

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM
28. NOVEMBER 1943

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 742054

KLASSE 12^o GRUPPE 11

H 145334 IVd/12^o

3805

Vereinigte Oelfabriken Hubbe & Farenholtz in Magdeburg*)

Verfahren zum Herstellen von Fettsäuren aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 16. Oktober 1935 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 7. Oktober 1943

Die Oxydation von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen wurde schon in einer Blase durchgeführt in der Weise, daß über die Oberfläche der Flüssigkeit in der Blase ein Luftstrom geleitet wurde, während Rührflügel beliebiger Form, die an einer horizontalen Welle saßen, langsam durch die oxydierenden Kohlenwasserstoffe hindurchgeführt wurden, so daß sie sich mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckten, diese dünne Schicht mit sich führten und dadurch dem durch die Blase hindurchgeführten Luftstrom gleichzeitig eine große Reaktions- und Verdampfungsoberfläche boten. Hierbei war mit der Oxydation eine Verdampfung der leicht flüchtigen nicht oxydierten Bestandteile verbunden. Die für die Verdampfung erforderliche Wärme wurde der Blase durch unmittelbare Erhitzung über freiem Feuer oder mittelbar mittels Dampfes zugeführt. Dieses Verfahren eignet sich für die Umwandlung von Masut oder Teer zu pechartigen Stoffen, ist aber nicht brauchbar für die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Luft oder anderen stauerstoffhaltigen

Gasen zu Fettsäuren, auf die sich die Erfindung bezieht.

Um bei diesem Verfahren die Reaktion möglichst zu beschleunigen, hat man auch schon verschiedenartige Einrichtungen zum Durchmischen der flüssigen oder geschmolzenen Kohlenwasserstoffphase mit dem oxydierenden Gas vorgeschlagen. So sind Verfahren bekanntgeworden, bei denen das flüssige Ausgangsmaterial in bekannter Weise in Rieseltürmen dem Oxydationsgas entgegengeleitet wird. Auch hat man schon die zu oxydierenden Kohlenwasserstoffe mit Hilfe eines Turbomischers mit Luft gemischt, wobei die Kohlenwasserstoffe gegebenenfalls mehrfach durch den Mischer hindurchgeführt wurden. Derartige Einrichtungen sind recht umständlich und kostspielig, ermöglichen aber trotzdem nur eine ungenügende Durchmischung der Flüssigkeit und der Gasphase und bieten jedenfalls gegenüber gewöhnlichen mit Rührwerken versehenen Reaktionsgefäßen keinen Vorteil.

Es ist ferner bekannt, daß die Oxydation

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

Dipl.-Ing. Karl Blass in Magdeburg.

von geeigneten Kohlenwasserstoffen zu Fettsäuren schneller verläuft, wenn die als Ausgangsstoffe benutzten hochsiedenden Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen, die zwischen 5 ihrem Schmelz- und Siedepunkt liegen, in bewegtem Zustand und möglichst fein verteilt mit den sauerstoffhaltigen Gasen behandelt werden. So hat man schon die zu oxydierenden Kohlenwasserstoffe in einen Raum hineinzerstäubt, der mit sauerstoffhaltigem Gas gefüllt war. Hierbei entstanden Kohlenwasserstoffnebel, und es wurde die Vernebelung der Kohlenwasserstoffe so lange fortgesetzt, bis der gewünschte Oxydationsgrad erreicht war. 15 Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die vernebelte Flüssigkeit sich nur schwierig wieder aus dem Gas abscheiden läßt. Versucht man, die Abscheidung in einem Wäscher mittels geschmolzenen Paraffins zu bewirken, so zeigt es sich, daß die abziehenden Gase noch sehr erhebliche Mengen der zerstäubten Ausgangsstoffe enthalten. Es sind also sehr umfangreiche und teure Vorrichtungen erforderlich, um Verstäubungsverluste zu vermeiden. 20 Auch erfordert die Zerstäubung der Ausgangsstoffe, die oftmals wiederholt werden muß, einen sehr erheblichen Energieaufwand. Schließlich ergab sich bei der Nachprüfung dieses Verfahrens, daß die Oxydation keineswegs so schnell und vollständig verläuft, wie ursprünglich angenommen wurde, und daß bei der Oxydation eine Reihe von unerwünschten Nebenprodukten, wie Oxysäuren, Ketone, Ester, Alkohole und Äther, entstehen. Das 35 ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Temperaturregelung der durch die Zerstäubung erzeugten Flüssigkeitsnebel außerordentlich schwierig und beinahe unmöglich ist. Bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Fettsäuren im Betriebsmaßstab werden nämlich recht erhebliche Wärmemengen frei. Andererseits ist die gleichmäßige Erzeugung von Stoffen mit der jeweils gewünschten Zusammensetzung an die Einhaltung einer verhältnismäßig engen Temperaturspanne gebunden. 45 In einem Flüssigkeitsnebel läßt sich nun die Temperatur auch durch umfangreiche Kühleinrichtungen nicht gleichmäßig gestalten, weil das Gas, das die Flüssigkeitströpfchen umgibt, stark isolierend wirkt und die Flüssigkeitstropfen selbst nur schwierig in unmittelbare Berührung mit den Kühleflächen gelangen läßt. Die mangelhafte Temperaturregelung ist der Grund dafür, daß örtliche Überhitzungen nicht zu vermeiden sind, so daß braungefärbte und zur Verharzung neigende überoxydierte Stoffe in großen Mengen gebildet werden, die den Wert des Erzeugnisses stark herabsetzen. Diese Umstände treten bei allen Verfahren auf, bei denen die 60 flüssigen Ausgangsstoffe überwiegend in

Tropfenform durch das Reaktionsgas hindurchgeführt werden.

Um diese Nachteile zu beseitigen, wird erfindungsgemäß grundsätzlich auf die Zerstäubung der Kohlenwasserstoffe verzichtet, und es wird die Oxydation so gestaltet, daß das Gas immer wieder in die Flüssigkeit eingearbeitet wird, so daß ein Teil der Flüssigkeit höchstens zu Schaum umgewandelt, aber 70 nicht zu Nebel zerstäubt oder in Tropfenform im Reaktionsraum zum Niederrieseln gebracht wird.

Die Erfindung besteht darin, daß die Mischung der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit sauerstoffhaltigen Gasen mittels eines schnell bewegten Rührwerks erfolgt, dessen mit Durchbrechungen versehene Rührflügel abwechselnd die Gas- 75 schicht und die Flüssigkeitsschicht in rascher Folge durchschneiden. Dadurch wird bewirkt, daß sich in der Gasschicht ständig dünne Flüssigkeitsschichten, die an den Rührwerkflügeln haften, mit großer Geschwindigkeit bewegen. Infolge dieser schnellen Relativ- 80 bewegung zwischen Gas und Flüssigkeit verläuft der Stoffaustausch zwischen beiden Phasen sehr vorteilhaft im Gegensatz zu Zerstäubungsverfahren, bei denen Gas- und Flüssigkeitströpfchen nur eine geringe Relativbewegung zueinander haben. Andererseits, und das ist besonders wesentlich, werden von den Durchbrechungen oder sonstigen Hohlräumen der Rührflügel ständig erhebliche Gasmengen in die Flüssigkeitsschicht 95 eingerührt, und zwar entstehen auf diese Weise innerhalb der Flüssigkeit außerordentlich kleine Gasbläschen in größter Anzahl, so daß auch in der Flüssigkeit selbst eine große Reaktionsoberfläche geschaffen wird. Unter 100 der schnellen Bewegung des Rührwerks erhalten diese Gasbläschen in der Flüssigkeit eine gewisse Eigengeschwindigkeit, durch die die Reaktion noch weiter begünstigt wird. Da nun die Reaktion bei dem Verfahren gemäß 105 der Erfindung in der Hauptsache in der Flüssigkeit und dem über der Flüssigkeit gebildeten Schaum vor sich geht, gelingt es ferner, die Reaktionstemperatur sehr genau zu regeln. Denn der Temperaturausgleich geschieht in der Flüssigkeit und in dem ständig mit Flüssigkeit durchmischten Schaum in kürzester Zeit, so daß Überhitzungen und die damit verbundenen unerwünschten Neben- 110 erzeugnisse nicht auftreten können. Tatsächlich gelingt es, im praktischen Betrieb während einer beliebigen Zeitdauer die Temperatur im Reaktionsgefäß bis auf einige Zehntel Grad konstant zu halten. Demgemäß läßt sich auch die Oxydation sehr weitgehend durchführen, so daß in den Oxydationserzeugnissen 120 gewünschtenfalls nur ein verhältnismäßig ge-

