

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

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
18. OKTOBER 1943



REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 740 294

KLASSE 12^o GRUPPE 11

I 63487 IV d/12^o

1845

* Dr. Emil Keunecke in Ludwigshafen-Oppau
und Dr. Alfred Kürzinger in Ludwigshafen, Rhein, *

sind als Erfinder genannt worden

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung von Oxydationserzeugnissen, wie Carbonsäuren, Alkoholen
und ähnlichen Stoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 14. Januar 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 26. August 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Es ist schon vorgeschlagen worden, die durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyden mit Wasserstoff erhältlichen höher molekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe, insbesondere die oberhalb 300° siedenden Anteile, mit Luft zu höher molekularen Carbonsäuren, Alkoholen usw. zu oxydieren. Bei der Aufarbeitung der Oxydationserzeugnisse werden Carbonsäuren von heller Farbe, erhalten, die Seifen mit gutem Wasch- und Schaumvermögen liefern. Die Carbonsäuren können auch zur Herstellung von synthetischen Fetten benutzt werden. Die erhaltenen Fette und Seifen sind jedoch in gewisser Hinsicht den natürlichen Fetten bzw. den daraus hergestellten Seifen nicht völlig gleichwertig.

Seifen, die aus solchen Fettsäuren hergestellt wurden, hinterlassen beim Waschen auf der Haut einen ziemlich unangenehmen Geruch, der erst einige Zeit nach dem Waschen auftritt, dann aber lange auf der Haut haften bleibt und durch Parfüms nicht zu überdecken ist. Bei der Verfütterung von Fetten, die aus solchen Fettsäuren hergestellt wurden, tritt im Harn eine erhöhte Menge von ätherlöslichen Bestandteilen auf, ein Zeichen dafür, daß der Stoffwechsel nach Verfütterung solcher Fette nicht als normal bezeichnet werden kann. Diese Mängel treten auch dann auf, wenn die Fettsäuren vor ihrer Verarbeitung zu Seifen oder Fetten sorgfältig destilliert werden und wenn sie den für synthetische Fettsäuren aus dem Schrifttum be-

kannten Reinigungsmethoden unterworfen werden.

Es wurde nun gefunden, daß für diese Mängel die in den Hydrierungsprodukten des Kohlenoxyds vorhandenen verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffe verantwortlich sind, und daß diese Mängel beseitigt werden können, wenn man die Kohlenwasserstoffgemische vor der Oxydation in an sich bekannter Weise von verzweigt-kettigen Anteilen völlig oder möglichst weitgehend befreit.

Dies erfolgt in der Weise, daß man die Kohlenwasserstoffgemische mit solchen Lösungsmitteln behandelt, die die geradkettigen Kohlenwasserstoffe in der Kälte nicht oder nur wenig lösen. Als geeignete Lösungsmittel seien z. B. Butylalkohol, Aceton, Methyläthylketon, Äther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthylen, β, β' -Dichlordiäthyläther, Trichloräthylen, Tetrachloräthan und Chlorbenzol genannt. Auch Gemische dieser Lösungsmittel, z. B. Gemische aus Aceton und Benzol, können benutzt werden. Mitunter können hierfür auch Propan, Butan oder Schwefeldioxyd und ähnliche, leicht zu verflüssigende gasförmige Stoffe in flüssiger Form angewandt werden.

In machen Fällen können den Lösungsmitteln auch Stoffe, die als eigentliches Lösungsmittel nicht in Betracht kommen, die aber die lösenden Eigenschaften der Lösungsmittel oder die Form der ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe beeinflussen, z. B. Glykoläther oder alkylierte Naphthaline, zugesetzt werden. Man kann z. B. das Verfahren so ausführen, daß man die Ausgangskohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur in dem Lösungsmittel löst und hierauf abkühlt, wobei die geradkettigen Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden. Durch Abschiedern oder Absaugen werden diese von der Flüssigkeit abgetrennt und erforderlichenfalls durch Erwärmen von noch anhaftenden Lösungsmitteln befreit.

Nach der Abtrennung der ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe wird aus den Lösungen das Lösungsmittel durch Abdestillieren wieder gewonnen; es kann erneut für die Trennung benutzt werden. Als Rückstand erhält man je nach Art der Kohlenwasserstoffe ein öliges oder festes Erzeugnis, das zum großen Teil aus verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffen besteht und als solches oder im Gemisch mit anderen Stoffen für verschiedenartige technische Zwecke benutzt werden kann.

Das Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß man die Ausgangskohlenwasserstoffe mit Lösungsmitteln behandelt, die auch bei mäßig erhöhter Temperatur die geradkettigen Kohlenwasserstoffe nicht lösen. Hier-

für eignen sich z. B. niedrigmolekulare Alkohole, wie Methyl- oder Äthylalkohol, die gegebenenfalls noch mit geringen Mengen Wasser, beispielsweise 1 bis 3%, versetzt sind. Man arbeitet hier beispielsweise so, daß man die zu behandelnden Kohlenwasserstoffgemische mit dem Alkohol auf Temperaturen wenig oberhalb des Schmelzpunktes der Kohlenwasserstoffe erwärmt und gut durchrührt und nach einigem Stehen die alkoholische Schicht, die die verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffe enthält, von der Kohlenwasserstoffschicht trennt. Diese Arbeitsweise kann auch in durchlaufendem Betrieb ausgeführt werden.

