

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten
Postfach 1100/1200/1300
E 396

Oberhausen-Holten, 6. 1. 1943

Betrifft: Anmeldung R 111 187 IV/1943

215

Verfahren zur Herstellung von Fettäure-Metallverbindungen

Es wurde gefunden, daß sich heteromolekulare Aldehyde bei Gegenwart von basischen Metallverbindungen beständig verhindert durch Oxydation in die entsprechenden Fettäure-metallverbindungen überführen lassen, wenn man das Reaktionsmedium durch Kohlenwasserstoffe verdünnt und mit niedrigen Raumtemperaturen arbeitet. Als Oxydationsmittel sind sauerstoffreiche Luft oder andere sauerstoffreiche Gase geeignet, die bei gewöhnlichen oder erhöhten Druck mit der Reaktionstempelatur in geringer Menge gebracht werden. Zur Beschleunigung der Reaktion kann die Reaktionstemperatur bis auf 100°C erhöht werden.

Mit Hilfe der erfundene gegebenen Arbeitsweise werden die zahlreichen Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt, welche bei Aldehyd-Oxydation zu stark riechenden oder schwer entfernbarer Oxydationsprodukte führen. Das als Verdünnungsmittel eingesetzte Kohlenwasserstoffgemisch verhindert Aldehydverluste, welche bei der Oxydation reiner Aldehyde wegen ihrer großen Flüchtigkeit dieser Verbindungen auftreten. Bei Annäherung von nicht an der Reaktion teilnehmenden Kohlenwasserstoffen lassen sich diese Schwierigkeit unerwünschte Reaktionen verhindern, welche die Oxydationen oder anderen Veränderungen der Fettäureketten förmlich föhren. Störungen durch inhibierend wirkende Aldehyd-Kontaminierungen unterbleiben, da die Oxydation in Gegenwart basischer metallischer Verbindungen durchgeführt wird, welche imstande sind, die entstehenden Fettäuren unmittelbar neutralisieren. Als geeignete Basen kommen Oxide, Hydroxyde oder Carbonate des zirkulären Erdalkalien oder Schwermetalle in Frage. Nur bringt sie ausreichend in fester, möglichst fein vorbeizitter Form oder auch als wässrige Lösungen zur Anwendung.

Während die erfundene gegebene Verdünnung mit Kohlenwasserstoffen bleibt die Reaktionsweise auch bei Anwendung von zirkulären, feinkolloidalen Alkalimetallbasen, sofern diese so gebaut ist, daß die entstehende Kohlensäure leicht mit Hilfe des zirkulären Oxydationsmittels leicht entfernen läßt. Nur kann die zirkuläre Weise eine Carbamatverbindung, die die jetzt noch unbekannte

ratur und trocken nicht vollständig möglich war, bei sehr niedriger Temperatur durchzuführen, so daß man besonders wertvolle Salze gewinnt, die frei von störenden, insbesondere gernälich angesehenen Nebenprodukten der Polymerisation sind.

Bei der Oxydation von Aldehyden im Dampf- oder Sonnenstrahlstrahl ist bekannt, daß Reaktionstemperatur durch Chlor-kohlenwasserstoffe zu verhindern. Bei diesen Verdünnungsmitteln tritt jedoch Bildung von freier Salzsäure auf, welche die Reaktion erheblich und zu einer erheblichen Ausbeuteverminderung führt. Außerdem erleidet das Verdünnungsmittel sinnlich bedeckende Verdunstungsverluste. Höhere Aldehyde lassen sich dagegenüber in überraschend guter Ausbeute bei Zusatz von verdünnten Kohlenwasserstoffen oxydieren. Hierbei ergeben sich folgende Vorteile:

Die zur Oxydation kommenden Aldehyde können bei Verdünnung mit Kohlenwasserstoffen erheblich besser aufgezweigt werden, als bei Verwendung von Chlor-kohlenwasserstoffen. Es ergibt sich in diesem Fall beispielsweise eine Ausbeute an Acetessigsäure-Butylester von 79 % gegenüber einer Ausbeute von nur 59 %, die bei Verwendung von Tetrachlor-kohlenstoff zu beobachten ist. Die auftretenden Verdunstungsverluste sind bei einer Verdünnung mit Kohlenwasserstoffgemischen erheblich geringer als bei Verwendung von Chlor-kohlenwasserstoffen. Sie belaufen sich im ersten Fall z.B. auf nur 15 % gegenüber 27 % bei Verwendung von Tetrachlor-kohlenstoff. Bei einer Verdünnung mit Kohlenwasserstoffgemischen erhält man unzwecklose Reaktionsprodukte, während bei Benutzung von Tetrachlor-kohlenstoff nur eine hellkraue Farbe erzielbar ist.

