

DI. Dörr
Dr. Harold
Dr. Steudemann

Eigene Anmeldung

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. Fenzel
Dr. Gemassner
Dr. Berg
Dr. Meusel
Dr. Ballaus
Dr. Breywisch
Dr. Reisinger
Dr. Geiseler

Erfinder:

*Dr. Fenzel
Dr. Reisinger
Dr. Meusel*

7.75356 IVol/23b.

00002397

Unser Zeichen: O.Z. 14260.

Ludwigshafen/Rh., den 23. Juni 1943.

*Im Auftrag
Dr. Dr. H. Meusel
Franz Horn*

Verfahren zur Aufhellung von Erzeugnissen der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

CD

Führt man die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff in Gegenwart eisenhaltiger Katalysatoren durch, so erhält man leicht dunkel gefärbte Erzeugnisse, besonders wenn man bei mittleren Drucken arbeitet, und wenn edlere Metalle, wie Kupfer oder Silber, in dem Katalysator nicht vorhanden sind. Die bei der Destillation der Erzeugnisse übergehenden niedrigersiedenden Bestandteile sind zwar farblos oder nur leicht gefärbt; der hochsiedende, nicht mehr destillierbare Rückstand bleibt jedoch stark dunkel gefärbt. Die in ihrer Tiefe schwankende dunkle Farbe steht einer geeigneten Verwertung des Rückstandes, der in einer Menge bis zu 25 % des gesamten Erzeugnisses erhalten wird, im Wege.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Erzeugnisse oder deren gefärbte höhersiedende Fraktionen oder Rückstände aufhellen kann, wenn man sie in Verbindung mit Lösungsmitteln, die gesättigte oder nicht stark ungesättigte, aliphatische oder cyclische Kohlenwasserstoffe enthalten, mit Adsorbentien behandelt. Während man bei der Behandlung der unverdünnten Erzeugnisse mit adsorbierend wirkenden Stoffen nur schlechte Ergebnisse erhält, führt das beschriebene Verfahren zu einer starken Aufhellung, die man je nach Menge des angewandten Adsorptionsmittels und der übrigen Bedingungen verschieden weit treiben kann. Ausserdem wird dabei das in den Erzeugnissen vorhandene Eisen sehr weitgehend entfernt. Dies ist sehr überraschend, weil ein grosser Teil des Eisens in Form organischer Verbindungen vor-

liegt, die sonst nur schwierig zu entfernen bzw. aufzuspalten sind.

00002398

Als Verdünnungsmittel kommen Kohlenwasserstoffe verschiedener Konstitution in Betracht, insbesondere aliphatische und alicyclische, von den letzten z.B. Methylcyclohexan, Isopropylcyclopentan, alkylsubstituierte Dekahydronaphthaline u.dgl. Im allgemeinen sind völlig gesättigte Kohlenwasserstoffe solchen gleicher Konstitution, aber mit einer ungesättigten Doppelbindung, vorzuziehen. Beispielsweise ist ein Hexan geeigneter als ein Hexylen, ein Cyclohexan besser als ein Cyclohexen. Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel können einzelne Verbindungen oder Gemische verwendet werden, von den letzteren besonders bei grosstechnischen Verfahren hergestellte Erzeugnisse, insbesondere Benzine, die durch Druckhydrierung von Braunkohlenteer, Braunkohle, Steinkohle u.dgl. gewonnen wurden, oder auch die durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhaltenen Benzinfraktionen, beispielsweise das sogenannte Kogasin I, und auch andere technische Erzeugnisse, wie Schwelbenzin, entweder im rohen Zustand oder auch nach einer weiteren Behandlung, z.B. einer Hydrierung.

Als Adsorbentien können die verschiedensten grossoberflächigen Stoffe benutzt werden, beispielsweise natürlich oder künstlich hergestellte Bleicherden, wie Fullererde, Floridin, Terrana usw., ferner auch andere adsorbierende Stoffe, wie Aktivkohle, feste Gele von Kieselsäure, Aluminiumhydroxyd u.dgl. Auch Gemische dieser Adsorbentien sind verwendbar. Auch kann man beim Arbeiten in mehreren Stufen in den einzelnen Stufen verschiedene Adsorbentien benutzen, z.B. in einer ersten Stufe Aktivkohle und in einer darauffolgenden Bleicherde. Die für die Aufhellung angewandte Temperatur kann innerhalb weiter Grenzen liegen. Flüssige Erzeugnisse können bei gewöhnlicher Temperatur gereinigt werden. Andere, die zähflüssig oder fest sind und erst bei höheren Temperaturen eine genügende Löslichkeit in den oben genannten Kohlenwasserstoffen besitzen, werden bei diesen Temperaturen behandelt, z.B. bei 50°, 80°, 100° und höher.

Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wird beschleunigt, wenn man die die reinigenden Erzeugnisse enthaltende Flüssigkeit in ständiger Bewegung hält. Bei Anwendung pulveriger Adsorbentien kann dies durch Rühren geschehen, bei stückigen Ad-

~~00001800~~

sorptionsmitteln durch ständiges Übergiessen mit der Flüssigkeit, beispielsweise, indem man das Mittel in einem Turm fest anordnet, und die Flüssigkeit umpumpt. Man kann aber auch durch einfaches Stehenlassen der mit dem Adsorptionsmittel versetzten Flüssigkeit während einer genügend langen Zeit zu einer brauchbaren Entfärbung kommen.

Die Menge des Kohlenwasserstoffe enthaltenden Lösungsmittels hängt von dessen Natur sowie der Beschaffenheit des gelösten Stoffes ab, ferner auch von der angewandten Temperatur. Im allgemeinen kann sie innerhalb weiter Grenzen liegen und z.B. kleiner, gleich oder auch erheblich grösser sein als die des aufzuhellenden Stoffes.

Die Menge des anzuwendenden Adsorptionsmittels richtet sich ebenfalls nach den übrigen Bedingungen und kann innerhalb sehr weiter Grenzen liegen. Sie beträgt im allgemeinen nur einen Bruchteil, z.B. 1 bis 30 %, des Gewichtes des aufzuhellenden Stoffes. Die Abtrennung des Adsorptionsmittels von der Flüssigkeit kann auf beliebige, an sich bekannte Weise geschehen, z.B. durch Abfiltrieren, Absitzenlassen, Schleudern und ähnliche Massnahmen. Von anhaftenden Anteilen der Flüssigkeit kann man das Adsorptionsmittel in bekannter Weise durch Auswaschen befreien.

Das beschriebene Verfahren ist besonders geeignet für die Aufarbeitung von solchen Syntheserzeugnissen oder ihren höhersiedenden Fraktionen, die neben Kohlenwasserstoffen erhebliche Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere Alkohole, enthalten und durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff in Gegenwart von Eisenkatalysatoren, vorzugsweise bei mittleren Drucken zwischen etwa 8 und 25 at und bei solchen unter 250° liegenden Temperaturen erhalten werden, die erheblich tiefer sind als die, bei welchen im wesentlichen oder ausschliesslich Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Doch auch Syntheseprodukte, die hauptsächlich oder ganz aus Kohlenwasserstoffen bestehen, können in der beschriebenen Weise aufgehellt werden.

