

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Oktober 2008 (02.10.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/116826 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**C07C 29/76** (2006.01) **B01J 21/18** (2006.01)  
**C07C 31/22** (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: LANXESS DEUTSCHLAND  
GMBH; 51369 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/053376

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,  
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,  
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. März 2008 (20.03.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 013 963.4 23. März 2007 (23.03.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE];  
51369 Leverkusen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÄGERLEIN,  
Wolfgang [DE/DE]; Friedrich-Karl-Strasse 2, 68165  
Mannheim (DE). NOTHEIS, Ulrich [DE/DE]; Korn-  
blumenweg 4, 41539 Dormagen (DE). FRIEDERICH,  
Michael [DE/DE]; Bodelschwinghstr. 26, 47800 Krefeld  
(DE). GERRIETS, Hans-Dieter [DE/DE]; Hochfeld-  
strasse 164, 47239 Duisburg (DE). GRIZINIA, Heinrich  
[DE/DE]; Reinhold-Klügel-Hof 6, 41812 Erkelenz (DE).  
WAGNER, Paul [DE/DE]; Friedhofstr. 12, 40597 Düs-  
seldorf (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING THE COLOR NUMBER OF TRIMETHYLOLPROPANE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR FARBZAHLVERBESSERUNG VON TRIMETHYLOLPROPAN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for the production of trimethylolpropane with a low color number by  
treatment with activated carbon.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan mit geringer  
Farbzahl durch Aktivkohlebehandlung.



WO 2008/116826 A1

**Verfahren zur Farbzahlverbesserung von Trimethylolpropan**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan mit geringer Farbzahl durch Aktivkohlebehandlung.

Trimethylolpropan, im folgenden TMP genannt, findet breite industrielle Verwendung zur  
5 Herstellung von Polyestern, Polyurethanen, Polyethern, Schaumkunststoffen, Weichmachern, Alkydharzen, Schutzanstrichen, Schmiermitteln, Appreturen und Elastomeren. Ferner substituiert es Glycerin in einigen industriellen Anwendungen.

In technischem Maßstab wird TMP überwiegend durch zwei alternative Verfahren hergestellt.

10 Das sogenannte anorganische Cannizzaro-Verfahren umfasst zunächst im ersten Schritt eine Aldolkondensation von Butanal und Formaldehyd und in einem zweiten Schritt eine gekreuzte Cannizzaro-Reaktion zwischen dem Aldolkondensationsprodukt des ersten Schrittes und Formaldehyd in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen einer anorganischen Base wie beispielsweise Natrium- oder Calciumhydroxid. Das im ersten  
15 Schritt als Aldolkondensationsprodukt gebildete Dimethylolbutanal reagiert dabei in der zweiten Stufe mit dem überschüssigen Formaldehyd in einer Disproportionierungsreaktion zu TMP und je nach eingesetzter Base, dem entsprechenden Formiat, wie zum Beispiel Natrium- oder Calciumformiat. In einer Abwandlung, dem sogenannten organischen Cannizzaro-Verfahren, wird im zweiten Schritt anstelle einer anorganischen Base ein  
20 tertiäres Alkylamin verwendet. Damit lassen sich üblicherweise höhere Ausbeuten erzielen als mit einer anorganischen Base. Es fällt als Nebenprodukt Trialkylammoniumformiat an.

Weiterhin ist die Herstellung von TMP durch das so genannte Hydrierverfahren möglich. Dabei wird Formaldehyd mit Butanal in Gegenwart katalytischer Mengen eines Amins zu Dimethylolbutanal umgesetzt. Nach Abtrennung überschüssigen Formaldehyds wird das  
25 Reaktionsgemisch einer Hydrierung unterworfen, bei der das gewünschte TMP erhalten wird.

Kommerziell erhältliche TMP-Qualitäten weisen üblicherweise eine Färbung auf, die durch das Vorliegen von Verunreinigungen verursacht wird. Bei einigen Anwendungen wie zum Beispiel die Herstellung von besonders transparenten Polyestern oder bestimmten  
30 Lackrohstoffen ist diese Färbung jedoch störend. In der Literatur sind verschiedene Verfahren beschrieben, mit denen eine Farbzahlverbesserung von TMP erreicht werden soll.

US 3,097,245 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von TMP mit einer APHA-Farbzahl zwischen 50 und 200. Diese Farbzahl wird dabei durch das Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen der Cannizarro-Reaktion hinsichtlich Temperatur, Reaktionszeit, pH-Wert und Konzentration der Ausgangsverbindungen erreicht. Weiterhin schließt sich an  
5 der Reaktion die Behandlung der erhaltenen Lösung mit einem Ionenaustauscherharz an.

US 5,603,835 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von TMP mit APHA-Farbzahlen von weniger als 100 durch extraktive Nachbehandlung von rohen TMP-Lösungen mit einem Ether oder einem Ester.

Die beiden vorstehend beschriebenen Verfahren zur TMP-Farbzahlverbesserung weisen den  
10 Nachteil auf, dass sie technisch aufwändig sind, da bestimmte Bedingungen genau eingehalten werden müssen und zusätzlich den Einsatz eines Ionenaustauscherharzes bzw. die Einführung mindestens eines Lösungsmittels erfordern.

SU-A 125552 beschreibt eine Hydrierung zur Reinigung von TMP, das nach dem Cannizzaro-Verfahren hergestellt wurde. Man erhält durch Hydrierung an Nickel-, Zink-,  
15 Molybdän- oder Kupferkatalysatoren TMP mit einem Gehalt von ca. 98 % nach Destillation. Es wird erwähnt, dass das erhaltene TMP farblos ist, wobei jedoch keine Farbzahl angegeben wird. Es hat sich jedoch in der Praxis gezeigt, dass die mit diesem Verfahren erhältliche Farbzahl für viele Zwecke nicht ausreichend ist.

Ein weiteres Verfahren zur Farbzahlverbesserung von TMP durch Hydrierung ist in der  
20 Anmeldung DE 199 63 442 beschrieben. TMP wird hierbei nach der Herstellung destillativ gereinigt und anschließend vorzugsweise mit einem heterogenen Katalysator unter Wasserstoffdruck behandelt. Die durch Hydrierung erreichte Farbzahl kann durch vorheriges mehrmaliges Destillieren weiter verbessert werden.

Nachteilig bei allen Hydrierverfahren zur Farbzahlverbesserung ist jedoch der hohe  
25 apparative Aufwand sowie eine Qualitätsminderung des erhaltenen TMP durch Katalysatorabrieb. Ferner vermindern die Kosten für den Katalysator die wirtschaftliche Effizienz.

In der DE 100 29 055 ist ein Verfahren zur Farbzahlverbesserung von TMP beschrieben, bei dem destillativ vorgereinigtes TMP mit einer Reinheit von vorzugsweise > 95 % einer  
30 Temperatur, vorzugsweise bei Temperaturen von 160 bis 240 °C unterworfen wird und das TMP anschließend erneut, vorzugsweise durch Destillation, gereinigt wird. Durch den

Tempereschritt werden die farbzahlgebenden NebenkompONENTEN in höher siedende, schwerflüchtige Komponenten überführt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch, dass sich an die Temperung erneut ein Reinigungsschritt anschließen muss, beispielsweise eine Destillation, bzw. dieser Reinigungsschritt mit der Temperung gekoppelt werden muss, um  
5 diese höher siedenden NebenkompONENTEN zu entfernen und ein TMP mit niedriger Farbzahl zu erhalten.

Ein weiteres Verfahren zur Farbzahlverbesserung von Polyalkoholen verwendet Aktivkohle zur Entfernung der Verunreinigungen. Ein entsprechendes Verfahren für Pentaerythrit ist beispielweise in H. Mouren et al., Mem. Poudres 32, 89 (1950) sowie in Org. Synth.,  
10 Collect. Vol. 1, 425 beschrieben.

In der CZ 184381 werden zur Reinigung von TMP und anderen Polyalkoholen Oxidations- und/oder Reduktionsmittel wie z.B. Kaliumpermanganat und Natriumsulfit verwendet, vorzugsweise in Gegenwart von Aktivkohle oder anderen Stoffen, die Verunreinigungen binden können. Es werden APHA-Farbzahlen von etwa > 100 erreicht.

15 Nachteilig bei den genannten Verfahren ist jedoch die Tatsache, dass sie in verdünnten Lösungen durchgeführt werden, was durch die Notwendigkeit der Abtrennung des Lösungsmittels vom Produkt unwirtschaftlich ist.

Es bestand demnach die Aufgabe, ein effizientes und ohne aufwändige Apparaturen durchführbares Verfahren zur Herstellung von TMP mit niedriger Farbzahl bereitzustellen,  
20 das die Nachteile des Standes der Technik überwindet.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von TMP gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass im Wesentlichen reines, flüssiges TMP mit Aktivkohle in Kontakt gebracht wird und die Aktivkohle anschließend abgetrennt wird.

Im Wesentlichen rein bedeutet dabei, dass der TMP-Gehalt in der eingesetzten Substanz,  
25 die mit der Aktivkohle in Kontakt gebracht wird 80 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 94 Gew.-% bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 98,00 bis 99,99 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise wird TMP verwendet das vor seiner Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren destilliert wurde.

30 Flüssig im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Substanz, die mit der Aktivkohle in Kontakt gebracht wird weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1

Gew-% Feststoffe enthält. Feststoffe können beispielsweise nicht geschmolzenes TMP oder feste andere Stoffe sein.

Um den flüssigen Zustand zu erreichen, sind Bedingungen bevorzugt, in dem einerseits die dynamische Viskosität des TMP solche Werte aufweist, die eine technische Verarbeitung wie Umpumpen, Rühren etc. im Wesentlichen problemlos gestatten. Bevorzugt ist dabei ein dynamischer Viskositätsbereich von 2.4 bis 160 cP, besonders bevorzugt ein dynamischer Viskositätsbereich von 11 bis 62 cP. Bei Umgebungsdruck entspricht dies einem Temperaturbereich von 80 bis 200°C, bevorzugt von 100 bis 150°C, besonders bevorzugt von 100 bis 120°C. Prinzipiell ist auch die Anwendung von erhöhtem Druck möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in diskontinuierlicher oder in kontinuierlicher Verfahrensweise durchgeführt werden.

Zur Durchführung in diskontinuierlicher Verfahrensweise kann man beispielsweise TMP aufschmelzen, die Schmelze mit einer bestimmte Menge Aktivkohle versetzen und nach einer bestimmten Kontaktzeit schließlich das flüssige TMP von der Aktivkohle wieder entfernen.

Vorzugsweise wird während des Inkontaktbringens eine ausreichende Durchmischung z.B. durch Rühren sichergestellt. Die Abtrennung der Aktivkohle kann z.B. durch Filtration, Zentrifugation oder Sedimentation erfolgen.

Zur Durchführung in kontinuierlicher Verfahrensweise kann flüssiges TMP beispielsweise durch eine Schüttung aus Aktivkohle in geradem Durchgang oder in Kreislauffahrweise gepumpt werden. Dabei ist beispielsweise eine Riesel- oder eine Sumpffahrweise möglich. In einer bevorzugten Form werden stückige Aktivkohlen als Festbett eingesetzt.

In einer Ausführungsform werden die Aktivkohlen von unten angeströmt und beim Anfahren der erste Teil des Produktstroms, der noch Aktivkohlepartikel enthält, zurückgeführt oder verworfen. Nach einiger Zeit kommt dann klares Produkt. Falls die Entfärbungskapazität der Aktivkohle erschöpft ist, kann die Aktivkohle regeneriert bzw. ausgetauscht werden. Die Regenerierung kann beispielweise durch thermische Behandlung oder durch Behandlung mit Dampf geschehen.

In einer weiteren Ausführungsform wird das flüssige TMP so über eine Reihe von hintereinandergeschalteten Aktivkohlebetten gefahren, dass ein oder mehrere Betten zur Reinigung genutzt werden, während gleichzeitig mindestens ein Aktivkohlebett regeneriert

wird. Die Betten werden dabei der Reihe nach regeneriert. Die Regenerierung der Betten kann beispielweise erfolgen, indem man das flüssige TMP aus dem Bett ablaufen lässt und anschliessend die Aktivkohle mit Dampf behandelt.

Als Aktivkohlen können prinzipiell alle bekannten eingesetzt werden. Bevorzugte Aktivkohlen sind solche, die aus Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle, Torf, Holz, Kokosnussschalen oder Olivenkernen hergestellt werden.

Die Aktivkohlen können durch Dampfaktivierung oder durch chemische Aktivierung hergestellt worden sein, wobei optional weitere Behandlungsschritte durchgeführt worden sein können, wie zum Beispiel Waschen, pH-Anpassung, Imprägnierung, Temperung oder Oxidation bzw. Reduktion oder verschieden Verfahren zur Formgebung wie Granulieren, Extrudieren oder Pelletisieren.