Als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäße Aldehyd-oxydation können mit besonderem Vorteil diejenigen Produkte verwendet werden, die bei der katalytischen Anlagerung von Wasser zu starke Kohlenwasserstoffentstehung im Gleichgewicht Reaktionsprodukte sind unerreichbare Mengen von Verdunstungsverlusten fast immer bereits verhindern. Andere Ausgangsmaterialien wie z.B. das Reaktionsmittel der unvollständigen Polymerisation können ebenfalls verwandt werden. Diese Ausgangsmaterialien müssen frei von denjenigen Kohlenwasserstoffen sein, die nicht abgetrennt werden können. Deshalb ist vorzusehen, daß diese Ausgangsmaterialien aus Kohlenwasserstoffanteilen, welche von Verdunstungsverlusten unbeeinträchtigt seien, bestehen oder daraus abgetrennt werden.

Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen soll niedrig sein, zweiseitig aber das Breifache der zur Verarbeitung kommenden Aldehydmengen aufweisen. Man kann jedoch noch Mischungen verwenden, die noch größere Kohlenwasserstoffmengen enthalten.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

In einem Intensivmischer wurden 170 kg eines aldehydgemischen, das 80 % Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C₁₁ bis C₁₆ enthielt, mit 5 kg katalysierter Soda vermischt und bei Zimmertemperatur (10°C) unter dauerndem Luftstrom behandelt. Die infrage kommenden Aldehyde besaßen eine Molkulargewicht von C₁₂ bis C₁₇, und waren durch katalytische Wassergewichtsanalysen an oleinfältige Kohlenwasserstoffgemische gewandelt worden, welche der katalytischen Kohlenoxydhydrierung unterzogen waren. Die nach Verarbeitung kommende Aldehydgemisch wies eine CO-Zahl von 16 auf. Infolge der Oxydation stieg die Temperatur innerhalb der Reaktionsmasse 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 Wassergewichtsanalyse im Dieselsbereich siedende Spaltprodukte höherer Kohlenwasserstoffe gewandelt waren, mit 100 kg eines Kohlenwasserstoffgemisches, das im wesentlichen aus C₁₂-bis C₁₇-Paraffinen bestand. Das Aldehydgemisch besaß eine mittlere C-Zahl von 15,6 und eine CO-Zahl von 17. Es wurde mit 5 kg katalysierter Soda vermischt, worauf durch Behandlung mit Luft bei Zimmertemperatur (10°C) die Oxydation erfolgte. Hierbei wurden 6 Stunden lang mittels eines Mixers Luft in die Reaktionsmasse eingeschüttet. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsmasse erhielt man 23 kg wasserfreie Kohlesilze, deren Vollwert eine Säurezahl von 201 und eine Hydroxylzahl von 10 aufwiesen.

Ausführungsbeispiel 3:

Durch katalytische Kohlenoxydhydrierung stellt man sich an sich bekannter Weise zunächst ein Gemisch von Olefin- und

Paraffin-Kohlenwasserstoffen der Molekulgrößen C₁₇ bis C₁₆ her. Hierzu wurde durch katalytische Ablagerung von Kohlenstoff und Wasserstoff ein rohes Aldehydgemisch mit der MolekulgröÙe C₁₂ bis C₁₇ gewonnen, welches eine CO-Zahl von 16 aufwies und 13 % Aldehyde bzw. 87 % Kohlenwasserstoffe enthielt.

Von diesen aus Aldehyden und Paraffinkohlenwasserstoffen bestehenden Gemisch versetzte man 180 kg mit 3 kg fein gemahlener kalksierte Soda. Die Mischung wurde 6 Stunden lang bei etwa 20°C intensiv mit Luft behandelt. Hierzu fand ein intensivischer Verbrennung, der aus einem zylindrischen Verbrennungsraum, worin sich mehrere durch Plattengetriebe angetriebene Rührer mit einer Geschwindigkeit von 300 Upm bewegten, während der Behandlung stieg die Reaktionstemperatur auf etwa 40°C. Nach 6 Stunden hatte die Reaktionsmasse eine Sauerzahl von 30 erreicht. Sie enthielt etwa 42,3 % Fettsäuren mit der mittleren MolekulgröÙe C₁₄, Aldehyde waren nicht mehr nachzuweisen.

