


 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT
 669

№ 546 336

KLASSE 12₀ GRUPPE 1112 0² F 90. 30

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 25. Februar 1932

Dr. Franz Fischer in Mülheim, Ruhr

Verfahren zur Darstellung von löslichen organischen Verbindungen, vorzugsweise Säuren

Patentiert im Deutschen Reiche vom 5. Februar 1930 ab

Es ist bekannt (Patentschrift 364 441), durch Oxydation von Kohle oder anderen festen Brennstoffen lösliche organische Verbindungen, vorzugsweise Säuren, herzustellen, indem man elementaren Sauerstoff oder solchen enthaltende Gase darauf einwirken läßt bei Gegenwart von wässerigen oder anderen nicht brennbaren Flüssigkeiten, und zwar bei höherem als Atmosphärendruck. Bisher wurde meist, um einen Angriff der druckfesten Stahlapparatur zu verhindern, bei Gegenwart einer Sodalösung gearbeitet. Es ist aber auch schon darauf hingewiesen worden (Patentschrift 364 441), daß neutrale oder saure wässrige Lösungen oder andere nicht brennbare Flüssigkeiten Verwendung finden können, z. B. Wasser- oder Salzlösung bzw. verdünnte Schwefelsäure bzw. Pyridin, wenn die Druckapparatur entsprechend ausgekleidet ist.

In der Zwischenzeit ist verschiedentlich nach solchen Auskleidungen gesucht worden. Blei, Nickelbronze, Kupfer-Nickel-Legierungen und V2A-Stahl, an die man zunächst denken konnte, haben sich alle als unbrauchbar erwiesen. Überraschenderweise hat aber eine Auskleidung mit Silber bzw. silberreichen Legierungen gezeigt, daß bei Gegenwart der entstehenden organischen Säuren und bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft Silber auch nicht einmal in Spuren in Lösung geht, im Gegensatz zu den anderen erwähnten Auskleidungen, die rasch der Auflösung verfallen. Die Verwendung von Silber als Gefäßmaterial für Prozesse, bei denen wie u. a.

bei dem vorliegenden Verfahren heiße Essigsäure vorhanden ist, ist zwar bereits in der Patentschrift 417 731, Kl. 12 0 (Darstellung von Essigsäureanhydrid), vorgeschlagen worden. Gegenüber diesem Verfahren ist jedoch darauf hinzuweisen, daß bei dem vorliegenden Verfahren nicht nur Essigsäure auf die Gefäßwand wirkt, sondern daß zugleich in Gegenwart von Wasser und komprimierter Luft und gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen gearbeitet wird. Zudem treten bei dem vorliegenden Verfahren unter den Reaktionsprodukten neben Essigsäure weitere Säuren der Fettreihe bzw. der aromatischen Reihe auf. Während bereits auf Grund der Kenntnis seines chemischen Verhaltens bekannt ist, daß Silber durch heiße Essigsäure allein nicht angegriffen wird, war weder über das Verhalten von Essigsäure und der anderen erwähnten Säuren unter den gewählten Bedingungen gegen Silber bisher etwas bekannt, noch konnte das fragliche Verfahren bisher unter Benutzung eines anderen Werkstoffs in der für Silber beschriebenen Weise durchgeführt werden. Als wesentlich neu wird deshalb bei diesem Verfahren angesehen, daß mit Hilfe der beschriebenen Silberauskleidung die freien Säuren des Verfahrens ohne weitere Schutzmittel in Gegenwart von Luft direkt hergestellt werden können.

Diese Silberauskleidung eignet sich auch noch bei anderen Oxydationsarbeiten, die mit Hilfe von Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen unter erhöhtem Druck ausgeführt werden, z. B. bei der Oxydation von irgendwel-

chen Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren, Wachsen, Harzen, ferner von beliebigen, aus Kohle oder Erdöl herstellbaren Produkten.

Bei der Ausführung des vorliegenden Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, gegebenenfalls Sauerstoff übertragende Katalysatoren, wie z. B. Eisen-, Mangan- und Kupfersalze, evtl. auch Sauerstoff übertragende Säuren, soweit solche in saurer Lösung Verwendung finden können, zuzugeben. Die Verwendung von Oxydationskatalysatoren bei der Darstellung von löslichen organischen Verbindungen, vorzugsweise Säuren, ist zwar in dem Verfahren der Patentschrift 364 441, Kl. 12 0, bereits vorgesehen. Es wurde bei dem hier vorliegenden Verfahren jedoch als neu gefunden, daß die Verwendung solcher Katalysatoren, abgesehen von ihrer bereits bekannten beschleunigenden Wirkung, gestattet, die Reaktionstemperatur gegebenenfalls herabzusetzen und den Reaktionsmechanismus auf diese Weise zu beeinflussen.

