

3. Jan. 1944

Eigene Anmeldung

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I 76 505 IVc/120

Erfinder:
H. Geisler.

Unser Zeichen : O.Z. 14 521

Ludwigshafen a. Rh., 20. Dezember 1943 J/Zi.

3046-15
301402
K

150000186

Verfahren zur Gewinnung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Man hat schon vorgeschlagen, aliphatische Fettsäuren aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen durch Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen von der Art der Kieselgele, der aktiven Kohlen und der Bleicherden zu isolieren. Neuere Beobachtungen haben gezeigt, daß man in entsprechender Weise auch Alkohole aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen abtrennen kann. Man behandelt dabei die Gemische im flüssigen Zustand, gegebenenfalls nach Verdünnung mit geeigneten Lösungsmitteln, mit den oberflächenaktiven Stoffen, trennt von diesen durch Waschen mit Petroläther oder leichtsiedenden Benzinen die Kohlenwasserstoffe ab und entfernt darauf durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln die adsorbierten organischen Stoffe vom Adsorptionsmittel. Verfahren dieser Art sind in den Patenten.....(Anmeldung I. 72 811 IVd/120 vom 23. Juli 1942) und(Anm. I. 73 795 IVd/120 vom 9. Dezember 1942) beschrieben.

Es wurde nun weiter gefunden, daß man auch andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere solche mit starkem Assoziationsgrad, aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen oder mit Verbindungen von ähnlichen Lösungsmittleigenschaften sehr vorteilhaft mit den genannten oberflächenaktiven Stoffen, insbesondere aktiven Gelen, wie Kieselgel oder Aluminiumhydroxydgel abtrennen kann. Auf diese Weise lassen sich Stoffe, die sonst nur sehr schwer aus Kohlenwasserstoffen oder ähnlichen Stoffen entfernt werden können, sehr einfach von diesen abtrennen.

Das Verfahren ist z.B. anwendbar für Ester, sowohl rein aliphatische (mit geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen), alicyclische oder aromatische als auch gemischte Ester ein- oder mehrwertiger Alkohole oder ein- oder mehrbasischer Säuren, wie Octylacetat, Octodecylpropionat, Isohexylacetat, Essigester des Benzylalkohols, Dipropylsuccinat, Glykolbenzoat, ferner auch Ester von Sulfon- oder Sulfinsäuren oder von anorganischen Säuren, wie Schwefel-, Phosphor-, Borsäure und dergl., z.B. Alkylsulfate, Trikresylphosphat oder Borsäureester aliphatischer Alkohole. Ebenso kommen in Betracht Äther, und zwar einfache oder gemischte, auch

z.B. Dioxan und dergl., ferner Ketone, die gleichfalls von einfacher oder gemischter Zusammensetzung sein können, z.B. Diäthylketon, Propyl-butyl-keton, Acetophenon oder Benzophenon, oder auch Amide. Auch solche Verbindungen, die den Sauerstoff nicht an einem Kohlenstoffatom, sondern an einem anderen Element gebunden enthalten, können in der angegebenen Weise von Kohlenwasserstoffen und dergl. abgetrennt werden, wie z.B. Nitroverbindungen oder Sulfochloride, vor allem auch solche Verbindungen, die man durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor oder Sauerstoff oder Halogenkohlenwasserstoffe auf Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Bestrahlung mit aktivem Licht, gewinnt.

Sehr geeignet ist die Arbeitsweise ferner für die Abtrennung von Aldehyden und ihren Acetalen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen. Auch Sulfon- und Sulfinssäuren und Phosphinsäuren, z.B. Äthansulfonsäure oder Benzolsulfonsäure kommen in Betracht, ebenso auch Phenol, dessen Homologe und Derivate, z.B. Kresole, Xylenole oder Halogenphenole, ferner Naphthole usw. So kann man z.B. aus Schwelprodukten die Phenole gewinnen. Von den genannten Stoffen können auch mehrere im Gemisch mit den Kohlenwasserstoffen oder ähnlich wirkenden Verbindungen vorhanden sein.

