

Pat.-Abt. Ham/Am
R. 587

Verfahren zur Oxydation paraffinischer Kohlenwasserstoffe

Es ist bereits vorgeschlagen worden, paraffinische Kohlenwasserstoffe beliebiger Herkunft unter Zusatz von Nitrosylschwefelsäure mit Gasen zu oxydieren, die Stickoxyde und Sauerstoff enthalten. Gegenüber der an sich bekannten Kohlenwasserstoff-Oxydation mit Stickoxyd- oder Sauerstoff-haltigen Gasen hat diese Arbeitsweise den Vorteil, dass fast keine störenden Nebenreaktionen auftreten. Auf diese Weise wird die Bildung von Oxysäuren, Ketosäuren, Dicarbonsäuren usw., d.h. aller jener Säuren sehr stark zurückgedrängt, die in Petroläther unlöslich sind. Auch eine unerwünschte Esterbildung wird weitgehend vermieden. Der Stickstoffgehalt der anfallenden rohen Oxydationsprodukte ist ebenfalls geringer, als bei den bisher mit Stickoxyden arbeitenden Verfahren. Ein Nachteil der mit Nitrosylschwefelsäure und stickoxydhaltigen Gasen arbeitenden Kohlenwasserstoff-Oxydation besteht darin, dass auf diesem Wege gute bis erträgliche Ausbeuten nur bei Verarbeitung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen erreicht werden können, die eine Molekülgröße von mehr als 16 C-Atomen aufweisen. Niedriger siedende Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische ergeben derart geringe Ausbeuten, dass sie auf diese Weise nicht mehr wirtschaftlich oxydiert werden können.

Es wurde nun gefunden, dass man die Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure und Stickoxyde- und Sauerstoff enthaltenden Gasen auch auf niedriger molekulare Kohlenwasserstoffe bis zur Molekülgröße von etwa C₁₀ ausdehnen kann, wenn vor derselben Zusätze an 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 eingerührt werden, wobei man zweckmässig auf eine möglichst feine und gleichmässige Verteilung achtet. Darauf wird in die Masse ein Gemisch aus 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 Selen-dioxyd, 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 Metallsuperoxyd 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 Kohlenwasserstoff-Anteil 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

Ausführungsbeispiel 1:

In einen stehenden Behälter wurden 40 kg einer Rohseife eingesetzt, die man aus neutralölfreien synthetischen Fettsäuren der Molekülgrösse C_{12} - C_{17} herstellte. Sie war vorher sorgfältig getrocknet worden und enthielt Wasser nur noch spurenweise. Die zu ihrer Herstellung verwendete rohe Fettsäure wies bei einer mittleren C-Zahl von 13,5 eine Neutralisationszahl von 253 und eine OH-Zahl von 3 auf. Die Seifenmasse wurde bei gewöhnlicher Temperatur (15 - 30°C) mit 150 Liter Aceton überschichtet, das 1 % Pyridin enthielt. Der pH-Wert dieses Gemisches belief sich auf annähernd 5,5.

Das Extraktionsmittel blieb 24 Stunden mit der Seifenmasse in Berührung, ohne dass eine besondere Durchmischung vorgenommen wurde. Nach dieser Zeit zog man das Lösungsmittel von der Masse ab. Der feste Rückstand wurde abgepresst und mit Luft ausgeblasen. Bei 70 - 90°C liess sich auch das vorhandene Pyridin restlos entfernen. Danach wurde die Seife auf den vorgeschriebenen Feuchtigkeitsgehalt gebracht und in der üblichen Weise fertiggestellt.

Bei der Extraktion erhielt man 96,4 % der Seife zurück. Das Extraktionsgut wies eine Neutralisationszahl von 256 und eine Hydroxylzahl von 0 auf. Ungefähr 3 % des Einsatzes gingen als Extrakt verloren (1200 g). Der Extrakt wies eine gesamte Säurezahl von 238, eine freie Säurezahl von 32 und eine gebundene Säurezahl von 206 auf. Er enthielt 12 % freie Fettsäure, 5 % Alkohole und 83 % Seife.

Ausführungsbeispiel 2:

In einem stehenden Behälter wurden 40 kg Seife, die durch Neutralisation synthetischer Fettsäuren hergestellt war, mit 150 Liter Aceton überschichtet, dem man 1 % Pyridin zugesetzt hatte. Die Seife enthielt nur Spuren von Wasser. Ihre Fettsäuren wiesen eine durchschnittliche Molekülgrösse von 13,3 C-Atomen auf und enthielten noch geringe Mengen von Neutralöl. Das Lösungsmittelgemisch wurde mit Hilfe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 9,1 eingestellt.

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 2:

Als Ausgangsmaterial wurde eine zwischen 306 - 333°C siedende Dieselölfraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung verwendet, die vorher hydriert war und im wesentlichen aus paraffinischen C₁₈-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 - 121°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.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Oxydation paraffinischer Kohlenwasserstoffe beliebiger Herkunft, beispielsweise von Erdölparaffin, Braunkohlenparaffin oder synthetischem Paraffin, deren

Molekülgrösse oberhalb C_{10} liegt, mit Hilfe von Nitrosylschwefelsäure und stickoxydhaltigen Gasen, da durch gekannt wird, dass vor der Oxydation leicht sauerstoffabgebende Superoxyde oder solche Verbindungen zugesetzt werden, die in leicht sauerstoffabgebende Superoxyde übergehen können.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, da durch gekannt wird, dass als sauerstoffabspaltende Verbindungen Metallsuperoxyde, insbesondere Selendioxyd, Bleisuperoxyd, Antimonsuperoxyd oder Bariumsuperoxyd Verwendung finden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1, da durch gekannt wird, dass organische Superoxyde, insbesondere Benzoylsuperoxyd, Verwendung finden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1, da durch gekannt wird, dass als sauerstoffübertragende Verbindungen Metallalkyl- oder Aryl-Verbindungen Verwendung finden, die leicht in Metallsuperoxyde übergeführt werden können, insbesondere Bleitetraäthyl oder ähnliche Metall-Kohlenwasserstoffverbindungen.

5.) Verfahren nach Anspruch 1-4, da durch gekannt wird, dass dem zur Verarbeitung kommenden Ausgangsmaterial, das nach der Oxydation und Fettsäureabtrennung verbleibende Unverseifbare entsprechend dem jeweiligen Anfall zugesetzt wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT