

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 729962

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 11

M 148910 IV d/120

2126

Die Erfindernennung unterbleibt auf Antrag.

Märkische Seifen-Industrie in Witten  
Verfahren zur Herstellung höhermolekularer FettsäurenPatentiert im Deutschen Reich vom 19. Oktober 1940 an  
Patenterteilung bekanntgemacht am 3. Dezember 1942

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung höhermolekularer Fettsäuren durch Oxydation entsprechender Alkohole mit Luft oder anderen molekularen, Sauerstoff enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur. Sie besteht darin, daß man aus Alkoholen im Gesamtsiedebereich von 180 bis 350° hervorgegangene Fraktionen mit einem Siedebereich von etwa 30 bis 80° in Abhängigkeit von ihren steigenden Siedegrenzen bei entsprechend gesteigerter Temperatur im Bereich von etwa 80 bis 135° oxydiert.

Es ist bekannt, daß es möglich ist, durch Oxydation von Alkoholen zu Carbonsäuren zu gelangen. So gewinnt man z. B. aus Propylalkohol durch Oxydation mit Chromsäure leicht Propionsäure. Auch in technischem Maßstab wird von der Oxydationsmöglichkeit der Alkohole in der Essigfabrikation Gebrauch gemacht, wo wäßriger Äthylalkohol unter Mitwirkung der Luft durch Enzyme, und zwar Oxydasen, bei einer Temperatur von etwa 25° zu Essigsäure oxydiert wird.

Man hat naturgemäß auch höhere Alkohole schon oxydiert, man hatte jedoch keine Klarheit darüber, bei welcher Temperatur die Oxydation der Alkohole in Abhängigkeit ihrer Molekulargewichte bzw. ihrer Siede-

punkte vor sich gehen mußte, um die den Alkoholen entsprechenden Säuren zu erhalten. Man hat bisher noch nicht ein zu oxydierendes Gemisch von Alkoholen in einzelne Fraktionen der angegebenen Art aufgeteilt und diese Einzelfraktionen abhängig von den Siedepunkten bei entsprechenden Temperaturen oxydiert.

Vorteilhaft ist es, zur Beschleunigung und Lenkung der Reaktion geeignete Reaktionsbeschleuniger oder Gemische solcher zuzusetzen, die mannigfaltigster Natur sein können. Es kommen die üblichen Oxydationsbeschleuniger in Betracht, also Salze der Fettsäuren, wie Manganstearat, Kobaltlinoleat, andere Salze, wie Natriumcarbonat, Basen, Sauerstoff abspaltende Verbindungen, wie Kaliumpermanganat, oder Verbindungen, wie Oxime, für sich oder in Mischung, wobei diese Beschleuniger nur in relativ kleinen Mengen von etwa 0,01 bis 1,0% zugesetzt zu werden brauchen.

Man kann die Oxydation so weit treiben, bis der Alkohol vollständig in Säure umgewandelt ist, oder man kann, um die bereits entstandenen Säuren vor oxydativen Eingriffen zu schützen, die Reaktion vor der Beendigung der vollständigen Oxydation un-

terbrechen und die bereits gebildeten Carbonsäuren vom Unangegriffenen abtrennen, worauf die abgetrennten Alkohole, für sich allein oder in Mischung mit neuen, einer erneuten Oxydation zugeführt werden.

Die für die Oxydation verwendeten Alkohole können mannigfaltigster Natur und durch vielseitige Arbeitsweisen gewonnen sein. Unter anderem sind auch die durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyden gewonnenen Alkohole brauchbar. Die Alkohole brauchen nicht für sich allein angewandt zu werden, sondern können auch so, wie sie anfallen, mit Stoffen, wie Kohlenwasserstoffen, gemischt verarbeitet werden. Gerade durch die zuletzt angegebene Tatsache der Verwendung von alkoholischen Hydrierungserzeugnissen von Kohle und Kohlenoxyd als Ausgangsstoffe ist eine wirtschaftlich wichtige Möglichkeit der Erzeugung von Carbonsäuren nach der neuen Erfindung gegeben.

Man kann sich den Mechanismus der Oxydation so vorstellen, daß diese am endständigen Kohlenstoffatom der Kette erfolgt und man so den Alkoholen entsprechende Carbonsäuren erhält. Die neue Arbeitsweise hat auch deshalb technische große Bedeutung, weil es möglich ist, durch Druckhydrierung von Kohlenoxyd zu Gemischen von höhermolekularen Alkoholen zu gelangen bzw. zu Gemischen von höhermolekularen Verbindungen, die einen erheblichen Anteil Alkohole enthalten. Die bei dieser Druckhydrierung mit-erzeugten Kohlenwasserstoffe stören die Reaktion nicht, da auch sie zu Carbonsäuren oxydiert oder nach der Oxydation der Alkohole abgetrennt werden können.