Es hat sich ferner gezeigt, dass die nach Gebrauch meist dunkelbraun bis tiefschwarz gefärbten und zur Aufhellung nicht weiter verwendbaren Adsorptionsmittel sich in einfacher Weise wiederbeleben lassen, wenn man sie mit organischen sauerstoffhaltigen,

halogenhaltigen oder **cyklischen** Lösungsmitteln behandelt, worauf man noch eine Nachbehandlung mit Säuren folgen lassen kann. Durch das Lösungsmittel wird eine sehr weitgehende Aufhellung des Adsorbens erzielt, falls dieses vor der Benutzung zur Adsorption hell gefärbt war. Durch die Säurebehandlung, die in wässriger, alkoholischer oder auch anderer Lösung stattfinden kann, wird die Wiederbelebung des Adsorptionsmittels noch erhöht. Man kann hierzu z.B. verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und ähnliche Säuren anwenden. Die mit Säure behandelten Adsorbentien werden dann abgeschleudert, mit Wasser ausgewaschen, zur Verdrängung des letzten mit einem organischen Lösungsmittel behandelt, worauf sie durch Trocknung oder Verdrängung des letztgenannten Lösungsmittels mit dem oben erwähnten, Kohlenwasserstoffe enthaltenden Lösungsmittel wiederverwendet werden können.

Als sauerstoffhaltige Lösungsmittel kommen niedrige Alkohole, wie Äthanol, Propanol, Ester, wie Essigsäureäthylester oder Butylacetat, Propylformiat oder andere Ameisensäureester der niedrigmolekularen Alkohole, Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon, Äther, wie Diäthyläther, Dipropyläther, Dibutyläther und andere, allein oder in Gemischen in Frage. Beispiele für die halogenhaltigen Lösungsmittel sind vor allem Chlorverbindungen, wie Trichloräthylen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, ferner auch Verbindungen anderer Halogene, wie Dibrompropan. Als cyclische Verbindungen kommen Dekahydronaphthalin, Tetrahydronaphthalin, vor allem aber stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol usw., in Betracht. Die Behandlung der Adsorbentien mit diesen Lösungsmitteln geschieht in der Regel bei deren Siedetemperaturen, die bei Anwendung erhöhter oder verminderter Drucke höher oder tiefer liegen. Am besten arbeitet man bei Temperaturen zwischen 50 und 150°. Die Behandlungszeit, die sich nach der Art der zu adsorbierenden Stoffe richtet, liegt meist bei 2 Stunden oder darüber; in manchen Fällen wird sie auf 8 bis 12 Stunden ausgedehnt. Sie kann jedoch auch weniger als 2 Stunden betragen.

Die in der beschriebenen Weise erzielten Aufhellungen genügen, um die genannten Erzeugnisse als Wachse zum Bestreichen von Linoleum, Möbel, Leder usw. oder für ähnliche Zwecke zu verwenden. Dagegen sind sie als Salbenzusatz meist nicht verwendbar, da der Aufhellungsgrad für pharmazeutische und kosmetische Zwecke noch

nicht genügt. Sie enthalten auch noch geringe Mengen unbekannter Geruchsstoffe, die mitunter störend wirken.

Es hat sich nun gezeigt, dass man in sehr vorteilhafter Weise eine weitere Aufhellung durch Hydrierung erreichen kann. Die Hydrierung verläuft nach Vornahme der adsorptiven Behandlung wesentlich günstiger als ohne sie. Im letzten Fall braucht man nämlich zur völligen Entfärbung wesentlich schärfere Hydrierungsbedingungen, wobei aber die hochmolekularen Verbindungen zum Teil in niedrigere gespalten und sogar gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Werden nicht vorgebleichte hochsiedende Rückstände hydriert, so bleibt ferner ein schwacher graugrüner Farbton zurück, während vorgebleichte Erzeugnisse durch die Hydrierung weiss werden. Sind in den Erzeugnissen Alkohole, Ester und ähnliche Verbindungen enthalten, so werden diese bei einer Hydrierung ohne vorhergehende adsorptive Behandlung ganz oder weitgehend in Kohlenwasserstoffe übergeführt, was den Wert der Erzeugnisse ausserordentlich vermindert. Hydriert man jedoch nach der beschriebenen adsorptiven Behandlung, so kommt man mit wesentlich mildereren Bedingungen aus. Man kann dabei die Alkohole praktisch völlig erhalten, falls gewünscht, die in dem Erzeugnis vorhandenen Ester zu Alkoholen aufspalten und damit das Erzeugnis ausser in seiner Farbe auch in seiner chemischen Zusammensetzung wesentlich verbessern. Durch die adsorptive Vorbehandlung des Syntheserzeugnisses wird ferner die Lebensdauer des Hydrierungskatalysators wesentlich verlängert.

