

Pat.-Abt. Ham/Am  
R 596

E I 2  
D 7

Verfahren zur Überführung von Aldehyden in  
Carbonsäuren

---

Es wurde gefunden, dass sich Aldehyde in besonders vorteilhafter Weise durch Oxydation in die entsprechenden Carbonsäuren überführen lassen, wenn man in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen arbeitet und niedrige Reaktionstemperaturen zur Anwendung bringt. Als Oxydationsmittel finden Sauerstoff, Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase Verwendung, die bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit der Reaktionsflüssigkeit in innige Berührung gebracht werden. Es kann sowohl bei Zimmertemperatur, als auch zur Beschleunigung der Reaktion bei einer bis auf 100°C erhöhten Temperatur gearbeitet werden.

Es war nicht vor auszusehen, dass eine Aldehydoxydation, insbesondere eine Sauerstoffanlagerung an sehr träge reagierende höhere Aldehyde in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen so glatt durchführbar ist, dass einerseits die Aldehyde schnell und vollständig oxydiert werden, andererseits aber der bei der Aldehydoxydation auftretende aktive Sauerstoff keine Veränderung der gleichzeitig anwesenden Kohlenwasserstoffe bewirkt. Dies ist umso überraschender, als die Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen bereits bei etwa 80°C nennenswerten Umfang annehmen kann.

Mit Hilfe der erfindungsgemässen Arbeitsweise lassen sich die schädlichen Nebenreaktionen weitgehend unterdrücken, welche sonst bei dieser Aldehyd-Oxydation zu stark riechenden oder schwer entfernbaren Oxydationsprodukten führen. Das als Verdünnungsmittel zugesetzte Kohlenwasserstoffgemisch vermindert Aldehydverluste, die bei der Oxydation reiner Aldehyde infolge der grossen Flüchtigkeit dieser Verbindungen auftreten. Bei Zumischung von nicht an der Reaktion teilnehmenden Kohlenwasserstoffen kann man des weiteren die Temperatur leicht beherrschen und ohne Schwierigkeit unerwünschte Erhitzungen vermeiden, welche zu Oxydationen oder anderen Veränderungen der Reaktionsteilnehmer führen können.

Bei der Oxydation von Aldehyden zeigt sich zuweilen der Übelstand, dass die Oxydation nicht in Gang kommt, weil geringe Mengen von Verunreinigungen unbekannter Art vorhanden sind, die als Inhibitoren wirken. Aus diesem Grunde ist eine wirkungsvolle technische Aldehyd-Verwertung oft nicht möglich, weil in nicht voraussehbarer Weise mit derartigen Inhibitorstörungen gerechnet werden muss. Dies wurde auch bei der erfindungsgemässen Oxydation in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen beobachtet.

Es wurde weiterhin gefunden, dass alle Störungen durch inhibierend wirkende Verunreinigungen in überraschender Weise vollständig unterbleiben, wenn die Oxydation der Aldehyde in Gegenwart basisch wirkender Verbindungen durchgeführt wird, welche imstande sind, die entstehenden Fettsäuren unmittelbar zu neutralisieren. Als geeignete Basen können Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der Alkalien, Erdalkalien oder Schwermetalle verwendet werden. Sie kommen zweckmässig in fester, möglichst fein verteilter Form oder auch als wässrige Lösungen zur Anwendung.

Ausser der Verhinderung von inhibierend wirkenden Nebenreaktionen hat die gleichzeitige Anwesenheit von basisch wirkenden Stoffen bei der erfindungsgemässen Arbeitsweise noch folgende Vorteile.

Werden Aldehyde bei saurer Reaktion oxydiert, so reichern sich in der Reaktionslösung grössere Mengen von Peroxyden an, welche in besonders weitgehender Weise zur Bildung gefärbter und schlecht riechender Nebenprodukte führen. Diese Nachteile treten nicht auf, wenn die Oxydation basisch ausgeführt wird, wobei die entstehenden Fettsäuren unmittelbar zur Neutralisation kommen. Ausserdem setzen die entstehenden Seifen die Verdampfung der leichtflüchtigen Aldehyde noch weiter herab. Schliesslich ist der Zusatz von Alkalien auch in apparativer Hinsicht von grossem Vorteil. In diesem Fall kann die Oxydation ohne Korrosionsgefahr in gewöhnlichen Eisengefässen durchgeführt werden, während bei saurer Oxydation unbedingt korrosionsfeste Gefässe, z.B. aus Chromnickelstahl, Verwendung fin-

den müssten.

Wenn die Oxydation von mit Kohlenwasserstoffen verdünnten Aldehyden bei alkalischer Reaktion durchgeführt wird, kann man auf besonders vorteilhafte Weise in einem Arbeitsgang synthetische Seifen gewinnen. Zu diesem Zweck wird innerhalb des Reaktionsgemisches eine ausreichende Menge von geeigneten Metalloxyden oder -Hydroxyden, z.B. von Soda oder Kalk suspendiert und dann das Gemenge mit Luft oder  $O_2$  oxydiert. Hierbei setzen sich die entstehenden Fettsäuren mit der vorhandenen Base um, wobei unter Austritt von Kohlensäure die betreffenden Seifen entstehen.

Es ist bereits bekannt, freie Fettsäuren mit Soda in Natronseifen überzuführen. Einer derartigen Neutralisation stehen jedoch erhebliche technische Schwierigkeiten entgegen. Die sogenannte Carbonatverseifung wurde daher bis jetzt nur bei Siedetemperatur durchgeführt und konnte trotzdem nicht vollständig ausgeführt werden. Die Schwierigkeiten bestehen vor allen Dingen darin, dass die entstehende Kohlensäure von der zähen Seifenmasse hartnäckig zurückgehalten wird.

Durch die erfindungsgemäße Verdünnung mit Kohlenwasserstoffen bleibt die Reaktionsmasse auch bei Anwendung von wasserfreien, feinpulverisierten Alkalicarbonaten genügend dünnflüssig, sodass die entstehende Kohlensäure sich mit Hilfe der durchgeblasenen Oxydationsluft leicht entfernen lässt. Ausserdem kann man auf diese Weise die Carbonatverseifung bei sehr niedriger Temperatur durchführen, sodass man besonders wertvolle Seifen gewinnt, die frei von störenden, insbesondere geruchlich unerwünschten Nebenprodukten der Paraffinoxidation sind.

Als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäße Aldehydoxydation können mit besonderem Vorteil diejenigen Produkte verwendet werden, die bei der katalytischen Anlagerung von Wassergas an olefinische Kohlenwasserstoffe entstehen. In derartigen Reaktionsprodukten können ausreichende Mengen von Paraffinkohlenwasserstoffen bereits vorhanden sein. Andere Aldehydgemische sind vor der Reaktion mit der nötigen Kohlenwasserstoffmenge zu verdünnen. Zweckmässig verwendet man hierzu diejenigen Kohlenwasserstoffanteile, welche von vorhergehenden

Chargen zurückbleiben oder daraus abgetrennt wurden.

Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen soll mindestens 10 %, zweckmässig aber das 3-fache der zur Verarbeitung kommenden Aldehydmenge umfassen. Man kann jedoch auch Mischungen verwenden, die noch grössere Kohlenwasserstoffmengen enthalten.

Nähere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel 1:

In einem Intensivmischer wurden 170 kg eines rohen Aldehydgemisches mit 8 kg calcinierter Soda 6 Stunden lang bei Zimmertemperatur (18°C) unter dauerndem Luftzutritt behandelt. Die infrage kommenden Aldehyde besaßen eine Molekülgrösse von C<sub>12</sub> - C<sub>17</sub> und waren durch katalytische Wassergasanlagerung an olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische gewonnen worden, welche der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstammten. Das zur Verarbeitung kommende Aldehydgemisch wies eine CO-Zahl von 16 auf. Infolge der Oxydation stieg die Temperatur innerhalb der Reaktionsmasse bis auf etwa 40°C. Nach Verlauf von 6 Stunden konnte in der Reaktionsmasse eine Säurezahl von 30 festgestellt werden. Aldehyde waren nicht mehr nachzuweisen.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Man verdünnte 50 kg eines Aldehydgemisches, welches durch katalytische Wassergas-Anlagerung an im Dieselölbereich siedende Spaltprodukte höherer Kohlenwasserstoffe gewonnen war, mit 100 kg eines Kohlenwasserstoffgemisches, das im wesentlichen aus C<sub>12</sub> - C<sub>17</sub>-Paraffinen bestand. Das Aldehydgemisch besass eine mittlere C-Zahl von 15,8 und eine CO-Zahl von 47. Es wurde mit 5 kg calcinierter Soda versetzt, worauf durch Behandlung mit Luft bei Zimmertemperatur (18°C) die Oxydation erfolgte. Hierzu wurden 6 Stunden lang mittels eines Mischers Luft in die Reaktionsmasse eingerührt. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsmasse erhielt man 23 kg wasserfreie Rohseife, deren Fettsäuren eine Säurezahl von 201 und eine Hydroxylzahl von 10 aufwiesen.

### Ausführungsbeispiel 3:

Durch katalytische Kohlenoxydhydrierung stellte man in an sich bekannter Weise zunächst ein Gemisch von Olefin- und Paraffin-Kohlenwasserstoffen der Molekülgrösse  $C_{11}$  bis  $C_{16}$  her. Hieraus wurde durch katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff ein rohes Aldehydgemisch mit der Molekülgrösse  $C_{12}$  -  $C_{17}$  gewonnen, welches eine CO-Zahl von 16 aufwies und 13 % Aldehyde bzw. 87 % Kohlenwasserstoffe enthielt.

Von diesem aus Aldehyden und Paraffinkohlenwasserstoffen bestehenden Gemisch versetzte man 180 kg mit 8 kg fein gemahlener calcinierter Soda. Die Mischung wurde 6 Stunden lang bei etwa  $20^{\circ}C$  intensiv mit Luft behandelt. Hierzu fand ein Intensivmischer Verwendung, der aus einem zylindrischen Gefäss bestand, worin sich mehrere durch Planetengetriebe angetriebene Rührarme mit einer Geschwindigkeit von 300 Upm bewegten. Während der Behandlung stieg die Reaktionstemperatur auf etwa  $40^{\circ}C$ . Nach 6 Stunden hatte die Reaktionsmasse eine Säurezahl von 30 angenommen. Sie enthielt etwa 12,3% Fettsäuren mit der mittleren Molekülgrösse  $C_{14}$ . Aldehyde waren nicht mehr nachzuweisen.

### Ausführungsbeispiel 4:

Durch thermische Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe und nachfolgende katalytische Wassergasanlagerung an die bei der Spaltung entstandenen Olefingemische wurde eine Mischung von Aldehyden und Kohlenwasserstoffen hergestellt, die etwa 40 % Aldehyde und 60 % Paraffinkohlenwasserstoffe enthielt. Die vorhandenen Aldehyde besaßen eine mittlere C-Zahl von 15,8 und eine CO-Zahl von 47.

Von diesem Aldehydgemisch vermischte man 50 kg mit 100 kg Paraffinkohlenwasserstoffen, die aus früheren Ansätzen der gleichen Art nach der Abtrennung der erhaltenen Seifen gewonnen waren. Danach wurde das gesamte, 150 kg umfassende Gemisch mit 5 kg calcinierter Soda versetzt und in der aus Ausführungsbeispiel 3 ersichtlichen Weise mit Luft oxydiert. Aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt konnte man nach Abtrennung der

Para-finkohlenwasserstoffe und Zerlegung der entstandenen Natronseifen freie Fettsäuren gewinnen. Man erhielt 23 kg rohe Fettsäuren, deren Säurezahl sich auf 201 belief. Es handelte sich um Säuren der mittleren Molekülgrösse  $C_{15,8}$ , die in einer Konzentration von 91 % vorlagen.

#### Ausführungsbeispiel 5:

Durch Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe wurde ein olefinhaltiges Dieselöl gewonnen, das nach der katalytischen Wassergas-Anlagerung ein Gemisch von Aldehyden und Paraffinkohlenwasserstoffen lieferte. Es enthielt etwa 43 % Aldehyde der Molekülgrösse  $C_{12} - C_{19}$  bei einer mittleren Molekülgrösse von  $C_{14}$  und einer CC-Zahl von 53. Von diesem Aldehydgemisch wurden 50 kg mit 100 kg des erwähnten Spaltdieselöles verdünnt. Dieses Gemisch wurde nach Zusatz von 2,5 kg gebranntem Staubkalk bei Zimmertemperatur unter Lufteinleitung oxydiert. Hierbei stieg die Reaktionstemperatur allmählich bis auf annähernd  $90^{\circ}C$ . Bei Beendigung der oxydativen Behandlung war der gesamte Kalk vollständig klar gelöst. Man erhielt ein dickflüssiges Öl, das aus in Kohlenwasserstoffen gelösten Kalkseifen bestand. Diese Kohlenwasserstoff-Kalkseifen-Lösung liess sich leicht mit etwa der drei bis fünffachen Menge Wasser emulgieren und lieferte auf diese Weise ein vorzügliches Bohreröl.

#### Ausführungsbeispiel 6:

Es wurden 150 kg des in Beispiel 5 verwendeten Gemisches aus Dieselöl und Spaltdieselöl-Aldehyden nach Zusatz von 2,5 kg gebranntem Staubkalk durch Luftbehandlung oxydiert. Die Reaktionstemperatur wurde hierbei durch entsprechende Kühlung auf etwa  $40^{\circ}C$  gehalten. Nach Beendigung der oxydativen Behandlung war die CC-Zahl von 21 auf etwa 1 - 2 gesunken, während die Neutralisationszahl von 0 auf 35 anstieg. Das Reaktionsprodukt wurde in seiner Gesamtheit mit 400 kg Aceton verdünnt. Die nachfolgende Filtration lieferte 27 kg trockene Kalkseife. Durch Zerlegung mit Mineralsäuren ergab sich hieraus ein Fettsäuregemisch, dessen Neutralisationszahl sich auf 241 belief. Bei einer mittleren C-Zahl von  $C_{14}$  handelte es sich um 99%ige Fettsäuren.

## Patentansprüche

1.) Verfahren zur Überführung von Aldehyden in Carbonsäuren durch Oxydation mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, da durch gekennzeichnet, dass die Oxydation in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlicher oder bis zu 100°C erhöhter Temperatur erfolgt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, da durch gekennzeichnet, dass die zur Oxydation kommenden Aldehyde oder Aldehydgemische derart mit Kohlenwasserstoffen verdünnt werden, dass das Gemisch 5-50%, zweckmässig 10-30 % Aldehyde enthält.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2, da durch gekennzeichnet, dass die Oxydation bei gleichzeitiger Anwesenheit von basischen Stoffen erfolgt.

4.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 3, da durch gekennzeichnet, dass man in eine Mischung von Aldehyden, Kohlenwasserstoffen und fein verteilten, insbesondere pulverförmigen, festen, basisch wirkenden Stoffen Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase einrührt.

RURCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT