

THK

Dr. Hergel.

Unser Zeichen: O.Z. 14 60

Ludwigshafen a.Rh., den 2

J. 76932 Wa/69.

Schaumbekämpfungsmittel.

Es wurde gefunden, dass die durch katalytische von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine und anschliessende Hydrierung erhaltenen sauerstoffhaltigen Erzeugnisse hervorragende Schaumbekämpfungsmittel sind.

Die neuen Mittel eignen sich zur Bekämpfung der verschiedensten Schäume sowohl in heisser als auch in kalter Flüssigkeit. Man kann sie beispielsweise beim Eindampfen von Zuckerslösungen oder beim Auswaschen von Gasen mit Wasser oder z.B. alkalischen, Lösungen, die durch Erhitzen wiederbenutzt werden können, verwenden. Sie verhindern dabei das bei starker Belastung von Vorrichtungen oder bei einem Gehalt an schaubildenden Gasen in zu waschenden Gasen auftretende Schäumen der Waschflüssigkeiten. Sie können ferner angewandt werden zur Verhinderung des Schäumen bei Diazomischungen, bei der Verarbeitung von Gummilatex, bei der Herstellung von Entwicklern für photographische Arbeiten, beim Bereiten von Asphalt-Emulsionen, von Metallreinigungsmitteln oder Insektenbekämpfungsmitteln nach dem Sprühverfahren, bei analytischen und parativen Arbeiten, z.B. bei der Untersuchung von Fruchtsäften, Milchpulvern u.dgl.

Die neuen Schaumbekämpfungsmittel haben eine hervorragende Wirkung, die auch in Fällen eintritt, in denen andere Mittel kaum oder nur in grossen Mengen angewandt zum Erfolge sein können. Ein weiterer Vorteil der neuen Mittel besteht darin, dass sie wegen ihres verhältnismässig hohen Molekulargewicht noch flüssig sind und nicht zur Abscheidung von festen Stoffen und damit zu Verstopfungen Anlass geben.

Man kann die sauerstoffhaltigen Syntheserzeugnisse nach der Abtrennung der noch darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe in eine oder mehrere, beliebig auswählbare, dem jeweiligen Zweck entsprechende Fraktionen davon verwenden. Besonders vorteilhaft ist es, noch die Kohlenwasserstoffe enthaltenden rohen Syntheserzeugnisse

oder Fraktionen davon für die Schaumbekämpfung heranzuziehen. Dies ist deshalb technisch sehr günstig, weil man so für die Synthese keine reinen Olefine braucht, sondern Gemische von Olefinen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen anwenden kann. Besonders bemerkenswert ist, dass die schaubekämpfende Wirkung dieser Mischungen nicht von dem Gehalt der Erzeugnisse an sauerstoffhaltigen Verbindungen allein bestimmt ist, sondern dass die in den Gemischen enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe die schaubekämpfende Wirkung der sauerstoffhaltigen Anteile unterstützen.

Als Ausgangsgut für die Synthese kann man Olefine verschiedenartigen Herkommens verwenden, z.B. die durch Spalten von natürlichen oder künstlich erzeugten Kohlenwasserstoffen erzeugten, ferner solche, die durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff über Katalysatoren der Eisengruppe, besonders Kobalt oder Eisen, erhalten werden. Auch Olefine, die beim destillierenden Erhitzen bitumenhaltiger Stoffe, wie Ölschiefer, Stein- und Braunkohle, erzeugt werden, können hierfür dienen, ferner durch Hydrierung von kohlenstoffhaltigem Gut gewonnene olefinhaltige Gemische, und zwar unmittelbar oder nach einer Wärmespaltung. Ebenso kann man kurzkettige Olefine von beliebiger Herkunft zunächst zu höheren Olefinen polymerisieren und die daraus hergestellten Syntheserzeugnisse verwenden.

Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an die Olefine in Anwesenheit der Katalysatoren geschieht vorteilhaft unter erhöhtem Druck, besonders bei Drücken über 100 Atm., z.B. 150 oder 200 Atm. Zweckmässig verwendet man kobalthaltige Katalysatoren. Die Katalysatoren können Aktivatoren enthalten und für sich allein oder im Gemisch mit anderen Stoffen, besonders Trägerstoffen, angewendet werden.

Die Hydrierung der so zunächst erhaltenen Syntheserzeugnisse kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck vorgenommen werden. Zweckmässig verwendet man hohen Druck, z.B. 100 bis 150 oder 200 Atm. und mehr. Dabei können die Katalysatoren benutzt werden, die bereits zur Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff gedient haben, oder auch andere. Man kann auch zuerst mit den bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung benutzten Katalysatoren hydrieren, den Katalysator abtrennen und anschliessend in Gegenwart anderer Katalysatoren,

z.B. schwefelfester, weiter hydrieren. Dies ist vor allem dann angezeigt, wenn das Rohgut Schwefel oder andere die Hydrierwirkung der Katalysatoren beeinträchtigende Stoffe enthält.

Die beiden Schritte, Anlagerung und Hydrierung, können in einer oder mehreren Stufen und in einem oder mehreren Gefässen vorgenommen werden.

Ein grosser Vorteil liegt darin, dass man die neuen Schaummittel in jeder Kettenlänge herstellen kann und es so in der Hand hat, je nach der Kettenlänge des Ausgangsolefins niedriger oder höher molekulare sauerstoffhaltige Erzeugnisse herzustellen. Auf diese Weise kann man die Alkohole den Anforderungen, die an die Schaumbekämpfung im einzelnen Fall gestellt werden, genau anpassen. So wird man beispielsweise für Flüssigkeiten, die kalt bleiben, leichter flüchtige Anteile, z.B. solche mit einem Siedepunkt zwischen 140 und 200°, anwenden. Geht ein Gas durch die Flüssigkeit oder besteht die Gefahr, dass sich das Mittel durch Erhitzen verflüchtigt, so nimmt man vorteilhaft höhersiedende, z.B. über 200 oder 300° siedende Anteile. Bei der Anwendung hochsiedender Anteile oder von Gemischen solcher miteinander oder mit Kohlenwasserstoffen tritt die günstige Wirkung ein, dass die Mittel nicht fest werden und deshalb zu keinerlei Störungen Anlass geben.

Im allgemeinen wendet man die schaubekämpfenden Stoffe bei ~~wässrigen Flüssigkeiten an; man kann aber auch wasserfreie Flüssigkeiten~~ in vielen Fällen an übermässigem Schäumen verhindern.

~~Die Entschäumungsmittel wirken bereits in geringer Menge,~~ so dass man meistens weniger als 1 % anzuwenden braucht. In besonders hartnäckigen Fällen jedoch kann man auch mehr, z.B. 2, 3, 5 und mehr Prozent, anwenden. Es ist darauf zu achten, dass man die Mittel dort zusetzt, wo sie mit Sicherheit in der nötigen Verteilung wirken. Bei im Kreislauf geführten Flüssigkeiten, z.B. in Gaswaschanlagen, ist es deshalb angezeigt, den Zusatz vor einer Pumpe einzufüllen, so dass er durch die Pumpe in der Flüssigkeit fein verteilt wird. In anderen Fällen ist es günstig, den Zusatz vorher in der eigentlichen Betriebsflüssigkeit fein zu verteilen, z.B. durch Schütteln, Rühren usw. Oft erzielt man eine ganz besonders gute Wirkung, wenn man die Alkohole mit Dispergier- oder Emulgiermitteln ~~gemeinsam verarbeitet und dann erst der Betriebsflüssigkeit zusetzt.~~ Als Emulgiermittel verwendet man dabei mit Vorteil die aus den

sauerstoffhaltigen Erzeugnissen durch Behandeln mit Alkylenoxyden erhältlichen oberflächenwirksamen Stoffe.

Die schaubekämpfenden Mittel können auch fortlaufend zugegeben werden. Wenn es sich beispielsweise um einen dauernden Verbrauch handelt, so kann man aus einem besonderen Behälter fortwährend eine gewisse Menge des Mittels zufließen lassen oder durch eine Pumpe einbringen.

Beispiel 1.

Ein 30 % Olefine neben gesättigten Kohlenwasserstoffen enthaltendes Öl, das durch Spalten von Kohlenwasserstoffen aus der Kohlenoxydhydrierung erhalten ist und zwischen 75 und 90° siedet, wird mit 3 % eines feinverteilten Katalysators versetzt, der 30 % Kobalt enthält. Dann lässt man bei 200 Atm. und 130° ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch einwirken, bis die Anlagerung beendet ist, und erhitzt anschliessend unter Einwirkung von Wasserstoff bei 200 Atm. auf 180°. Dann filtriert man den Katalysator ab, erhitzt das Gemisch auf 170° und trennt die aus dem Ausgangsgut stammenden gesättigten Kohlenwasserstoffe ab. Die Fraktion von 175 bis 195° wird als schaubekämpfendes Mittel bei Gärvorgängen verwendet (vgl. z.B. die Patentschrift 602 087).

Beispiel 2.

Ein zwischen 175 und 250° siedendes Gemisch von Crackolefinen wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise mit Kohlenoxyd und Wasserstoff behandelt und anschliessend hydriert. Das entstehende Gemisch wird mit Borsäure zur Veresterung der hydroxylgruppenhaltigen Anteile behandelt. Nach dem Abdestillieren der aus dem Ausgangsgut stammenden flüchtigen gesättigten Kohlenwasserstoffe wird der zwischen 255 und 305° siedende Anteil des Gemischs überdestilliert. Die daraus nach der Verseifung erhaltene Mischung ist ein gutes Schaumbekämpfungsmittel bei der Herstellung von Klebstofflösungen. Man verwendet sie zweckmässig wie folgt: 10 % des Gemischs werden mit 10 Mol Äthylenoxyd (berechnet auf 1 Mol vorhandener hydroxylgruppenhaltiger Anteile) behandelt. Nach Zugabe von 300 % Wasser wird der Rest des Syntheserzeugnisses mit Hilfe des so hergestellten Anlagerungserzeugnisses emulgiert. Von diesem Gemisch genügen 0,8 %, um eine stark schäumende 8 %ige Knochenleimlösung zu entschäumen.

*off med
mit Pulv.
proform*

*5.4.42
8.1.42
12.6.42*

Beispiel 3.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird an ein zwischen 200 und 300° siedendes Krackolefingemisch mit durchschnittlich 40 % Olefin-gehalt Kohlenoxyd und Wasserstoff angelagert und anschliessend hydriert. Nach dem Filtrieren wird die klare Flüssigkeit zur Schaumbekämpfung bei der Herstellung einer stark schäumenden Küpenfarbstoffpaste verwendet. Setzt man 0,2 % des Mittels zu, so hört das Schäumen auf, und die Paste ist gut zu verarbeiten.

Patentanspruch.

Die Verwendung der durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine und anschliessende Hydrierung erhaltenen sauerstoffhaltigen Syntheserzeugnisse zur Schaumbekämpfung.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT