Raschigringen gefüllten Gegenstromkolonne gegenüber der Stufenapparatur besteht darin, daß sie keine mechanisch bewegten Teile besitzt, die Anlagekosten daher niedrig sind und der Betrieb weniger Störungen erleidet. Dagegen ist die Durchmischung wesentlich ungünstiger als in Rührgefäßen. Durch Versuche wurde festgestellt, daß eine 1,5 m lange Kolonne einen gleich guten Extraktionseffekt erzielt, wie eine einfache Gleichstromextraktion etwa in einem Schütteltrichter mit einer 4,5 m langen, 6,2 cm weiten mit 0,7 cm großen Raschigringen gefüllten Kolonne konnten etwa die gleichen Ergebnisse erzielt werden, wie mit der Dreistufenapparatur. Ohne besonderen Aufwand kann man aber auch ein 10 m langes Rohr aufstellen und somit leicht die Selektivität noch weiter steigern. Belastungsversuche ergaben, daß man eine Kolonne von 30 cm<sup>2</sup> Querschnitt maximal mit einem Gesamtflüssigkeitsdurchsatz (Synol und Extraktionsmittel) von fast 1.000 l in 24 Std. (= 1,4 l/cm<sup>2</sup>/h) belasten kann. Ferner wurde untersucht, ob es günstiger ist, den Trennspiegel in der Kolonne oben oder unten zu halten. Für die Reinheit der Alkohole scheint es günstiger zu sein, den Trennspiegel im oberen Teil der Kolonne zu halten. Die Öltröpfchen im Methanol sind nämlich kleiner, als die Methanoltröpfchen im Öl. Der Unterschied in der Reinheit der erhaltenen Alkohole war allerdings derart gering, daß man die Schichtgrenze ebensogut in die Mitte verlegen kann, wo sie am bequemsten zu halten ist.

Wichtig ist dagegen eine andere Maßnahme zur Erhöhung der Reinheit der Alkohole. Der Extrakt sieht nämlich leicht trüb aus, enthält also noch feinverteiltes Neutralöl. Es wurde deshalb unten an die Kolonne eine Beruhigungszone mit dem 10-fachen Querschnitt angeschlossen (siehe Abb. IV) in der die emulgierten feinsten Öltröpfchen Zeit haben, zurückzusteigen.

In Abb. IV ist zugleich aufgezeigt, wie man die Extraktion voll kontinuierlich gestalten kann. Der Extrakt tritt in eine kontinuierlich arbeitende Destillierkolonne ein. Oben wird das Methanol, unten das Wasser und die Alkohole abgenommen. Letztere werden in einer Florentiner Flasche getrennt. Das Wasser und das Methanol werden wieder vereinigt. Evtl. Verluste und Änderungen der Konzentration werden durch Zugabe von Methanol bzw. Wasser ausgeglichen. Die Konzentration wird durch Dichtemessungen überwacht. Das Wasser-Methanolgemisch geht nun erneut in den Kreislauf. In Abb. V ist dieser Kreislauf als Fließschema dargestellt.

## 3. Zusammenstellung der Ergebnisse

Zum Schluß seien Angaben über die Leistungsfähigkeit des Extraktionsverfahrens in einer Tabelle zahlenmäßig zusammengefaßt. Die Werte wurden mit einer 6 m langen Kolonne von 30 cm<sup>2</sup> Querschnitt, die mit Raschigringen von 0,7 cm Durchmesser gefüllt war, gewonnen.

Fraktion	Kettenlänge d. enthal- tenen Alko- hole	ungefähre Menge Alko- hole in ro- hem Synolöl in Gew. %	Optimale Be- thmolkonzen- tration in %	Fraktion Volumen Gewicht	Prozent Methanol in Gew. %	Prozent Methanol in Gew. %	Alkoholmenge in gewonne- nen Neutral- öl in % (x)	Geh. an Nicht- alkohol-Be- standteilen (Ester, Al- dehyde, KW- Stoffe.) in gewonnenen Al- kohol in %
120-170	5 - 7	56	68	26	24	24	0,1	3
170-220	7 - 10	48	76	17	48	48	0,3	3
220-270	10 - 13	40	81	6	12	12	0,6	3,5
270-320	13 - 16	29	85	10	36	36	1	3,5

x) Ohne Berücksichtigung des erforderlichen Rücklaufes, der bei den Operationen größer sein muß, als bei den höheren.

ix) Nach dem Entfernen einer Spur Methanol durch Schütten bis fast zum Siedepunkt des Neutralöls.

IV. Zusammenfassung

An Hand bestimmter Fraktionen des Synolalkoholprozesses wird die gute Trennbarkeit von Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemischen durch Extraktion mittels wäBrigen Methanols wechselnder Konzentration geschildert. Auch Gemische aus dem Oxoverfahren werden berücksichtigt. Wege zu einer praktischen Arbeitsweise für dieses Verfahren wurde ausprobiert und beschrieben.

*Leu.*

gez. Dr. Meusel.

- 6 Herrn Dir. Dr. Bütetisch
- Herren Dir. Dr. Giesen/Dr. Hanisch
- Herrn Dir. Dr. Herold
- Hauptbücherei 3 x
- Dr. Wenzel
- Dr. Meusel
- Reserve 3 x