Beispiel 1

200 g Braunkohle werden in einem mit Silber ausgekleideten Stahlautoklaven bei 200° in Gegenwart von 200 g Wasser mit komprimierter Luft von 35 Atm. behandelt, wobei die Luft dauernd den Apparat durchströmt. Nach wenigen Stunden ist die Kohle vollkommen aufgelöst und in ein Gemisch von wasserlöslichen, vorzugsweise freien Säuren übergeführt. Es werden je nach der Dauer der Oxydation 10 bis 20% der Kohle in Form von Säuren erhalten. Die Säuren sind besonders in Wasser löslich und bestehen je nach der Natur der angewandten Braunkohle und dem Oxydationsgrad überwiegend aus Fettsäuren (u. a. Ameisensäure und Essigsäure) oder aromatischen Säuren.

Der Vorteil der Silberauskleidung besteht darin, daß auf diese Weise im Gegensatz zu dem Verfahren der Patentschrift 364 441 nicht die Salze, sondern direkt die freien Säuren durch Oxydation von Kohle und anderen organischen Rohprodukten hergestellt werden können, wozu lediglich komprimierte Luft erforderlich ist.

Nützlich, aber nicht absolut notwendig ist die Zugabe von Sauerstoff übertragenden Katalysatoren, soweit solche in saurer Lösung Verwendung finden können. Beispiele hierfür sind Eisen-, Mangan- und Kupfersalze, evtl. auch Sauerstoff übertragende Säuren.

Beispiel 2

100 g Sägemehl werden in dem in Beispiel 1 beschriebenen Autoklaven in Gegenwart von 1 l Wasser bei 200° mit durch den Apparat strömender komprimierter Luft von 35 Atm. behandelt. Nach einer Behandlungs-

zeit von einigen Stunden ist das Sägemehl in Lösung gegangen. Aus der Lösung werden 10 bis 15% des Sägemehls als freie Säuren erhalten, die je nach der Dauer der Behandlung aus wasserdampflichen Fettsäuren, nichtflüchtigen aliphatischen Säuren und Benzolcarbonsäuren bestehen.

Für die Oxydation können auch geeignete Katalysatoren, die eine Erniedrigung der Oxydationstemperatur gestatten, wie z. B. Mangansulfat, verwendet werden.

Beispiel 3

100 g paraffinisches Erdöl werden in Gegenwart von 500 ccm Wasser mit komprimierter Luft von 50 Atm. bei 190° in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise behandelt. Nach einer Behandlungsdauer von mehreren Stunden ist das Erdöl größtenteils in ein Gemenge von wasserlöslichen und -unlöslichen freien Säuren überführt, deren Menge je nach der Dauer der Oxydation bis 75% des verbrauchten Erdöls beträgt. Es werden hierbei vorzugsweise Fettsäuren erhalten.

Die Oxydation kann auch in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Eisensulfat, und bei erniedrigten Behandlungstemperaturen, z. B. 170°, ausgeübt werden.

Beispiel 4

200 g Hartpech werden in Gegenwart von 1,5 l Wasser bei 225° mit komprimierter Luft von 50 Atm. in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise behandelt. Das Pech geht im Verlauf einer mehrstündigen Behandlung vollkommen in Lösung. Die Lösung enthält 30 bis 50% des Peches in Form von freien wasserlöslichen und -unlöslichen Säuren. Diese bestehen neben aliphatischen Säuren vorzugsweise aus Säuren der aromatischen Reihe, wie Benzoesäure, Phthalsäure und anderen höher molekularen Säuren.

Es können bei der Durchführung der Oxydation auch geeignete Katalysatoren, wie z. B. Eisensulfat, zugesetzt werden und die Oxydationstemperatur herabgesetzt werden.

PATENTANSPRÜCHE:

I. Verfahren zur Darstellung von löslichen organischen Verbindungen, vorzugsweise Säuren, aus Kohle, Torf, Holz, Erdöl, Bitumen oder anderen organischen Rohprodukten oder Extrakten oder Destillationsprodukten von diesen allen durch Einwirkung von elementarem Sauerstoff oder solchen enthaltenden Gasen bei höherem als Atmosphärendruck und bei Gegenwart von Wasser, Wasserdampf oder anderen nicht brennbaren Flüssigkeiten oder Dämpfen, gegebenenfalls bei erhöhten

5 Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß in einer mit Silber oder einer silberreichen Legierung ausgekleideten oder aus Silber hergestellten Apparatur gearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erniedrigung der Reaktionstemperatur Sauerstoff übertragende, katalytisch wirkende Substanzen zugesetzt werden.

10