

Verfahren zur Oxydation von synthetischen Paraffinen

(Text für Auslandsanmeldungen)

- 1.) R 108 930 IVd/12o vom 9.12.1940 (R 546)
- 2.) R 110 978 IVd/12o vom 8. 9.1941 (R 587)

Roßparaffin, wie es bei der Erdöl-Verarbeitung oder der Braunkohlenteer-Destillation anfällt, lässt sich mit Hilfe von nitrosen Gasen verhältnismäßig leicht in sauerstoffhaltige Verbindungen überführen, die weitgehend aus Fettsäuren bestehen. Man hat hierzu beispielsweise Gasgemische benutzt, die 90 % NO<sub>2</sub> und 10 % NO enthalten, wobei die Behandlungstemperatur zwischen etwa 90 - 100°C lag. Derartige Oxydationen lassen sich jedoch auch mit Gasen durchführen, die erheblich weniger NO<sub>2</sub> enthalten, z.B. mit Ammoniak-Verbrennungsgasen, die etwa 10-12 Vol. % NO<sub>2</sub> aufweisen. In diesen Fällen muß man mit höheren Temperaturen, z.B. bei 140°C, arbeiten. Die entstehenden Endprodukte enthalten jedoch stets große Mengen von unerwünschten Nebenbestandteilen, wie z.B. Oxy-säuren und Nitroverbindungen. Bei vollständiger Oxydation treten auch Dicarbonsäuren in Erscheinung.

Eine Oxydation mit nitrosen Gasen lässt sich auch bei synthetischen Paraffinen durchführen, die auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstehen. Ähnlich wie bei natürlichen Paraffinen tritt auch hier eine unerwünscht hohe Esterbildung und eine nicht unerhebliche Nitrierung auf. Oxydiert man beispielsweise ein über 450°C siedendes Hartparaffin, das einen Stockpunkt von 95°C besaß, mit einem etwa 22 Vol.% NO<sub>2</sub> enthaltenden Gas 6 Stunden lang bei 115°C, so entsteht eine rosa gefärbte Masse, die auch nach intensivem Auswaschen mit heißem Wasser den ihr anhaftenden Geruch nach nitrosen Gasen nicht verliert. Die Neutralisationszahl beläuft sich auf NZ = 9,8 und die Verseifungszahl auf VZ = 45,5, woraus der hohe Gehalt an gleichzeitig entstandenen Estern deutlich ersichtlich ist.

Änderungen in der Reaktionstemperatur und in der Stickoxyd-Konzentration gestalten den Reaktionsverlauf nicht wesentlich anders. Eine hohe Esterbildung und eine verhältnismäßig starke Nitrierung ist stets unvermeidlich. Bei einer nur mit

nitrosen Gasen durchgeführten Paraffinoxydation muss man daher zur Gewinnung der reinen Fettsäuren in jedem Fall noch umständliche Aufarbeitungsoperationen anwenden.

Es wurde gefunden, dass diese Nachteile nicht auftreten, wenn die Oxydation mit Hilfe von nitrosen Gasen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ( $d_{20} = 1,84$ ) oder von Nitrosylschwefelsäure vorgenommen wird. Hierdurch lässt sich die Ausbeute wesentlich erhöhen und die Esterbildung weitgehend zurückdrängen. Man erzielt infolgedessen erheblich wertvollere Endprodukte, welche zur Abtrennung von unerwünschten Nebenbestandteilen, wie z.B. von Estern, Oxy säuren und dergleichen, keine Aufarbeitung erfordern. Die Bildung von stickstoffhaltigen Verbindungen wird bei Zusatz von Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure fast völlig vermieden. Verwendet man anstelle von Schwefelsäure eine Nitrosylschwefelsäure entsprechender Konzentration, wie sie durch Einleitung von nitrosen Gasen in Schwefelsäure leicht gewonnen werden kann, so ergeben sich besonders hell gefärbte Reaktionsprodukte. Auch eine zeitweise Schwärzung der Reaktionsmasse, wie sie bei der Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure zuweilen auftritt, unterbleibt völlig.