Aufschlussabschnitt 4:

Durch thermische Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe und nachfolgende katalytische Wasserstoffablagerung an die bei der Spaltung entstandenen Fettsäuren 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 17,5 und eine CO-Zahl von 47.

Von diesem Aldehydgemisch vermischte man 50 kg mit 100 kg Paraffinkohlenwasserstoffen, die aus früheren Prozessen der gleichen Art nach der Abtrennung der erhaltenen Fettsäuren waren. Darauf wurde das gesamte, 150 kg umfassende Gemisch mit 3 kg kalksierte Soda versetzt und in der aus Aufschlussabschnitt 3 ersichtlichen Weise mit Luft oxydiert. Aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt konnte man nach Abtrennung der Paraffinkohlenwasserstoffe und Zersetzung der entstandenen zahlreichen freie Fettsäuren gerinnen. Man erhielt 23 kg rohe Fettsäuren, deren Sauerzahl sich auf 201 belief. Es handelte sich um Säuren der mittleren MolekulgröÙe C_{15,5}, die in einem Mischungsverhältnis von 91 % verlegen.

101145

Ausführungsbeispiel 5:

Durch Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe wurde ein oleinhaltiges Dieselöl gewonnen, das nach der katalytischen Wassergas-Anlagerung ein Gemisch von Aldehyden und Paraffinkohlenwasserstoffen lieferte. Es enthielt etwa 49 % Aldehyde der Molekulgröße C_{12} bis C_{18} bei einer mittleren Molekulgröße von C_{14} und einer C_C-Zahl von 63. Von diesem Aldehydgemisch wurden 50 kg mit 100 kg des erwähnten Spaltdieselöls vermischt. 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°C. Bei Beendigung der oxydativen Behandlung war der gesamte Kalk vollständig klar gelöst. Man erhielt ein dickflüssiges Öl, das aus in Kohlenwasserstoffen gelössten Kalkseifen bestand. Diese Kohlenwasserstoff-Kalkseifen-Lösung ließ sich leicht mit etwa der dreifachen Menge Aceton emulgieren und lieferte auf diese Weise ein vorzügliches Bohröl.

Ausführungsbeispiel 6:

Es wurden 150 kg des in Beispiel 5 verwendeten Gemisches aus Dieselöl und Spaltdieselöl nach Zusatz von 2,5 kg gebranntem Staubkalk durch Luftbehandlung oxydiert. Die Reaktionstemperatur wurde hierbei durch entsprechende Kühlung auf etwa 40°C gehalten. Nach Beendigung der oxydativen Behandlung war die C_C-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 Zersetzung 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.

Patentsprache

1.) Verfahren zur Herstellung von Fettsäure-Metallverbindungen durch Oxydation von Aldehyden mit Sauerstoff oder freien Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart von basischen Metallverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man höheremolekulare Aldehyde in Gegenwart von mindestens 10 %, zweckmäßig aber in Gegenwart von 300 % oder mehr als 300 %, an bei-

1221

1221A
Höchst Aktiengesellschaft
Höchster-Höchster-Petrol-Ges.

1221

- 6 -

1221A
Höchst Aktiengesellschaft
Höchster-Höchster-Petrol-Ges.

den Arbeitsbedingungen flüssigen Kohlenwasserstoffen unter gewöhnlicher oder bis zu 100° erhöhter Temperatur in der angegebenen Weise zur Umsetzung bringt.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine Mischung von Aldehyden mit unter den jeweiligen Arbeitsbedingungen flüssigen Kohlenwasserstoffen und fein vorteilt, insbesondere pulverförmigen, festen basisch wirkenden Metallverbindungen Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase einführt.

Höchst Aktiengesellschaft
Höchster-Höchster-Petrol-Ges.

1221A
Höchst Aktiengesellschaft
Höchster-Höchster-Petrol-Ges.

gez. Hagemann v. W. Förster