

3440 - 30/5.07 - 62

Herrn Dr. K a l k .

Betr.: Aldehyd-Oxydation.

Nachstehend übermittele ich in Ergänzung meines Schreibens vom 22.8. weitere Vorteile der Oxydation von Aldehyden in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen bzw. Basen.

A. Oxydation von Fettaldehyden in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen.

1. Unterdrückung schädlicher Nebenreaktionen (s. Absatz 1 des Entwurfs vom 22.8.).
2. Herabsetzung der Aldehydverluste infolge der grossen Flüchtigkeit derselben.
3. Leichtere Beherrschung der Reaktionswärme und dadurch leichtere Einhaltung derjenigen Temperaturen, bei welchen noch keine Oxydation der Kohlenwasserstoffe eintritt.
4. Zusatz ~~von~~ Kohlenwasserstoffen ist bei der direkten Gewinnung von Seifen aus Aldehyden und Karbonaten wie z.B. Soda die einzige Möglichkeit, die Reaktion zu Ende führen zu können.

Die sogenannte Karbonatverseifung von Fettsäuren ist zwar bereits seit langem in der Technik gebräuchlich, aber hierbei gelingt es technisch niemals, die Neutralisation vollständig zu machen, weil die Kohlensäure aus den sahen Seifenmassen nicht ausgetrieben werden kann, selbst nicht bei Siedetemperatur. Es wurde nun gefunden, dass bei genügender Verdünnung durch Kohlenwasserstoffe nicht nur die Kohlensäureausreibung durch die zur Aldehyd-Oxydation erforderliche eingeblasene Luft vollständig gemacht werden kann. Darüber hinaus liess sich die Karbonatverseifung der entstehenden Fettsäuren auch noch bei erheblich niedrigen Temperaturen bewerkstelligen, so dass es damit möglich ist, in einem Arbeitsgang von den Aldehyden zu den fast oder ganz neutralen Seifen zu kommen, ohne dass dabei Temperaturen angewendet werden müssen, bei denen erfahrungsgemäss bereits die so überaus störenden Nebenprodukte der Paraffin-Oxydation auftreten.

5. Es war nicht voraussesehen, dass eine derartige Oxydation von Aldehyden insbesondere der träge reagierenden höheren Fettaldehyde in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen so durchführbar ist, dass einerseits die Aldehyde schnell und vollständig oxydiert werden, dass andererseits aber der bei der Aldehyd-Oxydation auftretende aktive Wasserstoff noch keine Oxydation der gleichzeitig anwesenden Kohlenwasserstoffe bewirkt. Dies ist umso überraschender, als die Oxydation von Paraffin-Kohlenwasserstoffen bereits bei ca. 80° in nennenswertem Umfang verlaufen kann (Angew. Ch. 51, 532, 1938). Gemäss der vorliegenden Erfindung werden die Aldehyd-Kohlenwasserstoff-Gemische mit Luft bei solchen Temperaturen behandelt, welche unterhalb derjenigen liegen, bei welchen bereits ein Angriff der Kohlenwasserstoffe eintritt. Dies ist im allgemeinen unterhalb von 80 - 100° der Fall.

B. Oxydation von Aldehyden in Gegenwart von Basen.

1. Durch Basenzusatz werden evtl. Inhibitoren unschädlich gemacht (s. Absatz 3 des Entwurfs vom 22.8.).
2. Wenn man Aldehyde sauer oxydiert, so reichern sich Peroxyde in grösserer Menge an, was ausserdem zur Bildung gefärbter und schlecht riechender Nebenprodukte führt. Dies unterbleibt, wenn die Oxydation in Gegenwart von Basen derart durchgeführt wird, dass die entstehenden Fettsäuren sofort neutralisiert werden können.
3. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei der alkalischen Oxydation die Verluste durch Flüchtigkeit noch geringer sind als bei der sauren Oxydation, wenn in beiden Fällen Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Dies ist besonders der Fall bei Aldehyden von nicht sehr grosser Molekülgrösse.
4. Führt man die Oxydation der Aldehyde sauer durch, so kann auch die Verdünnung durch Kohlenwasserstoffe nicht verhindern, dass man korrosionsfeste Gefässe anwenden muss. Dies ist bekanntlich bei Fettsäuren eine sehr erschwerende Bedingung. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die alkalische Oxydation ohne weiteres in gewöhnlichen Eisengefässen durchgeführt werden kann, ohne dass weder die Gefässe korrodiert werden noch die Produkte Eisen entnehmen.

