3. Jan. 1944

Eigene Anmeldung

150000191

JK

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

T. 146 504. IVc/120

1836

Erfinders
Dr. Geiseler

Unser Zeichen : O.Z.14 522

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

3046-15
30/4.02

Verfahren zur Gewinnung nichtsauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Man hat schon vorgeschlagen, aliphatische Fettsäuren aus einem Gemisch 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 leicht siedenden 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.....(Anm. I. 72 813 IVd/120 vom 23. Juli 1942) und.. (Anm. I. 73 795 IVd/120 vom 9. Dezember 1942) beschrieben.

Es wurde nun gefunden, daß man auch solche nichtsauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, die Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen oder Metalle in nichtcyclischer Bindung enthalten, insbesondere solche mit starkem Assoziationsgrad, sehr vorteilhaft aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen oder mit Verbindungen von ähnlichen Lösungsmittelleigenschaften 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 von Kohlenwasserstoffen oder ähnlichen Stoffen entfernt werden können, sehr einfach abtrennen.

Das Verfahren ist für die verschiedensten Verbindungen der genannten Gruppe anwendbar, z.B. für Thioäther, Nitrile, Magnesiumhalogenalkylverbindungen (sog. Grignard-Körper) usw. Besonders wirkungsvoll und vorteilhaft ist es bei ein- oder mehrwertigen Aminen und deren Derivaten und Polymeren, Hydrazin, Hydrazonen

und dergl., z.B. Propyl-, Butyl-, Amylamin, Isohexyl-isobutylamin, Dipropylamin, Tripropylamin, Phenylhydrazin und -hydrazonen. So kann man z.B. durch Behandlung von leichtsiedenden Krackbenzinen die darin vorhandenen Mercaptane zu einem beträchtlichen Teil entfernen.

Von den genannten Stoffen können auch mehrere im Gemisch mit den Kohlenwasserstoffen oder ähnlich wirkenden Verbindungen vorhanden sein.

Die Schwefel, Stickstoff usw. enthaltenden Verbindungen können nach der Erfindung vor allem von Kohlenwasserstoffen sehr vorteilhaft abgetrennt werden. Die letzten 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 nicht-sauerstoffhaltigen Verbindungen mit Verbindungen von kohlenwasserstoffähnlichen Lösungsmitelegenschaften, z.B. Thiophenen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Die abzutrennenden Verbindungen können bei dem gleichen Siedepunkt bzw. innerhalb des gleichen Siedebereichs wie die Kohlenwasserstoffe oder auch bei anderen Temperaturen sieden bzw. das gleiche oder ein verschiedenes Molekulargewicht haben. Während man bei einem höheren Molekulargewicht der abzutrennenden Verbindungen ihre bevorzugte Adsorption als Folge des höheren Molekulargewichtes erklären könnte, ist sie im Falle gleichen Molekulargewichtes überraschend. Das Verfahren macht es aber sogar möglich, Schwefel, Stickstoff usw. enthaltende Verbindungen von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen abzutrennen.

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 sich ein Abkühlen des Gemisches bis zur teilweisen Verfestigung und Abtrennen der flüssigen Bestandteile oder eine Extraktion mit einem selektiven Lösungs-

mittel empfehlen. Bei verdünnten Gemischen 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 Ausgangsgemischs als auch von den adsorbierten ^{nicht} 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.

Anschliessend kann man die vom Adsorptionsmittel entfernten, Schwefel, Stickstoff usw. enthaltenden Verbindungen durch Destillation von den gleichzeitig abfliessenden Anteilen des Verdrängungsmittels abtrennen; ~~das Letzte wird erneut im Verfahren verwendet.~~ Man kann auch die vom Spülmittel aufgenommenen Anteile des Ausgangsgemischs 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 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 Schwefel, Stickstoff usw. enthaltenden 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, der nur unter Druck flüssig ist, einen ebenfalls leichtsiedenden Stoff entfernen will, z.B. wenn aus einem verflüssigten Gas, wie Propan oder Butan, Mercaptane entfernt werden sollen. 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.

Man läßt 80 Gewichtsteile eines nach dem Patent.....(Anm. I.73 393 IVc/12q v.21.Oktober 1942) gewonnenen, von 200-250° siedenden Gemischs von Kohlenwasserstoffen mit 32 % Aminen über 200 Gewichtsteile eines weitporigen Kieselgels rieseln, das im Stickstoffstrom bei 180-190° getrocknet wurde. Hierauf spült man die Kohlenwasserstoffe durch dreistündiges Berieseln mit frischem Petroläther (Spülmittel) heraus und behandelt dann das Kieselgel mit Diäthyläther (Verdrängungsmittel), bis praktisch kein Amin mehr aus dem Kieselgel austritt.

Durch Abdestillieren des Petroläthers werden die Ausgangskohlenwasserstoffe für sich gewonnen. Das Verdrängungsmittel wird von den Aminen abdestilliert, wodurch diese praktisch rein, nämlich 96,8 %ig in einer Ausbeute von 22,5 Gewichtsteilen oder, berechnet auf die ursprünglich vorhandene Aminmenge, von etwa 89 % gewonnen werden. Die vom Petroläther abgetrennten Kohlenwasserstoffe enthalten nur 5,1 % Amine.

Beispiel 2.

300 Gewichtsteile eines zwischen 190 und 210° siedenden Gemischs von Kohlenwasserstoffen mit 10,5 % Alkylmerkaptanen werden mit 200 Gewichtsteilen des nach Beispiel 1 benutzten Gels behandelt. Die weitere Behandlung wird in der oben beschriebenen Weise unter Verwendung von Aceton als Verdrängungsmittel ausgeführt. Der vom Kieselgel abfließende Teil des Ausgangsgemisches besteht zusammen mit dem durch Extraktion mit Petroläther gewonnenen Teil (Lösungsmittelfrei) aus 270,5 Gewichtsteilen eines 2,5-% Merkaptane enthaltenden Gemischs. Der hierauf durch Extraktion des Gels mit Aceton erhaltene Teil besteht (Lösungsmittelfrei) aus 21,8 Gewichtsteilen mit 94,2 % Merkaptanen enthaltenden Erzeugnissen entsprechend einer Ausbeute von 87 % Merkaptanen.

Patentansprüche.

- 1) Verfahren zur Abtrennung nichtsaurestoffhaltiger organischer Verbindungen, die Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen oder Metalle in nichtcyclischer Bindung enthalten, 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 dem beladenen Adsorptionsmittel anhaftende Anteile von Kohlenwasserstoffen oder Verbindungen mit kohlenwasserstoffähnlichen Lösungsmittelleigenschaften mit leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen oder ähnlichen Stoffen entfernt und darauf die adsorbierten nichtsaurestoffhaltigen Verbindungen mit leichtsiedenden Stoffen verdrängt, die von dem Adsorptionsmittel bevorzugt adsorbiert werden.