


 AUSGEGEBEN AM
 29. OKTOBER 1937

 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

 Nr. 600 625
 KLASSE 12 o GRUPPE 5 o i

Sch 97176 IVd/12 o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 5. Juli 1934



1343

Dr. Rudolf Scheuble in Wien

Verfahren zur Abscheidung der Verunreinigungen aus rohem Methanol

Patentierte im Deutschen Reiche vom 11. März 1932 ab

Im rohen Holzgeist ist das Methanol außer mit Aldehyd, Aceton und Methylacetat auch noch mit den sog. Holzgeistölen verunreinigt. Diese bestehen aus einem komplizierten, innerhalb weiter Grenzen siedenden Gemisch von zahlreichen in Wasser wenig löslichen, jedoch mit Wasserdämpfen flüchtigen Stoffen, wie, z. B. von Benzol und Homologen, Furanen, Furfurol, Acetalen, höheren und cyclischen Ketonen, höheren Alkoholen, Aldehyden und Estern. Methylacetat und Aceton sieden zwar wesentlich niedriger als Methanol, bilden jedoch mit diesem konstant siedende Gemische, welche reichliche Mengen Methanol enthalten und davon durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden können. Noch größere Schwierigkeiten bereitet die Abscheidung der Holzgeistöle von Methanol; denn die Siedepunkte derselben bzw. ihrer konstant siedenden Gemische mit Wasser erstrecken sich von etwa 60° bis hoch über den Siedepunkt des Methanols hinaus, so daß sie nicht nur im Vor- und Nachlauf erscheinen, sondern auch die Hauptfraktion des Methanols verunreinigen würden.

Man machte daher in der Technik schon lange von dem Kunstgriff Gebrauch, den rohen Holzgeist, meist nach vorherigem Abdestillieren der flüchtigsten Produkte, mit einer mehrfachen Menge Wasser zu verdünnen, wodurch die Holzgeistöle als wasserunlösliche Schicht ausgefällt werden. Diese Schicht wird abgezogen und aus der wässri-

gen Flüssigkeit das Methanol mit einer Kolonne abdestilliert. Erfahrungsgemäß sind aber immer noch merkliche Mengen von Holzgeistölen vorhanden, und man ist daher gezwungen, den ganzen Vorgang (Verdünnen mit Wasser, Abscheiden der Öle, Rektifikation der wässrigen Flüssigkeit) mindestens noch ein zweites Mal zu wiederholen, um chemisch reines Methanol zu gewinnen. Die völlige Abscheidung des Methanols, welches mit den aceton- und methylacetathaltigen Vorläufen übergeht, gelingt auf diese Weise überhaupt nicht, so daß man sich begnügt, die Vorläufe als methanolhaltiges Gemisch zu verwenden.

Die mehrmalige Verdünnung mit so großen Wassermengen, die Abscheidung der zur Emulsionsbildung neigenden Öle und die durch die beschriebene Arbeitsweise bedingte wiederholte Fraktionierung machen eine komplizierte Apparatur und einen großen Dampfverbrauch erforderlich.

Diese Schwierigkeiten werden nach der vorliegenden Erfindung in der Weise vermieden, daß man den Rohholzgeist bzw. dessen Fraktionen mit einem damit bei genügendem Zusatz von Wasser zwei Schichten bildenden Lösungsmittel extrahiert. Je nach der Natur des gewählten Lösungsmittels, dem Grad der Verdünnung mit Wasser und dem Mengenverhältnis des Lösungsmittels zum verdünnten Holzgeist gelingt es, insbesondere bei der Extraktion im Gegenstrom, aus dem Holz-

geist die Holzgeistöle, das Methylacetat und sogar das Aceton zu extrahieren, so daß reines Methanol in verdünntem Zustand zurückbleibt, welches noch eine gewisse Menge des Lösungsmittels enthält und von diesem in bekannter Weise durch fraktionierte Destillation getrennt werden kann.

Bei einmaliger Extraktion ist die Abtrennung des Methanols von seinen Verunreinigungen im allgemeinen keine quantitative. Daher kann es erforderlich werden, nach der ersten Extraktion das die Verunreinigungen des Methanols enthaltende Lösungsmittel mit einer gewissen Menge Wasser, ebenfalls zweckmäßig im Gegenstrom, zu waschen, wobei das im Extrakt noch vorhandene Methanol in das Wasser übergeht. Letzteres nimmt natürlich auch einen Teil der Verunreinigungen auf, und man erhält auf diese Weise eine wässrige Lösung von ähnlicher Zusammensetzung wie der ursprünglich zur Extraktion gelangte verdünnte Holzgeist, so daß dieselbe in den Prozeß zurückkehren kann. Die Trennung des Lösungsmittels von den extrahierten Verunreinigungen geschieht in üblicher Weise durch fraktionierte Destillation.

Von Lösungsmitteln kommen alle mit Wasser wenig mischbaren organischen Flüssigkeiten und ähnlich sich verhaltende anorganische Flüssigkeiten, wie z. B. flüssiges Schwefeldioxyd, in Betracht, sofern dieselben ein wesentlich höheres Lösungsvermögen für die zu extrahierenden Stoffe (Holzgeistöle, Methylacetat, Aceton) als für Methanol besitzen, d. h. es muß der Verteilungskoeffizient des Methanols zwischen dem Lösungsmittel und dem Wasser wesentlich kleiner sein als der Verteilungskoeffizient der zu extrahierenden Verunreinigungen. Es können sowohl Lösungsmittel, welche niedriger als Methanol siedend, als solche von höherem Siedepunkt verwendet werden, wenn auch erstere wegen ihrer bequemeren Trennung von Methanol vorzuziehen sind.