Wachsartige harte Ausgangskohlenwasserstoffgemische kann man in zerkleinertem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur mit Lösungsmitteln, die die geradkettigen Kohlenwasserstoffe nicht oder fast nicht, dagegen die verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffe leicht lösen, behandeln und so die Abtrennung der verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffe ausführen.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, die Kohlenwasserstoffgemische, besonders wenn sie aus Kohlenwasserstoffen von sehr verschiedener Molekulargröße bestehen, zunächst durch Destillation zu zerlegen und die dabei erhaltenen Anteile für sich zu behandeln.

Die erhaltenen, von verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffen völlig oder weitgehend befreiten höher molekularen Kohlenwasserstoffgemische werden dann wie üblich mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen oxydiert. Man erhält dabei Oxydationserzeugnisse, aus denen sich durch die übliche Aufarbeitung helle und geruchfreie Fettsäuren und Seifen und durch Verestern mit mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Glycerin, einwandfreie Ester erhalten lassen.

Es ist bekannt, daß man auch die bei der Hydrierung von Kohlenoxyd erhältlichen Paraffingemische in der für die Paraffinoxydation bekannten Weise zu Fettsäuren oxydieren kann. Dabei wurde irrlicherweise angenommen, daß die Kohlenoxydhydrierungserzeugnisse hauptsächlich aus geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen bestünden, und daß man jedenfalls bei ihrer Oxydation im wesentlichen geradkettige Fettsäuren erhielt. Tatsächlich enthalten aber die bei der Kohlenoxydhydrierung erhältlichen Paraffingemische stets je nach der Art der Herstellung etwa 10 bis 50% verzweigte Anteile, und bei deren Oxydation erfolgt der Angriff des Sauerstoffs nicht, wie man etwa hätte vermuten können, an den Verzweigungsstellen unter Bildung geradkettiger Fettsäuren, sondern derart, daß auch verzweigt-kettige Fettsäuren entstehen, die die oben er-

wähnten Nachteile besitzen. Es war durchaus nicht selbstverständlich, daß man wertvolle und in jeder Hinsicht befriedigende Fettsäuren erhält, wenn man die Kohlenoxydhydratierungszeugnisse vor der Oxydation in an sich bekannter Weise durch Behandlung mit Lösungsmitteln von verzweigt-kettigen Anteilen befreit.

Beispiel 1

Ein durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff gewonnenes Paraffin (Erstarrungspunkt 32°) wird mit Aceton im Verhältnis 1 : 3 gemischt, worauf man so lange erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Die Lösung wird dann auf etwa 0° abgekühlt, wobei sich die geradkettigen Paraffine abscheiden. Diese werden von der Lösung abgeschleudert, dann mit Aceton gewaschen und hierauf durch Erwärmen von anhaftenden Aceton befreit. Man erhält so aus 100 Teilen des als Ausgangsstoff benutzten Paraffins 63 Teile geradkettiges Paraffin. Aus der Acetonlösung gewinnt man nach dem Abdestillieren des Acetons 37 Teile einer öligen Flüssigkeit, die die verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffe enthält.

Die geradkettigen Paraffine werden dann nach dem Verfahren des Patents 626 787 mit Luft oxydiert. Man erhält in guter Ausbeute ein Oxydationserzeugnis, aus dem sich Seifen gewinnen lassen, die ein gutes Schaum- und Waschvermögen und einen einwandfreien Geruch besitzen.

Beispiel 2

Ein durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck erhaltenes Kohlenwasserstoffgemisch (Erstarrungspunkt 38°) wird durch Destillation unter vermindertem Druck in zwölf verschiedene Fraktionen zerlegt. Das als achter Anteil erhaltene, zwischen 140 und

150° unter $0,1$ mm Druck siedende Kohlenwasserstoffgemisch (Erstarrungspunkt 41°) wird unter Erwärmen in der doppelten Gewichtsmenge Methyläthylketon gelöst; die Lösung wird dann auf 0° abgekühlt. Die dabei ausgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffe werden abfiltriert und dann durch Erwärmen von den noch anhaftenden Lösungsmitteln befreit. Man erhält so in einer Ausbeute von etwa 70% ein Kohlenwasserstoffgemisch, das so gut wie völlig aus höher molekularen geradkettigen Kohlenwasserstoffen besteht. Es wird in bekannter Weise oxydiert; aus dem Oxydationserzeugnis lassen sich Fettsäuren und Seifen von ausgezeichneter Beschaffenheit gewinnen.

Aus der von den ausgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffen befreiten Lösung erhält man durch Abdestillieren des Lösungsmittels in einer Ausbeute von etwa 30% ein Erzeugnis, das im wesentlichen aus höher molekularen verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffen besteht.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Oxydationserzeugnissen, wie Carbonsäuren, Alkoholen und ähnlichen Stoffen durch Oxydation von Kohlenwasserstoffgemischen, die durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhältlich sind und über 300° sieden, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Gemische in an sich bekannter Weise mit Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen behandelt, die die Anteile mit verzweigten Kohlenstoffketten leicht, die Anteile mit geraden Ketten dagegen nicht oder nur wenig lösen, und die erhaltenen, von verzweigt-kettigen Anteilen ganz oder weitgehend befreiten Kohlenwasserstoffgemische in an sich bekannter Weise oxydiert.