

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGLB II S. 150)

AUSGEBEBEN AM
29. SEPTEMBER 1943

DEUTSCHES REICH



3804

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 739 570

KLASSE 12^o GRUPPE 11

V 36047 IVd/120

Firma Vereinigte Oelfabriken Hubbe & Farenholtz, Offene Handelsgesellschaft
in Magdeburg*)

Verfahren zur Herstellung von Oxydationserzeugnissen, wie Fettsäuren oder Alkoholen,
durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 12. Oktober 1935 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 12. August 1943

Die Oxydation von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zu Oxydationsprodukten, wie Alkoholen und Fettsäuren, bei Temperaturen über 100° wird bekanntlich im allgemeinen mit Hilfe von Luft oder ähnlichen sauerstoffhaltigen Gasen, wie Ozon, Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, durchgeführt. Zur besseren Ausnutzung des Oxydationsmittels hat man bereits vorgeschlagen, das Gas und die zu behandelnde Flüssigkeit im Gegenstrom zueinander zu leiten.

Nachdem frühere Versuche, die Oxydation in Gegenwart von Alkalien durchzuführen, keine guten Ergebnisse erbracht hatten, wurde mit einer im schwach sauren Gebiet liegenden Wasserstoffionenkonzentration des Reaktionsmediums gearbeitet.

Die Oxydation ist bekanntlich ein autokatalytischer Vorgang, d. h. sie wird durch sich schon bei ihrem Beginn bildende Stoffe in ihrem weiteren Verlauf stark beschleunigt. Insbesondere sind hierbei primär bei der Oxydation entstehende, leichter flüchtige Zwi-

schenprodukte wirksam. Um die Reaktion zu beschleunigen, hat man schon die Oxydationserzeugnisse aliphatischer Kohlenwasserstoffe als solche oder Bestandteile derselben, wie niedere Fettsäuren und Ketone, dem frischen zu oxydierenden Gut zugesetzt. Auch andere ähnliche Stoffe sind schon als Reaktionsbeschleuniger verwendet worden, z. B. Ölsäure, Naphthensäure oder Harzsäure, schwache organische Säuren, wie Borsäure, Zinnsäure oder ihre Anhydride, gegebenenfalls neben anderen Katalysatoren u. dgl.

Für die Gewinnung von Fettsäuren wurden bisher als Ausgangsstoffe gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet, z. B. entsprechende Erdölfraktionen, Weich- und Hartparaffin, Schwelteeerfraktionen, wie Mittelöle oder Braunkohlenteeröle, wachsartige Stoffe, wie Montanwachs, Ozokerit u. dgl., darunter also auch solche, deren Siedepunkte oberhalb derjenigen vom Leucht- oder Gasöl lagen. Auch synthetische Kohlenwasserstoffe, die durch Hydrierung

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

Dipl.-Ing. Karl Blass in Magdeburg

von Teer o. dgl. hergestellt worden sind, dienen als Ausgangsstoffe, des weiteren durch Kohlenoxydhydrierung gewonnenes festes Paraffin mit Schmelzpunkten von 50 bis 60°.

5 Indessen zeigte es sich, daß die Ausbeuten an wertvollen Fettsäuren sehr niedrig waren und daß die Güte der Fettsäuren den billigerweise zu stellenden Anforderungen nicht entsprach, selbst wenn die Ausgangsstoffe vor
10 der Oxydation gereinigt wurden. Außerdem dauerte die Oxydation sehr lange, so daß eine umfangreiche und teure Apparatur notwendig wurde.

Es wurde nun gefunden, daß die erwähnten
15 Nachteile dadurch wesentlich gemildert werden können, daß man für die Herstellung von Oxydationserzeugnissen, wie Fettsäuren oder Alkoholen, durch Oxydation von synthetischen höhermolekularen, gesättigten oder ungesättigten
20 aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere mit molekularen Sauerstoff enthaltenden, oxydierend wirkenden Gasen solche Kohlenwasserstoffe mit Siedegrenzen, die oberhalb der Siedegrenzen von Leucht- oder Gasöl liegen, als Ausgangsstoff verwendet, wie sie nach dem Verfahren von Fischer-Tropsch zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung erhalten werden, und dabei von den reaktionsfördernden
30 Eigenschaften der primär bei einer solchen Oxydation entstehenden, leichter flüchtigen Zwischenerzeugnisse Gebrauch macht. Aus der erfindungsgemäßen Verwendung von Kohlenwasserstoffen aus der Kohlenoxydhydrierung mit den genannten Siedegrenzen erwächst der weitere Vorteil, daß ein wesentlich größerer Anteil der Erzeugnisse der Fischer-Synthese für die Fettsäuregewinnung als nach den bisherigen Vorschlägen zur Verfügung steht und daß besondere Vorbereitungsverfahren, z. B. Behandlung der Ausgangsstoffe mit Schwefelsäure, nicht mehr erforderlich sind. Zur weiteren Beschleunigung der Reaktion können dabei, wie an sich bekannt, Beschleuniger verwendet werden.

Die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung gewonnenen Erzeugnisse zeichnen sich gegenüber anderen durch besondere Reinheit, insbesondere durch helle Farbe und einen geringen Gehalt an Oxyssäuren aus. Sie stellen
50 in der Hauptsache gerade Kohlenstoffketten dar, während man bei Verwendung anderer Ausgangsstoffe Erzeugnisse mit verzweigten Kohlenstoffketten erhält, die für die Verarbeitung zu Seifen und Speisefetten weniger geeignet sind. Des weiteren ermöglicht das Verfahren gemäß der Erfindung sehr hohe Oxydationsgeschwindigkeiten.

Die für die Oxydation erforderliche, im schwach sauren Gebiet liegende Wasserstoffionenkonzentration des Reaktionsgemisches

kann hierbei auch dadurch geschaffen werden, daß ein Gasstrom, z. B. Luft, durch ein Gefäß geleitet wird, in dem die Oxydation der erfindungsgemäß zu verwendenden höhermolekularen Kohlenwasserstoffe stattfindet, und
65 daß dieser mit bei der Reaktionstemperatur flüchtigen Oxydationserzeugnissen beladene Gasstrom in ein zweites Gefäß geführt wird, in dem die Oxydation des gleichen Ausgangsgutes unter sonst gleichen Bedingungen stattfindet. Es zeigt sich dann, daß die Oxydation in diesem zweiten Gefäß noch rascher als in dem ersten erfolgt. Die Acidität des Reaktionsgemisches im zweiten Oxydationsgefäß
75 wird hierbei also in günstigster Weise durch die zugeleiteten, primär bei der Oxydation entstehenden leichter flüchtigen sauren Zwischenprodukte dauernd aufrechterhalten, wobei außer den flüchtigen niederen Fettsäuren
80 wohl auch noch primär gebildete Aldehyde, Reaktionswasser u. dgl. wirksam werden. Man kann sich diesen Vorgang so erklären, daß sich zwischen den durch die Strömungsgase zu- und abgeführten und den bei der Reaktion entstehenden Oxydationsprodukten ein Gleichgewichtszustand einstellt, der gerade für die Oxydation am günstigsten ist. Dieser autokatalytische Vorgang wird durch Vermischung primär entstehender flüchtiger Oxydationsprodukte mit zu oxydierendem Material außerordentlich begünstigt. Wichtig ist dabei, daß das Reaktionsgut während des Oxydationsverlaufes dauernd sauer gehalten wird.

Es ist also auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren in mehreren hintereinandergeschalteten Gefäßen vorzunehmen, durch die beständig ein Gasstrom hindurchgeleitet wird. Die Anzahl der Gefäße kann beliebig
100 sein. Praktisch kann die Zahl etwa zwischen 3 und 15 Gefäßen schwanken.

Die Oxydation selbst kann in an sich bekannter Weise bei gewöhnlichem oder Überdruck durchgeführt werden. Drucke von
105 0 bis 25 at sind technisch anwendbar.

Die genaue Wahl der betreffenden Oxydationstemperatur richtet sich vorwiegend nach dem gewünschten Endprodukt und nach der Art der angewendeten Oxydationsmittel und
110 Katalysatoren; wobei man auch die anderen Reaktionsbedingungen diesem Umstand in erster Linie anpaßt. Wenn man beispielsweise auf die bevorzugte Gewinnung von Alkohol hinarbeitet, empfiehlt es sich, das Reaktionsmedium stärker sauer zu halten.

Wichtig ist es auch, in an sich bekannter Weise für eine feine Verteilung des Gases in der zu oxydierenden Flüssigkeit Sorge zu tragen. Zu diesem Zweck kann man Rühr- oder Mischvorrichtungen verschiedener Art
120 anwenden. Die Wirkung derselben kann man

noch unterstützen durch den Zusatz von Schaumerzeugungsmitteln, wie Türkischrotöl und anderen Netzmitteln, zu den zu oxydierenden Kohlenwasserstoffen. In diesem Fall wird man durch den Einbau geeigneter Prallscheider oder ähnlich wirkender Mittel dafür Sorge tragen, daß kein Schaum von dem strömenden Gas in das nächstfolgende Gefäß mitgerissen wird.

Als Oxydationsmittel kann man in an sich bekannter Weise grundsätzlich sowohl feste wie flüssige und gasförmige Stoffe verwenden. Arbeitet man mit festen Stoffen, wie Kaliumpermanganat, oder flüssigen, wie Wasserstoffsuperoxyd, so genügt zum Transport der flüchtigen Oxydationsprodukte, die die Reaktion beschleunigen und in dem gewünschten Sinne beeinflussen, die Verwendung von inertem Gas, wie Stickstoff, Wasserdampf, Kohlensäure o. dgl. Praktisch wird man meist gasförmige Oxydationsmittel, wie mehr oder weniger reinen Sauerstoff, Ozon oder vorzugsweise Luft, verwenden, die man durch geeignete feine Verteilungsdüsen in die flüssigen oder geschmolzenen Kohlenwasserstoffe einleitet.

Für Arbeitsweisen, bei denen das Material und die Gase im Gleichstrom durch ein oder mehrere Reaktionsgefäße geführt werden, wird hier Schutz nicht beansprucht.

Die Tatsache, daß durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Ausgangsstoffe für die Paraffinoxydation ungleich bessere Ergebnisse erreicht werden als bei Verwendung der bisher bekannten Ausgangsstoffe, zeigen die nachstehend beschriebenen Versuche.

Für den Versuch 1 wurde ein im Handel erhältliches, durch Kohlenoxydhydrierung gewonnenes Gemisch von Kohlenwasserstoffen verwendet, dessen Siedegrenzen oberhalb von denen des Leucht- oder Gasöls, nämlich von 305° aufwärts, liegen, und das in der gleichen Zusammensetzung verwendet wurde, wie es vom Synthesewerk geliefert wurde.

Für den Versuch 2 diente ein Kohlenwasserstoffgemisch aus der Tieftemperaturteerhydrierung, das ungefähr ähnliche Siedegrenzen 348 bis 462° aufwies, das jedoch infolge der beschränkten Beschaffungsmöglichkeiten einen etwas höheren Siedebeginn hatte.

In beiden Fällen betragen die angewendeten Mengen 300 g.

Die Oxydation wurde unter einem Druck von 23 Atm. mit Luft als Oxydationsmittel und ohne Katalysatorzusatz durchgeführt. In-

folge des angewendeten Druckes konnten die leichter flüchtigen, primär bei der Oxydation entstehenden Zwischenerzeugnisse nicht mit den Brüden entweichen, so daß also gleichzeitig dafür gesorgt war, daß sich ihre reaktionsfördernden Eigenschaften bei der Oxydation auswirkten. Gleichzeitig wurde dadurch eine im schwach sauren Gebiet liegende Wasserstoffionenkonzentration in den reagierenden Stoffen geschaffen.

Beim Versuch 1 mit den erfindungsgemäß verwendeten Kohlenwasserstoffen von der Kohlenoxydhydrierung betrug die Säurezahl nach einer Zeit von 3 Stunden 4,4 und nach einer Zeit von 6 Stunden 42,3.

Beim Versuch 2 mit Kohlenwasserstoffen aus der Teerhydrierung war die Säurezahl nach 3 Stunden 3,7 und nach 6 Stunden 22,4.

Das Ausgangsmaterial hatte bei beiden Versuchen die Säurezahl 0.

Die Reaktionstemperatur wurde bei Beginn der beiden Versuche auf gleicher Höhe, nämlich 133°, gehalten. Sie wurde während der Dauer der Oxydation nicht geändert.

Es zeigte sich also, daß bei Versuch 1 die Oxydation ungleich schneller verläuft als bei Versuch 2. Demgemäß fallen auch die Oxydationserzeugnisse in ihrer Güte wesentlich besser aus.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Oxydationserzeugnissen, wie Fettsäuren oder Alkoholen, durch Oxydation von synthetischen, höhermolekularen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Siedegrenzen, die oberhalb der Siedegrenzen des Leucht- oder Gasöls liegen, insbesondere mit molekularen Sauerstoff enthaltenden, oxydierend wirkenden Gasen in Gegenwart von bei der Oxydation entstehenden Stoffen bei Temperaturen oberhalb 100°, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Kohlenwasserstoffe mit den genannten Siedegrenzen als Ausgangsstoff verwendet, wie sie nach dem Verfahren von Fischer-Tropsch zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung erhalten werden, wobei von den reaktionsfördernden Eigenschaften der primär bei einer solchen Oxydation entstehenden leichter flüchtigen Zwischenerzeugnisse Gebrauch gemacht wird.