Es sind zwar schon Verfahren beschrieben worden, die auch Arbeitsweisen betreffen, bei denen Carbonsäuren aus Alkoholen gewonnen werden. So hat man Alkohole mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden zusammengeschnitten. Demgegenüber zeichnet sich das neue Verfahren vorteilhaft aus, da es zur Durchführung keiner teureren Chemikalien bedarf, bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ausführbar ist und unmittelbar zu Fettsäuren führt.

Andererseits ist eine Umwandlung von Estern vorgeschlagen worden, wobei gleichzeitig gespalten und oxydiert wird. Da hier aber große Mengen Wasser benötigt werden, gelingt die Reaktion nur bei höheren Temperaturen und dementsprechend nur bei Drucken von 10 bis 20 atü. Es liegt auf der Hand, daß gegenüber diesen Verfahren das neue technisch erheblich überlegen ist, da es bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und völlig drucklos arbeitet, was ein großer technischer Fortschritt ist.

Das Wesen der neuen Erfindung ist nicht

darin zu sehen, daß als Ausgangsstoff für die Oxydation höhere Alkohole zu verwenden sind, sondern vielmehr darin, daß ein Gemisch von Alkoholen von verhältnismäßig weitgehendem Siedebereich so zu oxydieren ist, daß ein Carbonsäuregemisch erhalten wird, welches den Ausgangsalkoholen entspricht.

Die neue Arbeitsweise zeigt die Bedingungen, die innegehalten werden müssen, um zu einer bestmöglichen Oxydation ohne größere Aufspaltung der Alkohole zu gelangen. Würde man z. B. zu hohe Temperaturen anwenden, so würden Crackungen eintreten, und eine größere Menge niederer Säuren würde erzeugt werden, was unerwünscht ist. Würde man mit der Temperatur zu tief geben, so würden die höheren überhaupt nicht oxydiert, oder die Oxydationszeiten würden so lang, daß sie wirtschaftlich nicht tragbar wären.

#### Ausführungsbeispiele

1. 100 Teile eines vornehmlich Alkohole enthaltenden Erzeugnisses aus der katalytischen Reduktion von Kohlenoxyden mit einem Siedeintervall von 180 bis 220° werden in einem zylindrischen Gefäß bei 80° unter Zusatz von 0,3 Teilen Kaliumpermanganat als Beschleuniger mittels Luft oxydiert, die durch einen Verteiler in die Masse eingeleitet wird. Nachdem etwa 40% oxydiert sind, wird das Reduktionsprodukt verseift, und die unverseifbaren Anteile werden von der Seife abgetrennt. Ein Teil scheidet sich mechanisch aus, während der Rest des Unverseifbaren abdestilliert wird.

Die Seife wird mit Schwefelsäure zerlegt, und die in Freiheit gesetzten Säuren werden mit Wasser gewaschen und wenn nötig destilliert.

Die gewonnene Fettsäure besitzt eine Verseifungszahl von 340 und einen Gehalt an Petrolätherunlöslichem von 0,9%.

2. Ein Fettalkoholgemisch mit den Siedegrenzen von 220 bis 270° wird in derselben Weise wie im Beispiel 1 beschrieben oxydiert, und zwar ebenfalls bis etwa 40% umgesetzt sind, nur die Oxydationstemperatur beträgt hier 110°.

Die Isolierung der Säuren wird in derselben Weise wie im Beispiel 1 vorgenommen. Die erzeugten Säuren besitzen eine Verseifungszahl von 280 und einen Gehalt an Petrolätherunlöslichem von 1,1%.

3. Ein Fettalkoholgemisch mit den Siedegrenzen von 270 bis 350° wird in derselben Weise wie im Beispiel 1 oxydiert, jedoch bei einer Temperatur von 135°. Die Reaktion wird, nachdem etwa 40% umgesetzt sind, abgebrochen. Die Aufarbeitung geschieht ebenso wie im Beispiel 1. Die er-

zeugte Fettsäure besitzt eine Verseifungszahl von 207 und einen Gehalt an Petroläther-unlöslichem von 1,2%.

Die Oxydationsdauer betrug 11 Stunden, während sie bei einer Temperatur von 100° 36 Stunden betragen würde, also eine Zeit, die völlig unwirtschaftlich wäre.

PATENTANSPRUCH:

10 Verfahren zur Herstellung höhermolekularer Fettsäuren durch Oxydation ent-

sprechender Alkohole mit Luft oder anderen molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man aus Alkoholen 15 im Gesamtstiebereich von 180 bis 350° hervorgegangene Fraktionen mit einem Siedebereich von etwa 30 bis 80° in Abhängigkeit von ihren steigenden Siedegrenzen bei entsprechend gesteigerter 20 Temperatur im Bereich von etwa 80 bis 135° oxydiert.