ringer Rest an unzersetzten Ausgangsstoffen zurückbleibt.

Einige Einrichtungen, die mit Vorteil für das Verfahren gemäß der Erfindung verwendbar sind, sind in der Zeichnung beispielsweise veranschaulicht.

Abb. 1 zeigt im Schnitt von vorn gesehen ein Reaktionsgefäß mit einer Rührereinrichtung gemäß der Erfindung.

Abb. 2 zeigt eine andere Ausführungsform der Rührereinrichtung ebenfalls im Schnitt von vorn gesehen mit schräg zur Rührachse angeordneten Flügeln.

Abb. 3 zeigt einen Mischer mit auf und ab gehender waagrecht gestellter Rührfläche.

Abb. 4 zeigt eine Abänderung der Einrichtung nach Abb. 3, wobei die ebenfalls auf und ab gehende Rührfläche schräg gestellt und glockenartig ausgebildet ist.

1 ist die Rührwerkswelle, 2 das Reaktionsgefäß. An der Welle 1 sind nach Abb. 1 und 2 Rührflügel 3 befestigt, die in Drehbewegung versetzt werden. Die Einrichtung ist so getroffen, daß bei der Bewegung des Rührflügels der Flüssigkeitsspiegel 4 in rascher Folge von den Rührflügeln durchschnitten wird. Naturgemäß können mehrere Rührflügel an einer Achse befestigt sein. So können z. B. die Rührflügel bei der Einrichtung nach Abb. 1 in kreuzförmigem oder sternförmigem Querschnitt in Richtung der Rührachse gesehen angeordnet sein.

Bei der Einrichtung nach Abb. 2 sind die an sich rechteckigen Rührflügel um ihre Längsachse vordreht (verschränkt), so daß sie im Schnitt trapezförmig aussehen. Die Wirkung der gezeichneten vier Flügel kann durch Anordnung von vier weiteren Rührflügeln der in Abb. 1 dargestellten Art erhöht werden.

Das Mischgefäß ist noch mit einem Heizmantel 5, einem Fülltrichter 6, einer Gaszuleitung 7 und einem Entleerungsstutzen 8 versehen.

Die Rührflügel selbst bestehen aus durchlochtem oder geschlitzten Platten, Netzen o. dgl. aus einem Baustoff, der dem Angriff der Reagenzien widersteht, etwa aus säurefestem Stahl, Steinzeug o. dgl. Auch Aluminium ist als Baustoff geeignet. Die Schlitzte können gegeneinander versetzt sein, auch kann der Rührflügel in eng nebeneinanderliegende Stäbe aufgelöst werden, so daß eine kammerartige Einrichtung entsteht. Es können auch an diesen Stäben ihrerseits Ringe oder durchlochte Platten befestigt sein, die bei der Bewegung des Rührflügels eine düsenartige Wirkung auf die Flüssigkeit bzw. das Gas ausüben. Als zweckmäßig hat sich beispielsweise die Verwendung durchbrochener Platten aus säurefestem Stahl erwiesen, die zahlreiche Bohrungen von 3 bis 4 mm Durchmesser tra-

gen. Zur Erhöhung der Düsenwirkung können die Lochbohrungen konisch nach unten erweitert sein, wie dies beispielsweise die Einrichtung nach Abb. 3 erkennen läßt, bei der die Welle 1 mittels Kurbel und Kolbenstange die Rührfläche 3 in schnelle Auf- und Abwärtsbewegung versetzt, so daß die Rührfläche in schneller Folge den Flüssigkeitsspiegel in senkrechter Richtung durchschneidet.

An Stelle der geraden Rührfläche nach Abb. 3 kann mit Vorteil auch ein glockenartiger Kolben mit durchlochtem Wänden verwendet werden, wie er in Abb. 4 dargestellt ist.

Als Ausgangsstoffe werden in an sich bekannter Weise höhermolekulare Kohlenwasserstoffe verwendet, etwa solche vom Leuchtöl oder Gasöl an aufwärts. Natürlich können auch feste Paraffine, z. B. Braunkohlenparaffine, benutzt werden, die bei der Reaktionstemperatur flüssig sind. Auch naphthenartige Kohlenwasserstoffe kommen für die Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung in Betracht.

Die Oxydation kann in an sich bekannter Weise bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Ausgangsstoffe durchgeführt werden. Das Kohlenwasserstoffgemisch wird zunächst durch Erwärmen auf die erforderliche Anfangstemperatur gebracht; anschließend wird dann Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Gas durch den Apparat geleitet. Das Einleiten von Luft kann in beliebiger Weise erfolgen, beispielsweise durch Zuführen über der Flüssigkeitsoberfläche oder von unten mittels einer Düse oder Brause bzw. mittels einer von oben durch die vorgewärmte Flüssigkeit bis nahe an den Boden des Gefäßes geführten, mit einer Brause o. dgl. versehenen Leitung oder auch durch das in diesem Falle hohl ausgebildete Rührwerk selbst. Infolge des exothermen Verlaufs ist weitere Wärmezufuhr nach Einleitung der Reaktion nicht erforderlich. Die geeignete Reaktionstemperatur wird gegebenenfalls durch Kühlen aufrechterhalten. Im allgemeinen wird bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 170° gearbeitet. Es sind jedoch auch schon niedrigere, wenig oberhalb des Schmelzpunktes der Ausgangsstoffe liegende Temperaturen verwendbar. Zur Beschleunigung der Reaktion können in an sich bekannter Weise auch Katalysatoren Verwendung finden.

Die Oxydation kann auch unter Überdruck durchgeführt werden. Sie verläuft dann etwas rascher. Indessen ist die Anwendung sehr stark erhöhten Druckes keineswegs erforderlich.

Die Erfindung bietet den Vorteil, daß mit apparativ außerordentlich einfachen Mitteln eine ausgezeichnete Durchmischung der Flüssigkeit und des gasförmigen Oxydationsmit-

tels stattfindet, wobei in einfachster Weise eine genaue Regelung der Temperatur, die besonders wichtig ist, gelingt. Es war keineswegs voranzusehen, daß derartige Rühr-
 5 richtungen einen erheblichen Vorteil gegenüber Rieseltürmen oder anderen bekannten Mischern aufweisen würden. Dabei ist noch zu beachten, daß der Kraftbedarf der Mischeinrichtung gemäß der Erfindung außerordentlich
 10 gering ist. Infolge der Vermeidung jeder Überhitzung und des raschen Reaktionsverlaufes werden hochwertige, reine Produkte gewonnen, welche überwiegend höhermolekulare, für die Seifenindustrie gut brauchbare Fett-
 15 säuren enthalten.

Beispiele

1. In einem Reaktionsgefäß, das mit einem horizontal gelagerten und mit vier bis an die
 20 Zylinderwand reichenden durchlöcherten Rührflügeln versehenen Rührwerk ausgestattet war, wurden 2000 g Paraffin (Erstarrungspunkt $+2$ bis $+4^{\circ}$) 4 Stunden lang mit Luft geblasen. Die Temperatur war anfangs 160° und wurde
 25 allmählich bis auf 120° erniedrigt. Das Rührwerk hatte 240 Umdrehungen in der Minute.

Nach dieser Zeit betrug die Säurezahl 130.

2. Ein Parallelversuch, der in einem mit Raschigringen gefüllten Reaktionsturm gemacht wurde, erreichte in der gleichen Zeit
 30 eine Säurezahl von 27.

3. Es wurden im Apparat gemäß der Erfindung, der einen Rührer hat, dessen vier Rühr-
 35 flügel mit 6-mm-Löchern durchlocht sind und in seinem unteren Teil eine Preßluftdüse be-

sitzt, 180 l Paraffin behandelt. Nach 29 Betriebsstunden, während deren das Rührwerk mit etwa 180 U/min betrieben wurde, war die Säurezahl auf 144,2 gestiegen.

4. Bei einem zweiten Versuch wurden die
 40 Versuchsbedingungen (Luftmenge, Temperatur, Katalysatoren) völlig wie vorher eingehalten, nur das Rührwerk wurde nicht in Betrieb genommen. Durch die Luftdüse fand aber eine kräftige Durchmischung des Rohmaterials mit dem Oxydationsgas statt. Trotzdem
 45 war die Säurezahl nach 29 Stunden nur 14,5. Im zweiten Falle war also die Zunahme der Säurezahl nur etwa $\frac{1}{10}$ derjenigen, bei der das Rührwerk gelaufen ist.
 50

Der Katalysator war in allen vier Beispielen derselbe.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren durch Oxydation höhermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe unter in-
 55 niger Durchmischung mit sauerstoffhaltigen Gasen bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise etwa zwischen 100 und 170° ,
 60 dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchmischung der Umsetzungsteilnehmer schnell laufende Rührvorrichtungen verwendet werden, deren mit Durchbrechun-
 65 gen versehene Rührflügel, die z. B. aus gelochten oder geschlitzten Platten, Netzen oder kammartig angeordneten Stäben bestehen, die Gas- und Flüssigkeitsschicht abwechselnd durchschneiden.
 70

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

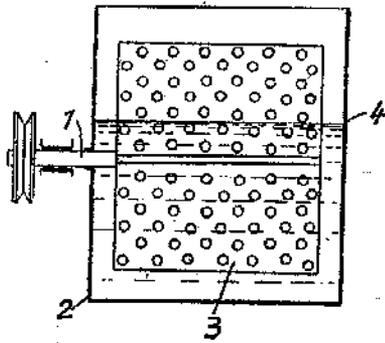


Fig. 2

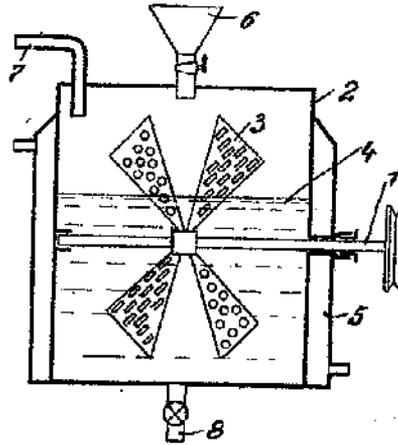


Fig. 3

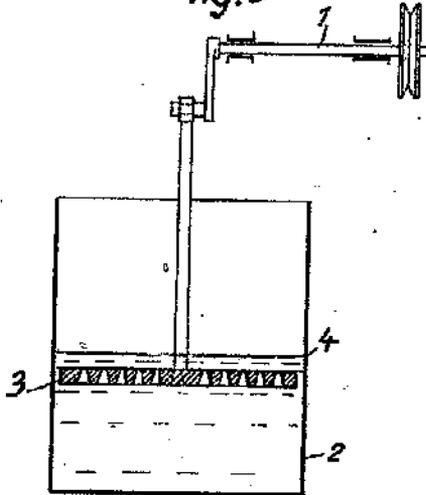


Fig. 4

