

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
24. JANUAR 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 716 506

KLASSE 12o GRUPPE II

154189 IVd/12 o

155

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

Verfahren zur Herstellung und Gewinnung von Oxydationserzeugnissen aus rohen,
an festen Paraffinen reichen Gemischen

Patentiert im Deutschen Reich vom 31. Januar 1936 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 24. Dezember 1941

Es wurde gefunden, daß man wertvolle Oxydationserzeugnisse aus Paraffinkohlenwasserstoffen erhalten kann, wenn man rohe, an festen Paraffinen reiche Gemische, wie
5 Braunkohlenteer, Rohparaffin oder Hydrierungserzeugnisse von Kohle oder Tecren in bekannter Weise mit Hilfe von bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Nitrobenzolen, von ihren öligen Bestandteilen oder deren
10 Hauptmenge befreit und sie, gegebenenfalls in Gegenwart der ihnen noch anhaftenden Nitrobenzole, in üblicher Weise mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen oxydiert und die Oxydationserzeugnisse aufarbeitet.
15 Die genannten Ausgangsstoffe werden z. B. mit etwa der gleichen oder einer größeren oder geringeren Menge Nitrobenzol versetzt, nach schwachem Erwärmen auf 50° unter gleichzeitigem gutem Durchrühren auf niedrige Temperatur, z. B. 15°, abgekühlt und
20 einige Zeit lang stehengelassen. Die Nitrobenzollösung wird sodann von den ausgeschiedenen festen Paraffinen abgetrennt, worauf die Paraffine, die im allgemeinen
25 noch erhebliche Mengen Nitrobenzol enthalten, der Oxydation unterworfen werden. In

manchen Fällen ist es zweckmäßig, die nitrobenzolphaltigen Paraffine vor der Oxydation z. B. durch Erhitzen oder durch Behandeln mit Wasserdampf von dem noch anhaftenden
30 Nitrobenzol zu befreien.

Außer Nitrobenzol können auch andere bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Nitrobenzole, z. B. Mischungen aus Nitrobenzol und
35 Chlornitrobenzol, Verwendung finden.

Die Oxydation erfolgt in an sich üblicher Weise z. B. durch Erhitzen der gewonnenen, bei gewöhnlicher Temperatur festen Paraffine mit konzentrierter Salpetersäure, beispielsweise solcher von 45% HNO₃-Gehalt,
40 oder durch Behandeln mit nitrosen Gasen. Im allgemeinen oxydiert man bei mäßig erhöhten Temperaturen, z. B. bei etwa 50 bis 80°. Nach der Oxydation wird das Erzeugnis z. B. durch Erwärmen oder Waschen
45 mit Wasser von geringen Mengen Salpetersäure und z. B. durch Erwärmen mit Alkalien von gebundenem Stickstoff befreit. Man erhält so Oxydationserzeugnisse von hohem
50 Reinheitsgrad, die als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Seifen oder Textilhilfsmitteln u. dgl. vorteilhaft Verwendung finden können.

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Christoph Beck und Dr. Franz Krenp in Ludwigshafen, Rhein.

Es ist bereits bekannt, Rohparaffine zur Entfernung der ölartigen Bestandteile mit Lösungsmitteln zu behandeln, in denen sich das Öl leicht löst, insbesondere mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Äthan, Propan, Butan oder diesen Kohlenwasserstoffen entsprechenden Olefinen. Bei Anwendung höher siedender Lösungsmittel werden dabei besondere Stoffe zugesetzt, die das Paraffin nicht lösen. Man hat auch Mineralöle (Schmieröle) zur Reinigung mit Nitrobenzol behandelt.

Ferner wurde ein Verfahren bekannt, künstlich hergestellte Gemische aus finished wax, also einem sehr reinen Paraffin, und sweat oil, d. h. einem durch Ausschwitzen aus Rohparaffin erhaltenen Ölgemisch, durch Zusatz von Nitrobenzol zu trennen. Über das Verhalten technischer, an festen Paraffinen reicher Gemische, die namentlich noch teerige Anteile enthalten, gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Nitrobenzolen war dagegen nichts bekannt. Wenn es auch bekannt war, Paraffinkohlenwasserstoffe mit Salpetersäure oder Stickoxyden zu oxydieren, so war es doch nicht naheliegend, die rohen paraffinhaltigen Gemische hierzu einer vorherigen Reinigung mit Nitrobenzolen zu unterziehen. Die aus rohem Paraffingemisch mit Nitrobenzol erhaltenen Paraffine sind nämlich für andere Zwecke keineswegs ohne weiteres geeignet. So lassen sie sich z. B. nicht gut mit Luft oxydieren. Dies geht aus folgenden Vergleichsversuchen hervor:

Je 100 g eines aus Braunkohlenschwefelteeer durch Behandlung mit Nitrobenzol gemäß unterstehendem Ausführungsbeispiel erhaltenes Rohparaffin wurden

1. mit 0,15% KMnO_4 als Katalysator 10 Stunden bei 110° mit stündlich 20 l Luft.
2. mit 0,15% KMnO_4 als Katalysator 11 Stunden bei 130° mit stündlich 30 l Luft.
3. ohne Katalysator 11 Stunden bei 160° mit stündlich 50 l Luft geblasen, andererseits

4. mit 200 g Salpetersäure von 58 Gewichtsprozent HNO_3 -Gehalt bei 70–100°, 50 Stunden in der im Ausführungsbeispiel näher erläuterten Weise behandelt. Dabei wurden Oxydationserzeugnisse mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Versuch 1: Säurezahl 3,7, Verseifungszahl 4.