Beabsichtigt man nur die Abtrennung der Holzgeistöle aus dem verdünnten und vom Vorlauf durch Destillation befreiten Rohholzgeist, so kann man in Wasser relativ schwer lösliche Extraktionsmittel, wie Leichtbenzin, Methylenchlorid, Chlorbenzol, verwenden. Beabsichtigt man hingegen die Abscheidung des Methanols von Aceton und Methylacetat aus dem Vorlauf, so sind wasserlöslichere, wenn auch damit schichtenbildende Extraktionsmittel anzuwenden, wie höhere Ketone, Ester, flüssiges Schwefeldioxyd.

Sehr ähnliche Verhältnisse wie beim Rohholzgeist herrschen auch bei dem synthetisch gewonnenen Rohmethanol, welches mit Ketonen, höheren Alkoholen und den verschie-

denartigsten öligen Substanzen verunreinigt ist. Daher ist die vorliegende Erfindung auch auf das synthetische Rohmethanol anwendbar. Feiner kann das Verfahren gelegentlich auch zur Reinigung von Methanol in Betracht kommen, welches bei einem technischen Prozeß wiedergewonnen wird und in ähnlicher Weise wie im Rohholzgeist verunreinigt ist.

Die Möglichkeit, das Methanol von seinen Verunreinigungen in bequemer Weise durch ein Extraktionsverfahren zu trennen, war zweifellos überraschend und bedeutet infolge der Vereinfachung und Dampfersparnis gegenüber den bekannten Verfahren einen technischen Fortschritt.

Beispiel 1

Man extrahiert 40%igen, also 60% Wasser enthaltenden Holzgeist, aus dem vorher durch Destillation Aceton und Methylacetat abgeschieden wurden, in einer Gegenstromkolonne kontinuierlich mit Hexan, derart, daß auf 100 Teile Holzgeist 15 Teile Hexan einlaufen. Bei der folgenden Fraktionierung des extrahierten Holzgeistes wird ein etwa bei 51° siedender, im wesentlichen aus Methanol und Hexan bestehender Vorlauf abgefangen, welcher kontinuierlich in die Gegenstromkolonne zurückgeleitet wird.

Beispiel 2

Man extrahiert 75% Wasser enthaltenden Holzgeist, aus dem gleichfalls vorher Aceton und Methylacetat abdestilliert wurden, in einer Gegenstromkolonne kontinuierlich mit Chlorbenzol, wobei auf 100 Teile Holzgeist 10 Teile Chlorbenzol zulaufen. Bei der nachträglichen Fraktionierung des extrahierten Holzgeistes scheidet sich das in Lösung gebliebene Chlorbenzol im wässrigen Nachlauf als schwere Schicht ab; es wird kontinuierlich abgezogen und in den Prozeß zurückgeführt.

Beispiel 3

Man extrahiert verdünnte Holzgeistvorläufe, welche im wesentlichen aus 15% Aceton, 10% Methanol, einigen Prozenten Holzgeistölen und im übrigen aus Wasser bestehen, in einer Extraktionsbatterie mit Acetonölen vom Kochpunkt 105 bis 115°, wobei auf 100 Teile des verdünnten Holzgeistvorlaufes ungefähr 80 Teile Acetonöl genommen werden. Die Acetonölschicht, welche praktisch das gesamte Aceton aufnimmt, wird hierauf ebenfalls in einer nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Extraktionsbatterie mit 15% ihres Volumens an Wasser gewaschen. Man erhält auf diese Weise drei Flüssigkeiten, von denen die erstere im wesentlichen aus Acetonölen, dem Aceton, den Holzgeistölen und wenig Wasser besteht, die

zweite aus Wasser, Methanol und wenig Acetonöl und die dritte aus Wasser, Aceton, Methanol und wenig Acetonöl. Letztere kehrt zusammen mit frischem Holzgeistvorlauf in den Prozeß zurück, während die erstgenannten zwei Flüssigkeiten durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet werden und einerseits methanolfreies Aceton, andererseits acetonfreies Methanol liefern.

10

Beispiel 4

Aus dem bei der Methanolsynthese erhaltenen Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation das Methanol abgeschieden. Diesem haften ölige Verunreinigungen an, welche durch die Destillation nicht entfernt werden können. Man verdünnt dieses unreine Methanol mit Wasser, derart, daß das Gemisch 65 Volumprozent Methanol enthält, und extrahiert dieses in einer Gegenstromkolonne kontinuierlich mit Schwefelkohlenstoff, wobei auf 100 Volumteile des wässrigen Methanols 15 Volumteile Schwefelkohlenstoff entfallen. Das die Kolonne verlassende Methanol wird einer nochmaligen fraktionierten Destillation unterzogen, wobei zuerst ein schwefelkohlenstoffhaltiger Vorlauf und dann reines, von den übrigen Bestandteilen freies Methanol übergeht.

Der Vorlauf kehrt direkt, der Schwefelkohlenstoff nach vorheriger Destillation in den Kreislauf zurück.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Abscheidung des im Rohholzgeist oder dessen Fraktionen oder im synthetischen Rohmethanol oder in ähnlichen Gemischen enthaltenen Methanols von seinen Verunreinigungen, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Wasser verdünnte, Methanol enthaltende Gemisch mit organischen oder anorganischen Lösungsmitteln behandelt, die mit Wasser kaum mischbar sind und gegenüber den Verunreinigungen ein höheres Lösungsvermögen als gegenüber Methanol aufweisen.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Extraktion des Gemisches gewonnene Extrakt mit Wasser wäscht, um das darin noch enthaltene Methanol zu gewinnen.

3. Ausführungsform der Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Extraktion kontinuierlich im Gegenstrom durchführt.