Der Habitus der Aktivkohlen ist für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell nicht beschränkt. Vorzugsweise werden pulvrige, körnige, granuliert oder extrudierte Aktivkohlen eingesetzt.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden Aktivkohlen verwendet, die einen pH-Wert (wässriger Auszug) im Bereich von 1 bis 12 bei Standardbedingungen aufweisen. Bevorzugt sind Aktivkohlen, die einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9 bei Standardbedingungen aufweisen.

Die verwendeten Aktivkohlen können beispielsweise weiterhin BET-Oberflächen im Bereich von 500 bis 2500 m<sup>2</sup>/g aufweisen. Bevorzugt sind Aktivkohlen, die BET-Oberflächen im Bereich von 700 bis 2000 m<sup>2</sup>/g aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform schließt sich das erfindungsgemäße Verfahren an einer Stelle im Herstellungsprozess an, in der das TMP geschmolzen vorliegt, wie zum Beispiel nach einer destillativen Reinigung.

Das Inkontaktbringen des im Wesentlichen reinen TMP mit Aktivkohle kann beispielsweise mehr als 30 s dauern, bevorzugt 1 min bis 24 h. Besonders bevorzugt sind Kontaktzeiten von 10 min bis 8 h, ganz besonders bevorzugt von 10 min bis 4 h.

Bei diskontinuierlicher Durchführung kann die Menge an Aktivkohle bezogen auf eingesetztes TMP beispielsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 100 Gew.-% liegen. Bevorzugt ist eine Aktivkohlemenge von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

Bei kontinuierlicher Durchführung kann die spezifische Belastung beispielsweise im Bereich von 0,01 kg/(l\*h) bis 10 kg/(l\*h) liegen, bevorzugt ist ein Bereich von 0,1 kg/(l\*h) bis 3 kg/(l\*h).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Farbzahlverbesserung von TMP mit Aktivkohle ist  
5 grundsätzlich für TMP jeglicher Herkunft anwendbar. Es kann TMP verwendet werden, das  
über das organische, das anorganische Cannizzaro-Verfahren oder das Hydrierverfahren  
hergestellt wurde. Vorzugsweise wird TMP eingesetzt, das durch ein anorganisches  
Cannizzaro-Verfahren hergestellt wurde. Typischerweise weist TMP, das über vorgenannte  
Methoden hergestellt wurde und gegebenenfalls weiteren Reinigungsschritten unterzogen  
10 wurde, zunächst APHA-Farbzahlen von 10 bis 1000 auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die APHA-Farbzahl von  
TMP auf effiziente Weise erheblich verbessert werden kann.

**Beispiele****Allgemeines:**

Die APHA-Farbzahlen [Einstufung der Farbe nach der Platin Cobalt Skala, vgl. DIN ISO 6271] wurde mit einem Photometer Lico 200 der Fa. Dr. Lange bestimmt. Dazu wurden jeweils 4 bis 5 g TMP in eine 11 mm Rundküvette gefüllt, die Rundküvette mit einem Silikonstopfen verschlossen, bei 100°C aufgeschmolzen und vermessen. Für jede Probe wurden zwei Messungen durchgeführt und die Werte gemittelt.

**10 Beispiel 1:**

Es wurden 150 g TMP mit einem Gehalt von 94.47 % (GC-Flächen-%) und einer APHA-Farbzahl von 243 aufgeschmolzen und auf eine Temperatur von 100°C gebracht. Anschließend wurden 0.75 g Aktivkohle zugesetzt und die Mischung 60 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde über eine beheizte Drucknutsche heiß abfiltriert und die APHA-Farbzahl bestimmt. Die Ergebnisse für verschiedene Aktivkohlen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

| <u>Aktivkohle</u>                                                                                                                                                                                                                                              | APHA-Farbzahl nach Aktivkohlebehandlung |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Dampfaktiviertes, säuregewaschenes Aktivkohleextrudat mit BET-Oberfläche 1370 m <sup>2</sup> /g und 3 Gew-% Asche (Norit RX 3)                                                                                                                                 | 144                                     |
| Dampfaktiviertes, säuregewaschenes Aktivkohlegranulat 0,4 bis 2 mm aus Kohle mit BET-Oberfläche 1125 m <sup>2</sup> /g, Jodzahl von 1025, Methylenblau-Absorption von 22 g/100g, und 0,5 Gew-% Asche. Die wässrige Aufschlammung ist neutral (Norit GAC 1240+) | 97                                      |
| Dampfaktiviertes, säuregewaschenes Aktivkohlepulver 25 µ mit BET-Oberfläche 1000 m <sup>2</sup> /g, Jodzahl 250, Methylenblau-Absorption 18 g/100g, Melassezahl 900 [EUR] und 4 Gew-% Asche. Die wässrige Aufschlammung ist neutra (Norit SX 1 G)              | 22                                      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Dampfaktiviertes, säuregewaschenes Aktivkohlepulver 20 $\mu$ mit BET-Oberfläche 1100 m <sup>2</sup> /g, Jodzahl 1050, Methylenblau-Absorption 22 g/100g, Melassezahl 225 [EUR] und 5 Gew-% Asche. Die wässrige Aufschlammung ist neutral (Norit SX 1 G)                                   | 23  |
| Dampfaktiviertes, säuregewaschenes Aktivkohleextrudat 0,8 mm mit BET-Oberfläche 1100 m <sup>2</sup> /g, Jodzahl 1000, Methylenblau-Absorption 22 g/100g, Melassezahl 350 [EUR] und 5 Gew-% Asche. Die wässrige Aufschlammung ist neutral (Norit Rox 0.8)                                  | 116 |
| Chemisch aktivierte, säuregewaschene, stückige Aktivkohle 3 mm mit Bentonit-Zusatz und BET-Oberfläche 1100 m <sup>2</sup> /g, Methylenblau-Absorption 25 g/100g, Melassezahl 350 [EUR] und 15 Gew-% Asche. Die wässrige Aufschlammung ist sauer (pH 2 bis 3,5)<br>(Norit Bentonorit CA 1) | 52  |

**Beispiel 2:**

Es wurden 150 g TMP mit einem Gehalt von 99.23 % (GC-Flächen-%) und einer APHA-Farbzahl von 10 aufgeschmolzen und auf eine Temperatur von 100°C gebracht.

- 5 Anschließend wurden 0.75 g Aktivkohle zugesetzt und die Mischung 60 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde über eine beheizte Drucknutsche heiß abfiltriert und die APHA-Farbzahl bestimmt. Die Ergebnisse für verschiedene Aktivkohlen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

| <u>Aktivkohle</u>                                                                                                                                                                                                                                                | APHA-Farbzahl nach Aktivkohlebehandlung |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Dampfaktiviertes, säuregewaschenes Aktivkohlegranulat (0,4 bis 2 mm) aus Kohle mit BET-Oberfläche 1125 m <sup>2</sup> /g, Jodzahl von 1025, Methylenblau-Absorption von 22 g/100g, und 0,5 Gew-% Asche. Die wässrige Aufschlammung ist neutral (Norit GAC 1240+) | 0                                       |
| Dampfaktiviertes, säuregewaschenes Aktivkohlepulver (25 $\mu$ ) mit BET-Oberfläche 1000 m <sup>2</sup> /g, Jodzahl 250, Methylenblau-Absorption                                                                                                                  | 0                                       |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 18 g/100g, Melassezahl 900 [EUR] und 4 Gew-% Asche. Die wässrige Aufschlämmung ist neutral (Norit SX 1 C)                                                                                                                                                                                            |   |
| Dampfaktiviertes, säuregewaschenes Aktivkohlepulver 20 $\mu$ mit BET-Oberfläche 1100 m <sup>2</sup> /g, Jodzahl 1050, Methylenblau-Absorption 22 g/100g, Melassezahl 225 [EUR] und 5 Gew-% Asche. Die wässrige Aufschlämmung ist neutral (Norit SX Plus)                                             | 0 |
| Dampfaktiviertes, säuregewaschenes Aktivkohleextrudat 0,8 mm mit BET-Oberfläche 1100 m <sup>2</sup> /g, Jodzahl 1000, Methylenblau-Absorption 22 g/100g, Melassezahl 350 [EUR] und 5 Gew-% Asche. Die wässrige Aufschlämmung ist neutral (Norit Rox 0.8)                                             | 3 |
| Chemisch aktivierte, säuregewaschene, stückige Aktivkohle 3 mm mit Bentonit-Zusatz und BET-Oberfläche 1100 m <sup>2</sup> /g, Methylenblau-Absorption von 25 g/100g, Melassezahl von 350 [EUR] und 15 Gew-% Asche.<br>Die wässrige Aufschlämmung ist sauer (pH 2 bis 3,5)<br>(Norit Bentonorit CA 1) | 3 |