Versuch 2: Säurezahl 0, Verseifungszahl 2.

Versuch 3: Säurezahl 2,7, Verseifungszahl 11.

Versuch 4: Säurezahl 77, Verseifungszahl 165.

Diese Versuche zeigen, daß im Anschluß an eine Vorbehandlung mit bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Nitrobenzolen nur die Oxydation mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen zum Erfolg führt, während die Oxy-

dation mit Luft praktisch versagt. Dieses Ergebnis ist überraschend, da man bisher meistens annahm, die Oxydation mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen sei der Luftoxydation gleichartig. Während es im allgemeinen nicht möglich ist, mit Hilfe von Nitrobenzolen ausgefällte Paraffine den üblichen technischen Verwendungen des Paraffins zuzuführen, vielmehr stets zunächst eine umständliche Nachbehandlung zur Entfernung der schwer flüchtigen Nitrobenzole erforderlich ist, stören Nitrobenzole bei der Oxydation mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen überraschenderweise nicht; sie fördern vielmehr den Oxydationsverlauf.

Das vorliegende Verfahren gestattet, unter Anwendung eines einzigen und leicht zu handhabenden Lösungsmittels aus geringwertigen, technischen, Paraffine und teerige Anteile enthaltenden Gemischen das Paraffin abzuscheiden und in wertvolle Oxydationserzeugnisse überzuführen.

Beispiel

10 Gewichtsteile entwässertes Braunkohlenteer werden bei 50° mit 10 Gewichtsteilen Nitrobenzol versetzt und gut verrührt. Das Gemisch wird sodann auf 15° abgekühlt, worauf man nach einiger Zeit die Nitrobenzollösung vom abgeschiedenen Paraffin trennt. Das so gewonnene Rohparaffin ist gut kristallisiert und leicht filtrierbar; es besitzt noch einen hohen Gehalt an Nitrobenzol. Man behandelt es nun bei etwa 80° mit der vierfachen Menge 45%iger Salpetersäure, bezogen auf nitrobenzolfreies Paraffin, so lange, bis eine Probe des von Säure und Nitrobenzol befreiten Erzeugnisses eine Verseifungszahl zwischen 100 und 200 zeigt. Sodann wird das Reaktionsgemisch durch Stehenlassen in zwei Schichten getrennt, von denen die eine aus Salpetersäure, die andere aus der Nitrobenzollösung der entstandenen Oxydationserzeugnisse besteht. Nach Trennung der Schichten wird die Nitrobenzollösung mit Wasser gewaschen und das Nitrobenzol zweckmäßig unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält so ein stickstoffhaltiges Paraffinoxidationsprodukt, das in üblicher Weise aufgearbeitet wird und aus dem sich insbesondere für die Herstellung von Seifen geeignete Fettsäuren gewinnen lassen.

Wird die Oxydation weitergeführt, z. B. in der Weise, daß Produkte mit Verseifungszahlen oberhalb 200, z. B. 300, erhalten werden, so können aus dem Oxydationserzeugnis außer Monocarbonsäuren auch erhebliche Mengen von Dicarbonsäure gewonnen werden.

Man kann das abgeschiedene Paraffin vor der Oxydation z. B. durch Behandlung mit Wasserdampf vom anhaftenden Nitrobenzol

befreien. In manchen Fällen ist es umgekehrt vorteilhaft, ihm vor der Oxydation noch weitere Mengen Nitrobenzol zuzufügen, wodurch der Verlauf der Oxydation gemildert werden kann.

PATENTANSPRUCH:

10 Verfahren zur Herstellung und Gewinnung von Oxydationserzeugnissen aus rohen, an festen Paraffinen reichen Gemischen, wie Braunkohlenteer, Rohparaffin oder Hydrierungserzeugnissen von Kohle oder Teeren, die vor der Oxydation mit

Hilfe von flüssigen organischen Lösungsmitteln von ihren öligen Bestandteilen oder deren Hauptmenge befreit worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man derartige Ausgangsstoffe, die in bekannter Weise mit Hilfe von bei gewöhnlicher 20 Temperatur flüssigen Nitrobenzolen von ihren öligen Anteilen befreit worden sind, gegebenenfalls in Gegenwart der ihnen noch anhaftenden Nitrobenzole, in an sich bekannter Weise mit Salpetersäure 25 oder nitrosen Gasen oxydiert und die Oxydationserzeugnisse in üblicher Weise aufarbeitet.