3440 - 30/5.01 - 62

Herrn Dr. K a l k .

Betr.: Aldehyd-Oxydation.

Nachstehend übermittele ich in Ergänzung meines Schreibens vom 22.8. weitere Vorteile der Oxydation von Aldehyden in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen bzw. Basen.

A. Oxydation von Fettaldehyden in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen.

1. Unterdrückung schädlicher Nebenreaktionen (s. Absatz 1 des Entwurfs vom 22.8.).
2. Herabsetzung der Aldehydverluste infolge der grossen Flüchtigkeit derselben.
3. Leichtere Beherrschung der Reaktionswärme und dadurch leichtere Einhaltung derjenigen Temperaturen, bei welchen noch keine Oxydation der Kohlenwasserstoffe eintritt.
4. Zusatz ~~von~~ Kohlenwasserstoffen ist bei der direkten Gewinnung von Seifen aus Aldehyden und Karbonaten wie z.B. Soda die einzige Möglichkeit, die Reaktion zu Ende führen zu können.

Die sogenannte Karbonatverseifung von Fettsäuren ist zwar bereits seit langem in der Technik gebräuchlich, aber hierbei gelingt es technisch niemals, die Neutralisation vollständig zu machen, weil die Kohlensäure aus den sahen Seifenmassen nicht ausgetrieben werden kann, selbst nicht bei Siedetemperatur. Es wurde nun gefunden, dass bei genügender Verdünnung durch Kohlenwasserstoffe nicht nur die Kohlensäureausreibung durch die zur Aldehyd-Oxydation erforderliche eingeblasene Luft vollständig gemacht werden kann. Darüber hinaus liess sich die Karbonatverseifung der entstehenden Fettsäuren auch noch bei erheblich niedrigen Temperaturen bewerkstelligen, so dass es damit möglich ist, in einem Arbeitsgang von den Aldehyden zu den fast oder ganz neutralen Seifen zu kommen, ohne dass dabei Temperaturen angewendet werden müssen, bei denen erfahrungsgemäss bereits die so überaus störenden Nebenprodukte der Paraffin Oxydation auftreten.

5. Es war nicht voraussusehen, dass eine derartige Oxydation von Aldehyden insbesondere der träge reagierenden höheren Fettaldehyde in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen so durchführbar ist, dass einerseits die Aldehyde schnell und vollständig oxydiert werden, dass andererseits aber der bei der Aldehyd-Oxydation auftretende aktive Wasserstoff noch keine Oxydation der gleichzeitig anwesenden Kohlenwasserstoffe bewirkt. Dies ist umso Überraschender, als die Oxydation von Paraffin-Kohlenwasserstoffen bereits bei ca. 80° in nennenswerten Umfang verlaufen kann (Angew. Ch. 51, 532, 1938). Gemäss der vorliegenden Erfindung werden die Aldehyd-Kohlenwasserstoff-Gemische mit Luft bei solchen Temperaturen behandelt, welche unterhalb derjenigen liegen, bei welchen bereits ein Angriff der Kohlenwasserstoffe eintritt. Dies ist im allgemeinen unterhalb von 80 - 100° der Fall.

B. Oxydation von Aldehyden in Gegenwart von Basen.

1. Durch Basenzusatz werden evtl. Inhibitoren unschädlich gemacht (s. Absatz 3 des Entwurfs vom 22.8.).
2. Wenn man Aldehyde sauer oxydiert, so reichern sich Peroxyde in grösserer Menge an, was ausserdem zur Bildung gefärbter und schlecht riechender Nebenprodukte führt. Dies unterbleibt wenn die Oxydation in Gegenwart von Basen derart durchgeführt wird, dass die entstehenden Fettsäuren sofort neutralisiert werden können.
3. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei der alkalischen Oxydation die Verluste durch Flüchtigkeit noch geringer sind als bei der sauren Oxydation, wenn in beiden Fällen Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Dies ist besonders der Fall bei Aldehyden von nicht sehr grosser Molekülgrösse.
4. Führt man die Oxydation der Aldehyde sauer durch, so kann auch die Verdünnung durch Kohlenwasserstoffe nicht verhindern, dass man korrosionsfeste Gefässe anwenden muss. Dies ist bekanntlich bei Fettsäuren eine sehr erschwerende Bedingung. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die alkalische Oxydation ohne weiteres in gewöhnlichen Eisengefässen durchgeführt werden kann, ohne dass weder die Gefässe korrodiert werden noch die Produkte Eisen entnehmen.

5. Wenn man ausgehend von den Aldehyden schliesslich Seifen erzeugen will, so erspart die alkalische Oxydation einen Arbeitsgang, nämlich die Neutralisation der freien Fettsäuren.

Dies gilt insbesondere auch für die Oxydation von Aldehyden in Gegenwart von fester Soda oder anderen festen Karbonaten oder basischen Stoffen.

Es ist zwar bereits bekannt, dass man freie Fettsäuren mit Soda verseifen kann. Dieser Neutralisation stehen jedoch technisch erhebliche Schwierigkeiten entgegen, so dass die sogenannte Karbonatverseifung technisch nur bei Siedetemperatur durchgeführt wird und trotzdem nicht vollständig verläuft (Dr. H. Schönfeld "Chemie und Technologie der Fette" 2. Auflage, Band 4, Seite 176, 1939). Umso überraschender war es, dass bei der alkalischen Oxydation von Aldehyden die Neutralisation der entstehenden Fettsäuren mittels fester Soda nicht nur gleichzeitig bei relativ niedrigen Temperaturen ja sogar bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann, sondern auch, falls erfindungsgemäss verfahren wird, vollständig verläuft.

R. H.

H. Schönfeld
1939

Beispiel 1:

Durch katalytische Kohlenoxydhydrierung wurde ein Gemenge von Olefinen und Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit der Molekülgrösse $C_{11} - C_{16}$ gewonnen. Die in diesem Gemisch befindlichen Olefine wurden durch katalytische Anlagerung von Wassergas in an sich bekannter Weise in die nächst höheren Aldehyde übergeführt. Man erhielt einen Rohaldehyd mit der CO-Zahl 16. Dies entspricht bei einer Molekülgrösse von $C_{11} - C_{16}$ einem Gemisch bestehend aus 87% Paraffin-Kohlenwasserstoff und 13% Aldehyd.

170 kg dieses Aldehyd-Kohlenwasserstoff-Gemisches wurden zusammen mit 8 kg kalsinierter Soda 6 Stunden lang bei Zimmertemperatur intensiv derart gerührt, dass die Zutretende Luft die Oxydation bewirken konnte. Hierzu wurde ein Intensiv-Mischer benutzt, bestehend aus einem zylindrischen Gefäss mit wagrechttem Boden, in welchem mehrere durch Planetengetriebe angetriebene Rührarme mit einer Geschwindigkeit von 300 Upm waren. Während der Behandlung stieg die Reaktionstemperatur bis auf etwa 40° . Nach Verlauf von 6 Stunden konnte in einer Probe, deren Fettsäuren durch Behandeln mit Schwefelsäuren in Freiheit gesetzt waren, eine Säuresahl von 30 festgestellt werden. Dies entspricht einem Gehalt von 12,3% Fettsäuren mit der mittleren Molekülgrösse C_{14} . Aldehyde waren nicht mehr nachweisbar.

Beispiel 2:

Durch Kracken höherer Kohlenwasserstoffe mit nachfolgender Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an die entstandenen Olefine wurde ein Gemenge von Aldehyden und Kohlenwasserstoffen erhalten, deren Aldehyde eine mittlere C-Zahl von 15,8 hatten und eine CO-Zahl von 47 ergaben. Dies entspricht einem Gemisch, bestehend aus ca. 40% Aldehyden und 60% Kohlenwasserstoffen.

50 kg dieses Gemisches wurden mit 100 kg Kohlenwasserstoffen vermischt, die aus früheren Ansätzen der gleichen Art durch Abtrennung von den erhaltenen Seifen gewonnen worden waren. Das 150 kg betragende Gemisch wurde zusammen mit 5 kg kalsinierter Soda durch Behandeln mit Luft, wie im Beispiel 1 beschrieben, oxydiert.

Aus dem Reaktionsprodukt wurden durch Abtrennung des Neutral-

Öls und Zerlegen der Natronseifen in an sich bekannter Weise die freien Fettsäuren gewonnen. Man erhält 23 kg Roh-Fettsäuren mit einer Säuresahl von 201. Dies entspricht einem Gehalt von 91% Fettsäuren mit der mittleren Molekülgrösse $C_{15,8}$.

Beispiel 3:

Durch Kracken höherer Kohlenwasserstoffe wurde ein olefinhaltiges Spaltdieselöl gewonnen, welches nach der katalytischen Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Gemenge von Aldehyden und Paraffin-Kohlenwasserstoffen ergab, mit der mittleren Molekülgrösse $C_{12} - C_{19}$ (i.M. C_{14}). Bei einer CO-Zahl von 63 des Gemisches entspricht dies einem Gehalt von 48% Aldehyden.

50 kg kohlenwasserstoffhaltiger Spaltdieselöl-Aldehyd wurden mit 100 kg unbehandeltem Dieselöl verdünnt, anschliessend unter Zusatz von 2,5 kg gebranntem Staubbkalk unter Luftzutritt in einem Rührgefäss ausgehend von Zimmertemperatur behandelt. Die Reaktionstemperatur stieg bis auf annähernd 90° . Nach Ablauf der Behandlung war der gesamte Kalk klar gelöst. Man erhielt ein dickflüssiges Öl, welches aus in Kohlenwasserstoffen gelöster Kalkseife der durch die Oxydation entstandenen Fettsäuren bestand.

Diese Lösung von Kalkseife in Öl liess sich leicht mit der 3 - 5fachen Menge von Wasser emulgieren und stellte dann ein vorzügliches Bohröl dar.

Beispiel 4:

150 kg eines Gemisches aus Dieselöl und Spaltdieselöl-Aldehyden von der gleichen Zusammensetzung, wie im Beispiel 3 genannt, wurden unter Zusatz von 2,5 kg gebranntem Staubbkalk durch Behandeln mit Luft oxydiert. Hierbei wurde durch Kühlung die Temperatur auf ca. 40° gehalten. Nach Beendigung der Reaktion war die CO-Zahl von 21 auf etwa 1 bis 2 gesunken, während die N-Zahl von 0 auf 35 anstieg.

Das Reaktionsprodukt wurde mit 400 kg Aceton verdünnt. Die ausgefallene Kalkseife wurde abfiltriert und ergab 27 kg trockene Kalkseife. Durch Zerlegen derselben mit Säure wurden Fettsäuren mit einer NS von 243 erhalten. Bei einer mittleren OZ von C_{14} entspricht dies einem Reinheitsgrad von rund 99%.