**Beispiel 3:**

In zwei Versuchen wurden jeweils 70 g TMP mit einem Gehalt von 99.23 % (GC-Flächen-%) und einer APHA-Farbzahl von 10 aufgeschmolzen und auf eine Temperatur von 100 °C gebracht. Anschließend wurden jeweils 0.35 g eines dampfaktivierten, säuregewaschenen Aktivkohleextrudats 0,8 mm mit einer BET-Oberfläche von 1100 m<sup>2</sup>/g, einer Jodzahl von 1000, einer Methylenblau-Absorption von 22 g/100g, einer Melassezahl von 350 [EUR] und 5 Gew% Asche, dessen wässrige Aufschlämmung neutral ist, zugesetzt und die Mischung bei dieser Temperatur im ersten Versuch 10 min lang und im zweiten Versuch 40 min lang gerührt. Anschließend wurde jeweils über eine beheizte Drucknutsche heiß abfiltriert und die APHA-Farbzahl bestimmt.

Im Versuch mit 10 min Kontaktzeit wurde eine APHA-Farbzahl des Aktivkohle-behandelten TMP von 0 gemessen.

Im Versuch mit 40 min Kontaktzeit wurde eine APHA-Farbzahl des Aktivkohle-behandelten TMP von 6 gemessen.

**Beispiel 4:**

In einem senkrechten Glasrohrreaktor wurden 310.5 g eines dampfaktivierten, säuregewaschenen Aktivkohleextrudats 0,8 mm mit einer BET-Oberfläche von 1100 m<sup>2</sup>/g, einer Jodzahl von 1000, einer Methylenblau-Absorption von 22 g/100g, einer Melassezahl von 350 [EUR] und 5 Gew% Asche, dessen wässrige Aufschlämmung neutral ist, eingebracht. Durch dieses Aktivkohlebett wurde TMP aus einer auf 120 °C temperierten Vorlage von unten nach oben in geradem Durchgang gepumpt. Die spezifische Belastung betrug 0.76 kg/(l\*h). Die Verweilzeit im Aktivkohlebett betrug 55 min. Der Reaktor war auf 120 °C temperiert, die Temperatur am Reaktorausgang betrug ebenfalls 120 °C. Von dem nach Durchgang durch das Aktivkohlebett aufgefangenen TMP wurde in bestimmten Zeitabständen die APHA-Farbzahl bestimmt.

Die APHA-Farbzahl des ersten TMP-Überlaufs ab Versuchsbeginn betrug 0. Nach 3 h geradem Durchlauf wurde eine APHA-Farbzahl von 7 gemessen. Nach 5.25 h geradem Durchlauf wurde eine APHA-Farbzahl von 3 gemessen.

**Beispiel 5: Langzeitversuch**

In einem Rohrreaktor (38 mm Innendurchmesser; Länge 800 mm) wurde eine Schicht (500 mm Höhe) von Steatitkugeln (1 mm) eingefüllt. Darüberliegend wurde eine Schicht mit 180 mm Höhe aus 76.5 g eines dampfaktivierten, säuregewaschenen Aktivkohleextrudats 0,8 mm mit einer BET-Oberfläche von 1100 m<sup>2</sup>/g, einer Jodzahl von 1000, einer Methylenblau-Absorption von 22 g/100g, einer Melassezahl von 350 [EUR] und 5 Gew% Asche, dessen wässrige Aufschlämmung neutral ist, eingefüllt. Durch diese Schüttung wurde TMP aus einer auf 120 °C temperierten Vorlage von unten nach oben in geradem Durchgang gepumpt. Die Farbzahl des TMP in der Vorlage betrug 22. Die spezifische Belastung der Aktivkohle betrug 1.0 kg/(l\*h). Die Verweilzeit im Aktivkohlebett betrug 42 min. Der Reaktor war auf 120 °C temperiert, die Temperatur am Reaktorausgang betrug ebenfalls 120 °C. Von dem nach Durchgang durch das Aktivkohlebett aufgefangenen TMP wurde in bestimmten Zeitabständen die APHA-Farbzahl bestimmt, die hier angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Versuchen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt:

| Zeit [h] | TMP nach Reinigung<br>[APHA-Farbzahl] |
|----------|---------------------------------------|
| 0        | 2                                     |
| 1        | 6                                     |
| 3        | 7                                     |
| 4        | 6                                     |
| 28       | 7                                     |
| 37       | 8                                     |
| 48       | 10                                    |
| 52       | 8                                     |
| 77       | 11                                    |
| 95       | 7                                     |
| 101      | 6                                     |
| 113      | 11                                    |
| 119      | 7                                     |
| 137      | 10                                    |
| 164      | 10                                    |
| 172      | 8                                     |
| 196      | 8                                     |

**Ansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan, dadurch gekennzeichnet, dass im Wesentlichen reines, flüssiges Trimethylolpropan mit Aktivkohle in Kontakt  
5 gebracht wird und die Aktivkohle anschließend abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das im Wesentlichen reine Trimethylolpropan einen Trimethylolpropan-Gehalt von 90 bis 100 Gew.-% aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es bei 80 bis  
10 200°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivkohlen solche eingesetzt werden, die aus Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle, Torf, Holz, Kokosnussschalen oder Olivenkernen hergestellt wurden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die  
15 Aktivkohle eine BET-Oberflächen von 500 bis 2500 m<sup>2</sup>/g aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Inkontaktbringen des im Wesentlichen reinen Trimethylolpropan mit Aktivkohle 1 min bis 24 h dauert.
7. Verwendung von Aktivkohle zur Farbzahlverbesserung von Trimethylolpropan.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/053376

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C07C29/76 C07C31/22 B01J21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US 2004/225162 A1 (SUNKARA HARI BABU [US]<br>ET AL) 11 November 2004 (2004-11-11)<br>the whole document | 1-7                   |
| A         | US 3 037 060 A (DEGE AUGUST W)<br>29 May 1962 (1962-05-29)<br>the whole document                        | 1-7                   |
| A         | DE 100 29 055 A1 (BASF AG [DE])<br>31 January 2002 (2002-01-31)<br>cited in the application             | 1-7                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 Jul 2008

Date of mailing of the international search report

21/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Breimaier, Waltraud

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/053376

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2004225162                             | A1 | 11-11-2004          | BR PI0410483 A             | 13-06-2006          |
|                                           |    |                     | CA 2522772 A1              | 25-11-2004          |
|                                           |    |                     | EP 1620380 A2              | 01-02-2006          |
|                                           |    |                     | JP 2007501325 T            | 25-01-2007          |
|                                           |    |                     | KR 20060024373 A           | 16-03-2006          |
|                                           |    |                     | MX PA05011828 A            | 17-02-2006          |
|                                           |    |                     | US 2006069290 A1           | 30-03-2006          |
|                                           |    |                     | WO 2004101470 A2           | 25-11-2004          |
| <hr/>                                     |    |                     |                            |                     |
| US 3037060                                | A  | 29-05-1962          | NONE                       |                     |
| <hr/>                                     |    |                     |                            |                     |
| DE 10029055                               | A1 | 31-01-2002          | NONE                       |                     |
| <hr/>                                     |    |                     |                            |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/053376

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C07C29/76 C07C31/22 B01J21/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile        | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | US 2004/225162 A1 (SUNKARA HARI. BABU [US]<br>ET AL) 11. November 2004 (2004-11-11)<br>das ganze Dokument | 1-7                |
| A          | US 3 037 060 A (DEGE AUGUST W)<br>29. Mai 1962 (1962-05-29)<br>das ganze Dokument                         | 1-7                |
| A          | DE 100 29 055 A1 (BASF AG [DE])<br>31. Januar 2002 (2002-01-31)<br>in der Anmeldung erwähnt               | 1-7                |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juli 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/07/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.O. 5318 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Breimaier, Waltraud

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/053376

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2004225162 A1                                   | 11-11-2004                    | BR PI0410483 A                    | 13-06-2006                    |
|                                                    |                               | CA 2522772 A1                     | 25-11-2004                    |
|                                                    |                               | EP 1620380 A2                     | 01-02-2006                    |
|                                                    |                               | JP 2007501325 T                   | 25-01-2007                    |
|                                                    |                               | KR 20060024373 A                  | 16-03-2006                    |
|                                                    |                               | MX PA05011828 A                   | 17-02-2006                    |
|                                                    |                               | US 2006069290 A1                  | 30-03-2006                    |
|                                                    |                               | WO 2004101470 A2                  | 25-11-2004                    |
| US 3037060 A                                       | 29-05-1962                    | KEINE                             |                               |
| DE 10029055 A1                                     | 31-01-2002                    | KEINE                             |                               |