Nach der Erfindung können die sauerstoffhaltigen Verbindungen vor allem von Kohlenwasserstoffen sehr vorteilhaft abgetrennt werden. Die letzteren können wieder beliebiger Natur sein, sowohl aliphatisch (geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt) als auch cyclisch (aromatisch oder hydroaromatisch). Als Beispiele seien genannt Pentan, Octan, Cyclohexen, Octylen, Isoheptylen, Benzol, Toluol, Tetra- und Dekahydronaphthalin usw. Natürlich kommen ebenso Gemische von Kohlenwasserstoffen in Betracht. Die Zerlegung ist auch durchführbar bei Gemischen der angeführten sauerstoffhaltigen Verbindungen mit Verbindungen von kohlenwasserstoffähnlichen Lösungsmittelleigenschaften, z.B. halogenierten Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Die abzutrennenden Verbindungen können den gleichen Siedepunkt bzw. gleichen Siedebereich wie die Kohlenwasserstoffe haben oder auch bei anderen Temperaturen sieden bzw. das gleiche oder ein verschiedenes Molekulargewicht haben.

Im allgemeinen kann man die Gemische ohne Vorbehandlung mit den oberflächenaktiven Stoffen in Berührung bringen. In manchen Fällen ist es dagegen vorteilhaft, ihre Zusammensetzung vorher zu

ändern. Wenn z.B. hochviskose Gemische behandelt werden sollen, so empfiehlt sich eine Verdünnung mit niedrigviskosen Kohlenwasserstoffen, wobei das Adsorptionsgleichgewicht sich schneller einstellt und die Kohlenwasserstoffe leichter aus dem Adsorptionsmittel abgetrennt werden können. In anderen Fällen kann ein Abkühlen des Gemisches bis zur teilweisen Verfestigung und Abtrennen der flüssigen Bestandteile oder eine Extraktion mit einem selektiven Lösungsmittel vorausgehen. Bei geringem Gehalt an abzutrennendem Bestandteil kann auch eine Abtrennung von Lösungsmitteln durch Destillation erwünscht sein.

Nachdem man das in flüssiger oder gelöster Form befindliche Ausgangsgemisch mit dem Adsorptionsmittel in Berührung gebracht hat (1. Stufe), wird der nichtaufgenommene Teil abgetrennt. Im Adsorptionsmittel verbliebene Reste der Kohlenwasserstoffe werden dann herausgespült (2. Stufe), z.B. mit einem leichtsiedenden Kohlenwasserstoff oder einem anderen Mittel (im folgenden als Spülmittel bezeichnet), das man durch Destillation sowohl von den Kohlenwasserstoffen des Ausgangsgemisches als auch von den adsorbierten sauerstoffhaltigen Verbindungen leicht abtrennen kann. Nach der Entfernung der restlichen Kohlenwasserstoffe wird das Adsorptionsmittel mit einer Flüssigkeit behandelt, die zweckmässig bevorzugt aufgenommen wird, einen von den adsorbierten Verbindungen deutlich verschiedenen Siedepunkt hat und vorteilhaft die letzten gut zu lösen vermag (als "Verdrängungsmittel" bezeichnet). Am besten eignen sich hierfür niedrigsiedende Alkohole, Ketone, Äther, Ester und ähnliche Stoffe. Da auf dem Adsorptionsmittel die ursprünglich adsorbierten Verbindungen mit dem Verdrängungsmittel in ein Gleichgewicht treten, gibt man das letzte zweckmässig laufend in geringen Mengen zu.

Die vom Adsorptionsmittel entfernten sauerstoffhaltigen Verbindungen kann man durch Destillation von dem beigemischtem Verdrängungsmittel abtrennen; dieses wird erneut im Verfahren verwendet. Man kann auch die vom Spülmittel aufgenommenen Anteile des Ausgangsgemisches durch Destillation oder andere Maßnahmen abtrennen und das Spülmittel wieder im Verfahren verwenden.

Im allgemeinen arbeitet man bei niedrigeren Temperaturen, z.B. von 0 bis 50°. In manchen Fällen, vor allem bei höherviskosen Ausgangsgemischen können jedoch höhere Temperaturen, z.B.

70, 80, 100° und mehr, zweckmässiger sein. Vielfach tritt bei Behandlung des Adsorptionsmittels mit dem Gemisch eine deutliche Temperaturerhöhung ein. Gewünschtenfalls kann man aber die Temperatur durch Kühlung des Adsorptionsgefässes oder durch Zusatz leicht verdampfender Flüssigkeiten gleichbleibend halten.

Das Verdrängungsmittel kann aus dem Adsorptionsmittel durch Verdampfen entfernt werden, was durch Erhitzen oder durch Überleiten von zweckmässig auf z.B. 50, 60, 100° oder höher erwärmten Gasen, wie Luft, Stickstoff oder Wasserstoff, durch Verringerung des Druckes und andere an sich bekannte Maßnahmen geschehen kann. Sauerstofffreie Gase verwendet man insbesondere dann, wenn das Verdrängungsmittel oder die zu adsorbierende Verbindung luftempfindlich sind.