Nach Beendigung der Reaktion enthalten die zur Verwendung kommenden  $\text{NO}_2$ -haltigen Gase entsprechende Mengen von Stickoxyd (NO). Sie werden mit reinem Sauerstoff oxydiert und in den Kreislauf des Verfahrens zurückgeführt. Unter katalytischer Vermittlung von Stickoxyden wird die Paraffinoxydation auf diese Weise mit Sauerstoff durchgeführt.

Ausser in der Unterdrückung der Ester- und Oxy säuren-Bildung bzw. der fortfallenden Nitrierung bestehen die Vorteile der gleichzeitigen Anwendung von Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure darin, dass die Oxydationsausbeute erheblich höher liegt und die nicht angegriffenen Paraffine, d.h. das Unverseifbare leicht abgetrennt werden kann. Durch wiederholte Oxydation kann man praktisch fast nur aus Fettsäuren bestehende Massen gewinnen.

ausserdem  
Es wurde ~~man~~ gefunden, dass man die Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure und Stickoxyde und Sauerstoff enthaltenden Gasen auch auf niedriger molekularer Kohlenwasserstoffe bis zur Molekülgröße von etwa  $\text{C}_{10}$  aus-dehnen kann, wenn vor derselben Zusätzen Superoxyden anorganischer bzw. organischer Natur oder von Metallalkyl-

bzw. Metallaryl-Verbindungen gemacht werden. Bei höher molekularen Paraffinen bewirken derartige Zusätze eine wesentliche Erhöhung sowohl des Oxydationsgrades, als auch der Oxydationsausbeute, ohne dass unerwünschte Nebenprodukte in wesentlicher Menge entstehen. Bei niedrig molekularen Kohlenwasserstoffen ist die Ausbeutesteigerung besonders bemerkenswert.

Die erwähnten Superoxyde bzw. Metallverbindungen können vor Beginn der Reaktion in das geschmolzene Reaktionsprodukt einge-  
rührt werden, wobei man zweckmäßig auf eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung achtet. Darauf wird in die Masse ein Gemisch von Stickoxyden und Luft oder Sauerstoff eingeleitet, während gleichzeitig konzentrierte Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure tropfenweise zufließt. Die sauerstoffübertragenden Stoffe können aber auch der geschmolzenen Mischung von Nitrosylschwefelsäure und Paraffin oder auch der zur Anwendung kommenden Schwefelsäure zugesetzt werden.

Als anorganische Peroxyde sind beispielsweise Selendi-  
oxyde, Bleisuperoxyd, Bariumsuperoxyd, Antimonsuperoxyd und ähnliche Metallsauerstoffverbindungen geeignet. Von organischen Superoxyden ist Benzoylsuperoxyd besonders wirksam.

Anstelle von fertigen Metallsuperoxyden sind auch gewisse Metallverbindungen verwendbar, die bei der Durchleitung von sauerstoffhaltigen Gasen Superoxyde oder ähnlich wirkende Metallsauerstoffverbindungen liefern. Von derartigen Verbindungen ist beispielsweise Bleitetraäthyl besonders gut geeignet. An seiner Stelle können auch andere Schwermetall-Alkyl- oder Aryl-Verbindungen Verwendung finden, soweit die entsprechenden Metalle leicht Superoxyde bilden.

Bei Anwesenheit von Superoxyden oder Metallsuperoxyde bildenden organischen Metallverbindungen kann man auch bei der Oxydation der niedrig molekularen Paraffine schon in einem Arbeitsgang weit mehr als 50% des Rohmaterials in Fettsäure überführen. Die Verluste durch Kohlensäurebildung sind sehr gering. Der nicht oxydierte Kohlenwasserstoffanteil lässt sich durch Extraktion oder Destillation leicht aus dem Reaktionsgemisch abtrennen. Er kann unbedenklich in den Verfahrenskreislauf zurückkehren, sodass die zur Verarbeitung kommenden paraffinischen Kohlenwasserstoffe

praktisch restlos oxydierbar sind.

Zur Oxydation sind nur rein-paraffinische Kohlenwasserstoffe geeignet. Enthält das Rohmaterial grössere Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, so muß gegebenenfalls eine Hydrierung vorgeschaltet werden.

Ein besonderer Vorteil der neuen Arbeitsweise besteht darin, dass die Sauerstoffübertragenden Superoxyde oder Metallverbindungen nur in geringer Menge zugesetzt werden brauchen, da sie unter Peroxyd-Rückbildung zur fortlaufenden Sauerstofflagerung geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, dass man durch Verwendung von Metallsuperoxyden, insbesondere mit Hilfe von Selendioxyd organische Verbindungen, vor allem Olefine oxydieren kann. Hierbei müssen stets verhältnismässig grosse Mengen dieser Superoxyde zugesetzt werden, da die Oxydation nur durch den Sauerstoff des Superoxydes bewirkt wurde. Aus dieser Arbeitsweise liess sich nicht die Erkenntnis gewinnen, dass derartige Superoxyde bei der Paraffin-Oxydation als unmittelbare Sauerstoff-Überträger wirken, sodass man bereits mit geringen Mengen dieser Stoffe erfolgreich arbeiten kann. Ausserdem ist es bekannt, dass bei der Luftoxydation von Kohlenwasserstoffen Bleitetraäthyl hemmend wirkt, während es bei der Oxydation mit nitroselhaltigen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure beschleunigende Eigenschaften aufweist.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele möge das Verfahren genauer erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

Es wurden 400 g Hartparaffin, dessen Stockpunkt bei 95°C lag, in 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure (1,84) eingetragen und die Mischung auf 115°C erhitzt. Unter lebhaftem Rühren wurden sodann 6 Stunden lang stündlich 60 ltr. nitrose Gase eingeleitet, die 22 Vol.-% NO<sub>2</sub> enthielten. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Masse mit heissem Wasser ausgewaschen. Es verblieb ein gelblich weiss gefärbtes Produkt, das einen nur ganz schwachen Nitrosengeruch aufwies. Der Stockpunkt des erhaltenen Reaktionsproduktes lag bei 90°C, seine Neutralisationszahl wurde zu 27,8 und seine Verseifungszahl zu 31,6 festgestellt. Die Oxydation ging erheblich weiter als ohne Zusatz von Schwefelsäure und liess durch die annähernde

Gleichheit von Neutralisationszahl und Säurezahl erkennen, dass keine Ester entstanden waren.

Ausführungsbeispiel 2:

Mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84), die 16 g  $\text{NO}_2$  aufgenommen hatten, wurden 400 g Hartparaffin, dessen Stockpunkt bei  $95^\circ\text{C}$  lag, bei  $115^\circ\text{C}$  unter Einleitung von stündlich 60 Ltr. 22%  $\text{NO}_2$  enthaltender Gase 6 Stunden lang gerührt. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser verblieben 384 g einer schwach gelb gefärbten Masse, die keinen Nitroseruch mehr aufwies. Der Stockpunkt des Endproduktes lag bei  $87^\circ\text{C}$ , während sich seine Neutralisationszahl auf 52 und seine Verseifungszahl auf 68,5 belief.

Erhöhte man den Nitrosergehalt auf 29 g  $\text{NO}_2$  pro 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure, so erhielt man bei sonst gleicher Arbeitsweise ein Endprodukt, dessen Neutralisationszahl bei  $\text{NZ} = 57$  und dessen Verseifungszahl bei  $\text{VZ} = 74$  lag. Das bei der Oxydation anfallende Endgas enthielt fast ausschließlich nur  $\text{NO}$  und konnte nach entsprechender Oxydation unmittelbar in den Verfahrenskreislauf zurückkehren.

Wurden von den auf diese Weise gewonnenen Oxydationsprodukten 400 g unter den gleichen Arbeitsbedingungen zum zweiten Mal oxydiert, so erhielt man 375 g eines fast weissen geruchfreien Produktes, das keine unverseifbaren Bestandteile mehr enthielt und einen Stockpunkt von  $82^\circ\text{C}$  aufwies. Die Neutralisationszahl belief sich auf  $\text{NZ} = 94,8$ , während die Verseifungszahl zu  $\text{VZ} = 111$  festgestellt wurde.

Ausführungsbeispiel 3:

Bei  $135^\circ\text{C}$  wurden 400 g Tafelparaffin, dessen Stockpunkt sich auf  $50^\circ\text{C}$  belief, unter Zusatz von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84), die insgesamt 29 g  $\text{NO}_2$  aufgenommen hatte, gerührt und 6 Stunden lang mit stündlich 60 Liter <sup>eines</sup> nitrosen Gases oxydiert, dessen  $\text{NO}_2$ -Gehalt sich auf 22 % belief. Nach dem Auswaschen des Reaktionsproduktes erhielt man 373g einer schwach gelb gefärbten, fast geruchsfreien festen Masse, deren Stockpunkt bei  $48^\circ\text{C}$  lag, während die Neutralisationszahl sich auf  $\text{NZ} = 50,3$  und die Verseifungszahl auf  $\text{VZ} = 57,8$  belief. Trennte man aus diesem Produkt mit Hilfe von Natronlauge das Unverseifbare ab, so erhielt man schließlich 198 g Fettsäuren mit einer Neutralisationszahl  $\text{VZ} = 98,9$  und einer Versei-

fungszahl VZ = 99,3, während der Stockpunkt bei 49°C lag. Diese Masse eignete sich in hervorragender Weise als Emulgator. Die abgetrennten unverseifbaren Anteile lassen sich durch eine neue Behandlung mit Schwefelsäure und nitrosen Gasen ebenfalls noch oxydieren.

#### Ausführungsbeispiel 4:

Eine Mischung von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84) und 400 g Hartparaffin mit einem oberhalb von 450°C liegenden Siedepunkt wurde bei 115° stündlich mit 120 Liter nitroschaltigen Gasen behandelt, deren NO<sub>2</sub>-Gehalt sich auf 11% belief. Nach 6 Stunden Behandlungszeit erhielt man trotz gegenüber dem Ausführungsbeispiel 3 um 50 % vermindelter NO<sub>2</sub>-Konzentration mit gleicher Ausbeute eine schwach gelb gefärbte Masse, die keinen Nitrosegeruch mehr aufwies und deren Neutralisationszahl zu NZ = 55 bzw. Verseifungszahl zu VZ = 68,7 festgestellt wurde.

#### Ausführungsbeispiel 5:

Als Ausgangsmaterial diente eine hydrierte Dieselölfraktion der katalytischen Hochdruckkohlehydrierung, deren Siedegrenzen zwischen 279 - 293°C lagen (-50 % = 287°C). Sie bestand im wesentlichen aus C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffen. Von diesem Kohlenwasserstoffgemisch wurden 400 g mit 100 ccm Nitrosylschwefelsäure, die 10 % NO enthielt und ein spezifisches Gewicht von 1,89 aufwies, und mit 2 g Selenigsäureanhydrid (SeO<sub>2</sub>) vermischt. Danach leitete man durch die auf 119 - 121°C erhitzte Masse unter gutem Rühren 8 Stunden lang stündlich 30 Liter Stickoxyd (NO) in Mischung mit 45 Liter Sauerstoff. Es trat eine glatte und gleichmäßige Reaktion auf, wobei sich insgesamt 378 g eines Oxydationsproduktes ergaben (94,5 % Ausbeute), dessen Neutralisationszahl zu 134 und dessen Verseifungszahl zu 164 festgestellt wurde.

Verarbeitet man das gleiche Ausgangsmaterial unter denselben Reaktionsbedingungen ohne Zusatz von Selendioxyd, so erhielt man bei 83,7% Ausbeute nur 335 g Endprodukt mit einer Neutralisationszahl von 84,2 und einer Verseifungszahl von 107,0.

