

DEUTSCHES REICH

Bibliothek
Bur. Ind. Eigentum
14 SEP. 1942



AUSGEBEN AM
30. JUNI 1942

1843

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 721 945
KLASSE 12o GRUPPE II

I 55274 IVd/12o

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main *)

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 18. Juni 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 14. Mai 1942

Es wurde gefunden, daß man technisch besonders wertvolle Oxydationsprodukte aus höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen gewinnen kann, wenn man die Oxydation nach der weiter unten geschilderten Vorbehandlung unter Anwendung von Mangan-Alkali-Verbindungen, die das Mangan im Anion und das Alkali als Kation enthalten, bei Temperaturen von etwa 80 bis 120° durchführt. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Kalium-, Natrium- und Ammoniumpermanganat, Kalium- oder Natriummanganat bzw. -manganit oder Kaliummangancyanid. Die genannten Mangan-Alkali-Verbindungen können für sich allein, in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen Oxydationskatalysatoren, z. B. Manganacetat, sowie zusammen mit alkalisch reagierenden Stoffen, wie Soda u. dgl., Verwendung finden. Sie werden den zu oxydierenden Kohlenwasserstoffen nur in verhältnismäßig geringer Menge zugefügt; im allgemeinen genügen schon etwa 0,025 bis 0,50%, berechnet auf den angewandten Kohlenwasserstoff.

Als oxydierend wirkende Gase kommen Sauerstoff, Luft oder andere Sauerstoff enthaltende Gase in Betracht, die evtl. noch geringe Mengen beschleunigend wirkender Stoffe,

z. B. Stickoxyde, enthalten können. Die Oxydation kann bei gewöhnlichem, vermindertem oder auch erhöhtem Druck durchgeführt werden und verläuft trotz der angewandten niedrigen Temperaturen verhältnismäßig rasch. Die Zuführung der oxydierend wirkenden Gase erfolgt zweckmäßig durch Vorrichtungen oder Körper, die eine feine Verteilung der Gase bewirken, z. B. Sinterplatten, Filterkerzen, Düsen oder Füllkörper. Nach Beendigung der Oxydation wird das Produkt in üblicher Weise verseift, worauf die unverseifbaren Bestandteile von den Seifen getrennt werden. Das Mangan kann aus dem Unverseifbaren durch Filtration wieder gewonnen werden.

Erfindungsgemäß werden die Paraffinkohlenwasserstoffe nach Zusatz des Katalysators, aber noch vor der Einwirkung der oxydierenden Gase eine Zeitlang auf höhere Temperaturen, z. B. auf 100 bis 200°, vorteilhaft unter Rühren erhitzt. Bei manchen Kohlenwasserstoffen ist eine längere, z. B. mehrere Stunden dauernde Vorbehandlung dieser Art vorteilhaft. Die Vorbehandlung kann im allgemeinen wesentlich abgekürzt werden, wenn man den Paraffinkohlenwasserstoffen die unverseifbaren Bestandteile eines vorhergehenden Ansatzes in Mengen von etwa 10 bis 50%

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Emil Keuncke in Ludwigshafen-Oppau.

zusetzt. In manchen Fällen genügt es auch schon, nur einen Teil der zu oxydierenden Kohlenwasserstoffe, evtl. nach Zusatz einer geringen Menge der aus einem früheren Ansatz gewonnenen unverseifbaren Bestandteile, mit den erwähnten Mangan-Alkali-Verbindungen vorzubehandeln und den vorbehandelten Teil zusammen mit nicht behandeltem Ausgangsmaterial der Oxydation zu unterwerfen. Die auf die beschriebene Weise gewonnenen Oxydationsprodukte besitzen eine helle Farbe und liefern bei der Verseifung unmittelbar helle und geruchfreie Seifen. Aus letzteren gewinnt man helle Fettsäuren, die sich gut destillieren lassen.

Es ist bekannt, höhermolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe bei Temperaturen unterhalb etwa 125° in Gegenwart von z. B. Kaliumpermanganat zu oxydieren. Hiervon unterscheidet sich das vorliegende Verfahren durch die geschilderte Vorbehandlung der Ausgangsstoffe in Gegenwart der Katalysatoren.

Beispiel 1

100 Gewichtsteile eines gelbbraunen Rohparaffins vom Schmelzpunkt 50° werden zusammen mit 0,18 Gewichtsteilen fein gepulvertem Kaliumpermanganat und 0,05 Gewichtsteilen Ätzkali unter gutem Rühren 2 Stunden lang auf 150° erhitzt. Sodann wird die auf etwa 100° abgekühlte Masse in das in der Patentschrift 626 787 beschriebene Oxydationsgefäß eingefüllt, worauf in die Mischung 8 Stunden lang bei einer Temperatur von 110 bis 115° Luft eingeblasen wird. Das erhaltene Oxydationsprodukt ist nur schwach gelb gefärbt; es besitzt die Säurezahl 95 und die Verseifungszahl 152.

Aus diesem Produkt wird in an sich bekannter Weise eine helle Fettsäure mit der Verseifungszahl 220 gewonnen, die nur 0,10% petroliäherunlösliche Bestandteile enthält. Durch Destillation dieser Fettsäure im Vakuum erhält man eine rein weiße Fettsäure, die sich z. B. gut für die Herstellung von Seifen eignet.

Beispiel 2

50 Gewichtsteile eines aus dem Hydrierungsprodukt von Braunkohle gewonnenen Paraffins werden nach Zusatz von 0,50% Kaliumpermanganat 2 Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach Filtration wird das behandelte Paraffin mit 50 Gewichtsteilen des gleichen, aber nicht vorbehandelten Paraffins vermischt und zwischen 100 und 112° durch Einblasen von Luft in feiner Verteilung oxydiert. Nach etwa 7 $\frac{1}{2}$ Stunden erhält man ein Produkt,

das eine Säurezahl von 81 besitzt und das bei der üblichen Aufarbeitung helle Seifen mit guter Waschwirkung liefert.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 50 Gewichtsteilen Weichparaffin und 50 Gewichtsteilen des beim Arbeiten gemäß Beispiel 2 erhaltenen unverseifbaren Oxydationsproduktes wird mit 0,10% Kaliumpermanganat und 0,05% Ammoniumpermanganat versetzt und sodann zunächst etwa 10 Minuten lang bei 128 bis 130° erhitzt und hierauf 6 Stunden lang bei 118 bis 120° mit Luft oxydiert.

Man erhält auf diese Weise ein helles Oxydationsprodukt mit der Säurezahl 91 und der Verseifungszahl 145. Nach Abtrennung der unverseifbaren Bestandteile von dem Oxydationsprodukt erhält man eine helle Seife mit guter Waschwirkung.

Beispiel 4

In ein senkrecht stehendes Rohr von 22 m Länge, das mit Füllkörpern, z. B. Ringen aus V2A-Stahl, gefüllt ist, läßt man von oben her ein synthetisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gewonnenes paraffinartiges Produkt vom Schmelzpunkt 32° , das mit 0,15% Kaliumpermanganat bei etwa 150° vorbehandelt und anschließend durch kurze Behandlung mit Luft bis zu einer Säurezahl 5 anoxydiert ist, langsam einfließen. Das Ausgangsmaterial durchläuft das Rohr bei einer Temperatur von etwa 110° , wobei Luft im Gleichstrom durch das Rohr geführt wird. Das unten abfließende Oxydationsprodukt besitzt eine Säurezahl von 27 und eine Verseifungszahl von 47; es kann unmittelbar oder nach weiterer Oxydation durch nochmalige Behandlung mit Luft in gleicher Weise in Säuren und unverseifbare Bestandteile aufgearbeitet werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu oxydierenden Paraffinkohlenwasserstoffe oder einen Teil davon vor der Oxydation nach Zusatz von katalytischen Mengen an Mangan-Alkali-Verbindungen, die das Mangan im Anion und das Alkali als Kation enthalten, einige Zeitlang auf Temperaturen zwischen etwa 100 und 200° erhitzt und alsdann die Oxydation bei Temperaturen von etwa 80 bis 120° in Gegenwart der genannten Katalysatoren vornimmt.