Wurde das im Adsorptionsmittel verbliebene restliche Verdrängungsmittel durch Überleiten von Gasen entfernt, so kann man es aus diesen durch Abkühlung oder auf andere Weise wiedergewinnen, mit Hilfe eines dafür besonders geeigneten Adsorptionsmittels, wie Aktivkohle, oder durch Waschen mit einer geeigneten Flüssigkeit. Das für die Spülung verwendete Gas kann im Kreislauf geführt werden.

Das Verfahren kann bei beliebigen Drucken ausgeführt werden. Zur Abtrennung der sauerstoffhaltigen Verbindungen braucht man den Druck im allgemeinen nicht zu erhöhen oder vermindern. In besonderen Fällen muss man jedoch erhöhte Drucke anwenden, z.B. wenn man aus einem leichtsiedenden Kohlenwasserstoff, den nur unter Druck flüssig ist, einen ebenfalls leichtsiedenden Stoff entfernen will. In diesem Fall arbeitet man zweckmässig bei Temperaturen von 0 bis 10° und bei Drucken von 40 at und mehr.

Das Verfahren ist nicht an besondere Vorrichtungen gebunden. Man kann das Adsorptionsmittel z.B. ruhend anordnen und die Flüssigkeit hindurchfliessen lassen, aber auch Adsorptionsmittel und Flüssigkeit zusammen in Bewegung halten, z.B. durch Rühren. Im allgemeinen ist der erste Weg vorteilhafter. Zweckmässig wird hierbei eine gewisse minimale Schichthöhe eingehalten, um zu gewährleisten, daß die ganze Flüssigkeit mit dem Adsorptionsmittel in Berührung kommt. Falls die Flüssigkeit beim Durchgang einen grossen Widerstand zu überwinden hat, kann man das Durchlaufen durch Druckerhöhung auf der Zulaufseite oder Druckverminderung auf der Ablaufseite beschleunigen.

Beispiel 1.

90 Gewichtsteile eines durch Sulfochlorierung einer Erdölfraction (C-Zahl von 12 bis 15) gewonnenen Erzeugnisses (mit 25 % Sulfochlorid) werden mit 200 Gewichtsteilen eines weitporigen Kiesel-

gels behandelt, das im Stickstoffstrom bei 180 bis 190° getrocknet wurde und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Der vom Kieselgel abfließende Teil des Ausgangsgemisches besteht zusammen mit dem durch Extraktion mit Petroläther gewonnenen Teil (Lösungsmittelfrei) aus 65,5 Gewichtsteilen eines 8,7 % Sulfochlorid enthaltenden Gemischs. Der hierauf durch Extraktion des Gels mit Aceton erhaltene Teil besteht lösungsmittelfrei aus 18,1 Gewichtsteilen eines 92 % Sulfochlorid enthaltenden Erzeugnisses entsprechend einer Ausbeute von etwa 67 %.

Beispiel 2.

100 Gewichtsteile eines zwischen 240 und 260° siedenden Gemisches von Kohlenwasserstoffen mit 22 % Alkylestern werden mit 200 Gewichtsteilen des in Beispiel 1 angegebenen Gels behandelt. Die Aufarbeitung wird ebenso wie nach Beispiel 1 durchgeführt. Der vom Kieselgel abfließende Teil des Ausgangsgemischs besteht zusammen mit dem durch Extraktion mit Petroläther gewonnenen Teil (Lösungsmittelfrei) aus 78 Gewichtsteilen eines 6,4 % Ester enthaltenden Gemischs. Der hierauf durch Extraktion des Gels mit Aceton erhaltene Teil besteht (Lösungsmittelfrei) aus 15,7 Gewichtsteilen eines 93 % Ester enthaltenden Erzeugnisses entsprechend einer Ausbeute von 86 % Estern.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Abtrennung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, die weder alkoholischer Natur sind, noch den Charakter aliphatischer Fettsäuren besitzen, insbesondere solcher mit starkem Assoziationsgrad, aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen oder Verbindungen mit kohlenwasserstoffähnlichen Lösungsmittelleigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische mit oberflächenaktiven Stoffen, insbesondere aktiven Gelen, behandelt.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von dem beladenen Adsorptionsmittel anhaftende Anteile von Kohlenwasserstoffen oder Verbindungen mit kohlenwasserstoffähnlichen Lösungsmittelleigenschaften mit leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen oder ähnlichen Stoffen behandelt und darauf die adsorbierten sauerstoffhaltigen Verbindungen mit leichtsiedenden Stoffen verdrängt, die von dem Adsorptionsmittel bevorzugt adsorbiert werden.