Die Hydrierung wird je nach der Wirksamkeit des angewandten Katalysators bei Temperaturen zwischen 200 und 400° ausgeführt; im allgemeinen liegen diese deutlich tiefer, z.B. um etwa 30°, als die bei der Hydrierung ohne vorhergehende adsorptive Behandlung der Erzeugnisse erforderlichen. Zweckmässig arbeitet man dabei unter erhöhtem Druck, vorteilhaft bei 50 at oder darüber, besonders günstig sind Drucke von etwa 200 at. Die Behandlung kann in einem Ansatz oder in einzelnen Ansätzen in einem Autoklaven erfolgen oder auch fortlaufend in einem Hochdruckofen mit beheizbaren Zu- und Ableitungen, durch den die der Hydrierung unterworfenen Produkte herabrieseln. Die Verweilzeit der Produkte im Hydrierofen bzw. die Hydrierdauer beim diskontinuierlichen Arbeiten beträgt etwa 1/2 bis 2 Stunden, der stündliche Durchsatz 0,5 bis 2 Raumeinheiten Produkt je Raumeinheit Katalysator.

Als Katalysatoren für die Hydrierung können die verschiedensten als wirksam bekannten Stoffe verwendet werden, z.B. Kupferchromit, Kupferbariumchromit, Kobalt, Nickel, Kupfer und ähnliche Metalle, ferner schwefelhaltige Stoffe, wie Molybdänsulfid, Wolframsulfid, Zinksulfid, Eisensulfid und deren Gemische, die noch mit beliebigen Aktivatoren, wie Alkalien, Alkalisulfid u.dgl. versetzt sein können.

Beispiel 1.

Ein sorgfältig gereinigtes Wassergas wird bei 25 at und ^{150°} 195° in Gegenwart eines sogenannten Eisenschmelzkatalysators (erhalten durch Schmelzen von Eisen, gegebenenfalls mit aktivierenden Zusätzen, im Sauerstoffstrom und Reduktion des dabei gebildeten Eisenoxyduloxyds) umgesetzt. Das dabei gebildete Erzeugnis, das praktisch vollständig aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, wird durch Kühlen aus dem Restgas abgeschieden, worauf man die ölige von der wässrigen Schicht abtrennt. Die ölige Schicht erstarrt durch weiteres Abkühlen zu einer schmutziggelben, pastenartigen Masse, die nun einer Destillation unterworfen wird. Der über 350° siedende Rückstand ist eine tiefdunkelbraune, fast schwarze Masse, die etwa die Konsistenz eines rohen Bienenwachses hat. 20 kg dieses Rückstandes werden nun in 35 Liter Triisobutan gelöst und die Lösung wird bei 105° mit 4 kg Tonsil 3 Stunden lang lebhaft verrührt. Hierauf filtriert man das Tonsil in der Hitze (es lässt sich sehr leicht von der Flüssigkeit abtrennen) und befreit das Filtrat im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel. Die zurückbleibende hochsiedende Masse zeigt sich gegenüber dem oben erwähnten Destillationsrückstand sehr weitgehend aufgehellt (bis auf ein helles Weisslichgelb). Der Gehalt an Eisen ist um 0,12 % auf 0,01 % zurückgegangen.

Arbeitet man statt mit Triisobutan mit verschiedenen anderen Lösungsmitteln, und zwar mit Triisobutylen, Dekahydronaphthalin und Xylol, so erhält man die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Farbtöne und Aufhellungsgrade (wobei für den mit Triisobutan erreichten Aufhellungsgrad die Zahl 10 gesetzt ist).

Lösungsmittel	Farbton	Aufhellungsgrad
Triisobutylen	gelb	7
Dekahydronaphthalin	hellgelb	8
Xylol	braun	2 bis 3

Die Aufhellung ist sonach umso stärker, je mehr sich das Lösungsmittel dem Charakter eines gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffs nähert.

Arbeitet man ohne Lösungsmittel bei derselben Temperatur und mit der gleichen Menge Tonsil, so erhält die Masse einen Aufhellungsgrad, der in der oben angeführten Skala dem Wert 6 entsprechen würde. Dabei trennt sich aber der hochsiedende Rückstand sehr schlecht von dem Adsorbens ab, so dass die Filtration nur ausserordentlich langsam vor sich geht und das Adsorbens hiernach noch grosse Mengen des hochsiedenden Rückstandes aufgesaugt enthält.

Das verbrauchte Tonsil wird nacheinander jeweils 24 Stunden lang mit den folgenden Lösungsmitteln extrahiert: 1) Dekahydronaphthalin, wobei 1,18 kg, 2) Aceton, wobei 0,3 kg einer tief-schwarzen Masse aus dem Tonsil entfernt werden können. Das so behandelte Tonsil kann dann erneut zur Aufhellung von Syntheserzeugnissen verwendet werden; es besitzt etwa noch 40 % seines ursprünglichen Aufhellungsvermögens.

Wird das Adsorbens anschliessend noch mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann mit Wasser und Methanol nachgewaschen, so erreicht es wieder 80 % seiner ursprünglichen Wirksamkeit.

Beispiel 2.

Die in Beispiel 1 beschriebene Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff wird bei etwa 195° durchgeführt, wobei ein Erzeugnis mit durchschnittlich 50 % Alkoholen entsteht. Es wird ebenfalls destilliert, worauf der Rückstand (über 400° siedend) nach Lösen in Dekahydronaphthalin mit Tonsil gebleicht und dann bei 280° in Gegenwart von 10 Gew.% eines Kupfer-Barium-Chromit enthaltenden Katalysators bei 200 at Wasserstoffdruck 2 Stunden lang hydriert wird. Hierbei geht die Farbe in ein reines Weiss über. Der Alkoholgehalt (OH-Zahl = 16) wird erhöht, offenbar durch eine hydrierende Spaltung der Ester (Esterzahl = 38). Auch bei 5 mal wiederholter Verwendung des Katalysators zeigt sich keine Beeinträchtigung seiner Wirksamkeit.

Unterwirft man dagegen das gleiche Syntheserzeugnis ohne vorherige adsorptive Behandlung der Hydrierung, so muss man unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur bei 310° halten und erhält dann ein nur bis auf einen graugrünen Farbton aufgehelltes

Produkt, das praktisch keine Alkohole oder anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen mehr enthält. Schon nach einmaliger Durchführung der Umsetzung hat die Wirksamkeit des Katalysators so stark abgenommen, dass er erneuert werden muss.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Aufhellung gefärbter, hochsiedende Anteile enthaltender Erzeugnisse der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsetzung, dadurch gekennzeichnet, dass man sie in Verdünnung mit Lösungsmitteln, die vorwiegend aus gesättigten oder nicht stark ungesättigten aliphatischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffen bestehen, mit Adsorbentien behandelt.

2. Verfahren zur weiteren Aufhellung der nach Anspruch 1 behandelten Erzeugnisse durch Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren.

3. Verfahren zur Aufhellung von Syntheserzeugnissen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die gebrauchten Adsorbentien durch Behandlung mit organischen sauerstoffhaltigen, halogenhaltigen oder cyclischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls anschließende Behandlung mit Säuren wiederbelebt und dann wieder den gleichen Zweck verwendet.