



DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
PATENTSCHRIFT NR. 160381

MÄRKISCHE SEIFEN-INDUSTRIE IN WITTEN A. D. RUHR.

Verfahren zur Gewinnung der bei der Oxydation von Hydrierungsprodukten von Kohlenoxyden anfallenden Nebenprodukte.

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patentes: 15. April 1941.
Patentiert vom 14. Mai 1938 ab.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren zur Gewinnung der bei der Oxydation von Hydrierungsprodukten von Kohlenoxyden mit sauerstoffhaltigen Gasen, insbesondere Luft, anfallenden Nebenprodukte, insbesondere von Alkoholen mit 9–10 C-Atomen im Molekül, das darin besteht, daß man aus dem mit den Oxydationsgasen flüchtigen Anteil des Umsetzungsgemisches nach dessen Kondensation zunächst in bekannter Weise die sauren Bestandteile durch Verseifung entfernt, demnach die Aldehyde und Ketone durch Umwandlung in Additionsprodukte abscheidet und schließlich die Alkohole durch Sulfonierung von den Kohlenwasserstoffen trennt.

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffe jeglicher Art, wie Paraffine, Schwelprodukte, Erdwaxe u. dgl. mittels sauerstoffhaltiger Gase oder sonstigen Oxydationsmitteln zu oxydieren. Es bilden sich außer Carbonsäuren noch andere chemische Verbindungen, wie Aldehyde, Ketone, Alkohole u. dgl. Es sind eine Reihe von Methoden zur Trennung der Carbonsäuren von andern Bestandteilen, u. zw. vorwiegend von den unangegriffenen bzw. nur wenig angegriffenen Kohlenwasserstoffen beschrieben.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, die bei der Oxydation von Hydrierungsprodukten von Kohlenoxyden mit den Oxydationsgasen flüchtigen Anteile des Umsetzungsgemisches zu kondensieren und daraus die sauren Bestandteile durch Verseifung abzutrennen.

Weiterhin wurde empfohlen, das restliche aus Aldehyden, Ketonen usw. bestehende Gemisch zu trennen (französische Patentschrift Nr. 818796). Nähere Angaben über die Art der Trennung sind in der genannten Patentschrift nicht enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß die Trennung der bei der Oxydation von Hydrierungsprodukten von Kohlenoxyden mit den Oxydationsgasen abdestillierenden Anteile (sogenanntes Kühleröl) in der erfindungsgemäßen Weise besonders leicht durchzuführen ist. Die Menge des Kühleröls ist abhängig von verschiedenen Faktoren, z. B. von der Temperatur, Dauer der Oxydation usw. Berechnet auf Ausgangsmaterial ist mit 8 bis ungefähr 12% zu rechnen.

Es ist natürlich auch möglich, die flüchtigen Anteile bei der Oxydation anderer Kohlenwasserstoffe zu sammeln. Es zeigt sich jedoch, daß diese Anteile ein Gemisch der verschiedenartigsten chemischen Verbindungen darstellen, deren Konstitution schwer zu klären ist und deren Trennung voneinander sehr große Schwierigkeiten bereitet.

So wird bei der Oxydation eines Schmelzparaffins mit einem Schmelzpunkt von 48 bis 50° ein Kühleröl in einer Menge von ungefähr 6% erhalten, das aus ungefähr 8% normalen Carbonsäuren, 7% Alkoholen, 30% Kohlenwasserstoffen und 30% undefinierbaren Verbindungen besteht, welche letztere chemisch schwer zu fassen, geschweige denn zu verwenden sind und sich von den normalen Verbindungen nur äußerst schwer trennen lassen.

Dagegen wird bei der Oxydation eines Hydrierungsproduktes von Kohlenoxyden mit einem Erweichungspunkt von 30° und einem Siedeintervall von ungefähr 300 bis 400° mittels Luft bei 110° ein Kühleröl in einer Menge von 5% erhalten, das nach Trennung in der erfindungsgemäßen Weise folgende Zusammensetzung aufweist:

30% Alkohole, 32% Carbonsäuren, 4% Aldehyde, 28% Kohlenwasserstoffe sowie 4% eines Gemisches verschiedener Verbindungen, wie Ketone, Ester u. dgl. Das Alkoholgemisch liefert bei der fraktionierten Destillation Alkohole der homologen Reihe ungefähr zwischen Propylalkohol und Decyl-

alkohol. Auch die Säuren können durch fraktionierte Destillation getrennt werden, dabei erhält man Essigsäure und deren Homologe bis ungefähr zur Myristinsäure.