#### Ausführungsbeispiel 6:

Als Ausgangsmaterial wurde eine zwischen 306 - 333°C siedende Dieselölfraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung verwendet, die vorher hydriert war und im wesentlichen aus paraf-

finischen  $C_{18}$ -Kohlenwasserstoffen bestand. Von dieser Fraktion wurden 400 g mit 100 ccm Nitrosylschwefelsäure (10%  $NO$ ; sp. Gew. 1,89) und 20 g Bleisuperoxyd vermischt. Darauf leitete man 8 Stunden lang stündlich ein Gemisch von 30 Liter Stickoxyd ( $NO$ ) und 45 Liter Sauerstoff ein, wobei die Reaktionsmasse auf 119 bis 121 $^{\circ}C$  gehalten wurde. Es ergaben sich 376 g Endprodukt (94,1% Ausbeute), dessen Neutralisationszahl sich auf 111,3 belief, während die Verseifungszahl bei 122,7 lag.

Ohne Zusatz von Bleisuperoxyd erhielt man unter gleichen Reaktionsbedingungen nur 364 g Endprodukt (91% Ausbeute) mit einer Neutralisationszahl von 79,5 und einer Verseifungszahl von 100,2.

Durch Zusatz von Metallsuperoxyd wird also, wie man leicht erkennt, die Ausbeute in erheblicher Weise erhöht. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Selendioxyd. Neben einer mehr als 10 %igen Ausbeutesteigerung erzielt man hier Neutralisationszahlen, die gegenüber metallsuperoxydfreier Nitrosylschwefelsäure etwa 60 - 70 % höher liegen.

Ein besonderer Vorteil des vorstehend beschriebenen Oxydationsverfahrens besteht darin, dass man ohne größere Substanzverluste bereits in einem Arbeitsgang hohe Oxydationsausbeuten erhält. Die entstehenden Produkte sind weitgehend frei von Aldehyden und Oxysäuren. Die Esterbildung bleibt innerhalb sehr geringer Grenzen, wie die festgestellten Neutralisations- und Verseifungszahlen ohne weiteres zeigen.

Die erfindungsgemäß beschriebene Arbeitsweise soll vornehmlich zur Oxydation von Paraffinen mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen verwendet werden.

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Oxydation von synthetischen Paraffinen, mit mehr als etwa 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere von hochschmelzenden Hartparaffinen der Kohlenoxydhydrierung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass derartige Paraffine in Gegenwart von Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure mit nitrosen Gasen behandelt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die nitrosen Gase im Kreislauf geführt und

nach Beendigung der Oxydationsperiode mit möglichst reinem Sauerstoff fortlaufend wieder aufoxydiert werden.

3.) Verfahren zur Oxydation paraffinischer Kohlenwasserstoffe beliebiger Herkunft, beispielsweise von Erdölparaffin, Braunkohlenparaffin oder sythetischem Paraffin, deren Molekülgröße oberhalb  $C_{10}$  liegt, mit Hilfe von Nitrosylschwefelsäure und stickoxydhaltigen Gasen nach Anspruch 1 bis 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass vor der Oxydation leicht sauerstoffabgebende Superoxyde oder solche Verbindungen zugesetzt werden, die in leicht sauerstoffabgebende Superoxyde übergehen können.

4.) Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass als sauerstoffabspaltende Verbindungen Metallsuperoxyde, insbesondere Selendioxyd, Bleisuperoxyd, Antimon-superoxyd oder Bariumsuperoxyd Verwendung finden.

5.) Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass organische Superoxyde, insbesondere Benzoyl-superoxyd, Verwendung finden.

6.) Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass als sauerstoffübertragende Verbindungen Metallalkyl- oder Aryl-Verbindungen Verwendung finden, die leicht in Metallsuperoxyde übergeführt werden können, insbesondere Bleitetraäthyl oder ähnliche Metall-Kohlenwasserstoffverbindungen.

7.) Verfahren nach Anspruch 3 - 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass dem zur Verarbeitung kommenden Ausgangsmaterial das nach der Oxydation und Fettsäureabtrennung verbleibende Unverseifbare entsprechend dem jeweiligen Anfall zugesetzt wird.