Wie bekannt, setzen sich die Hydrierungsprodukte von Kohlenoxyden aus Homologen des Methan zusammen, stellen also vorwiegend Verbindungen mit langen, geraden Ketten dar, im Gegensatz zu fast allen andern, für die Oxydation benutzten Kohlenwasserstoffen, die einen mehr oder weniger hohen Anteil an Naphthenen, Aromaten oder andern Verbindungen enthalten.

Die Verwendbarkeit der erfindungsgemäß erhältlichen Verbindungen ist eine mannigfaltige. Sie können als Lösungsmittel dienen oder die einzelnen Komponenten, z. B. die Säuren und Alkohole, verestert werden, wodurch wertvolle Ester entstehen. Auch die Aldehyde stellen für sich oder in verändertem Zustand, beispielsweise durch Kondensation unter sich oder mit andern Aldehyden, wertvolle Riechstoffe dar.

Beispiel: 1000 kg eines Hydrierungsproduktes von Kohlenoxyd mit einem Verflüssigungspunkt von 33° und den Siedegrenzen zwischen 290—390° wird in einem zylindrischen Gefäß auf 110° erhitzt. Durch ein Luftverteilersystem wird Luft eingeblasen, nachdem vorher als Reaktionsbeschleuniger 900 g Kaliumpermanganat hinzugegeben wurde. Die abdestillierten Anteile werden kondensiert und aufgefangen. Das so erhaltene Gemisch (Kühleröl), das in einer Menge von ungefähr 50 kg anfällt, wird in einem Rührbehälter mit 10 kg Natronlauge (36° Bé) versetzt, wobei sich die vornehmlich aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Kohlenwasserstoffen bestehenden unverseifbaren Anteile abtrennen. Die Seifenlösung wird abgezogen und mit Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Auswaschen erhält man 15 kg eines Gemisches von Carbonsäuren mit 2—10 C-Atomen im Molekül, das in bekannter Weise durch fraktionierte Destillation in die einzelnen Säuren zerlegt wird.

Aus dem unverseifbaren Anteil werden Aldehyde und Ketone nach Einrühren von 5 kg technischer Bisulfitlauge durch Zentrifugieren von den übrigen Bestandteilen abgetrennt. Nach der Trennung gewinnt man aus den Bisulfitverbindungen durch Kochen mit Sodalösung 1.5 kg eines Gemisches von Carbonylverbindungen mit einer Carbonylzahl von 390.

Der noch verbleibende, aus Alkoholen und Kohlenwasserstoffen bestehende Rest wird mit 20 kg konz. Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 40° mehrere Stunden verrührt. Danach wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert. Hierbei scheidet sich der größte Teil der Kohlenwasserstoffe ab. Nach Abtrennung derselben werden aus den Schwefelsäureestern die Alkohole in bekannter Weise, z. B. durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge, in Freiheit gesetzt. Man erhält 10 kg eines Alkoholgemisches, welches fraktioniert destilliert wird und folgende Reinalkohole ergibt:

	5.0% unter C ₅
	6.5% „ C ₆
35	18.8% „ C ₇
	22.5% „ C ₈
	21.7% „ C ₉
	22.5% „ C ₁₀
	3.0% über C ₁₀ .

PATENT-ANSPRUCH:

40 Verfahren zur Gewinnung der bei der Oxydation von Hydrierungsprodukten von Kohlenoxyden mit sauerstoffhaltigen Gasen, insbesondere Luft, erhältlichen Nebenprodukte, insbesondere von Alkoholen mit 3 bis ungefähr 10 C-Atomen im Molekül, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem mit den Oxydationsgasen flüchtigen Anteil des Umsetzungsgemisches, nach dessen Kondensation zunächst in bekannter Weise die sauren Bestandteile durch Verseifung entfernt, demnach die Aldehyde 45 und Ketone durch Umwandlung in Additionsprodukte abscheidet und schließlich die Alkohole durch Sulfonierung von den Kohlenwasserstoffen trennt.