

Pat.-Abt. Ham/Am
R 630

E I C
E III C

Verfahren zur Herstellung wertvoller Monocarbonsäuren durch Oxydation hochsiedender Paraffinkohlenwasserstoffe

Die Oxydation hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe, die beispielsweise aus Erdölen, Braunkohlen-Schmelgasen oder durch katalytische Hydrierung von kohlenstoffhaltigen festen, flüssigen oder gasförmigen Ausgangsstoffen synthetisch als Paraffin- oder Paraffingatsch gewonnen wurden, ist seit langem bekannt. Sie erfolgt durch unmittelbare Luftoxydation mit und ohne Verwendung von Katalysatoren oder mit Hilfe sauerstoffabgebender Metallsalze, wie z.B. unter Verwendung von Bichromaten, die meist in schwefelsaurer Lösung angewendet werden. Auch mit oxydierenden Gasen, wie z.B. mit stickoxydhaltigen Gasgemischen können Paraffinoxydationen ausgeführt werden.

Bei allen diesen Verfahren macht sich der Übelstand bemerkbar, dass die gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe nur in unregelmässiger Weise vom Sauerstoff angegriffen werden. Die Paraffinoxydation liefert daher auch keine einheitlichen Produkte, sondern nur ein unübersichtliches Gemisch der verschiedenartigsten Sauerstoffverbindungen, wie z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Acetale, Oxysäuren, Carbonsäuren usw..

Zur Erleichterung der Oxydation hat man bereits vorgeschlagen, die Paraffingemische vorher mit Chlor zu behandeln, um das Chlor anschliessend daran in Form von Chlorwasserstoff wieder abzuspalten. Auf diese Weise entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe. An den Stellen, wo sich deren Doppelbindungen befinden, tritt der Sauerstoff bei einer nachgeschalteten Oxydation in das Molekül ein. Bei der bisher üblichen Oxydation mit vorgeschalteter Dehydrierung über Halogen-Anlagerungsverbindungen ergeben sich vorwiegend nur am Ende der Kohlenstoffkette olefinische Doppelbindungen. Aus diesem Grunde entstehen bei der Sauerstoff-Einwirkung verhältnismässig viel niedrigmolekulare Säuren, da an der Stelle der Doppelbindung die Spaltung des Moleküls und Oxydation der beiden Spaltstücke eintritt. Niedrig molekulare Säuren sind jedoch meist unerwünscht, weil

sie die Ausbeute an wertvollen und beispielsweise zur Seifenherstellung geeigneten Oxydationsprodukten entsprechend vermindern.

Es wurde gefunden, dass man bei der Paraffin-Oxydation wertvolle hochmolekulare Carbonsäuren in guter Ausbeute erhält, wenn man die vorherige Dehydrierung auf dem Wege der Chlor- oder Brom-Anlagerung und -Abspaltung in Gegenwart von Katalysatoren vornimmt, die gleichzeitig eine Verschiebung der entstehenden Doppelbindung verursachen. Als Katalysatoren sind in dieser Hinsicht besonders gut natürliche oder künstliche Aluminium- und Magnesiumsilikate, wie z.B. aktivierte Bleicherden oder Zeolithe (Permutite) geeignet. Auch Borate, Phosphate, Kieselgel und ähnliche Stoffe können als Kontaksubstanz Verwendung finden. Wenn basische Verbindungen auch meist weniger wirksam sind als solche saurer Art, so lassen sich jedoch beispielsweise mit aktiviertem Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd recht beträchtliche Erfolge erzielen.

Auf die erwähnten Kontakte können zusätzlich noch Promotoren aufgebracht werden, die beispielsweise durch Fällung oder Zersetzung von Metallsalzen hergestellt wurden. Besonders geeignet sind in dieser Hinsicht Metallverbindungen der 3. bis 8. Reihe des periodischen Systemes.

Beim Vorhandensein von Doppelbindungen, die durch Isomerisierungsvorgänge weitgehend nach der Mitte des Moleküls hin verschoben sind, entstehen nur geringe Mengen von niedrigmolekularen Carbonsäuren. Durch die fast gleiche Kettenlänge beider Molekül-Spaltstücke ergeben sich in erheblich gesteigerter Ausbeute fast nur hochmolekulare Säuren.

Die erfindungsgemäss der Paraffinoxydation vorgeschaltete isomerisierende Dehydrierung kann bei atmosphärischem oder unteratmosphärischem Druck vorgenommen werden. Besonders günstig ist das Arbeiten bei Unterdruck. Hierbei ist es häufig vorteilhaft, wenn dem Reaktionsgemisch Luft, Stickoxyde oder andere sauerstoffabgebende Gase zugemischt werden.

Die erforderlichen Reaktionstemperaturen richten sich

nach den jeweils zur Verarbeitung kommenden Paraffingemischen. Niedrig molekulare Kohlenwasserstoffe lassen sich schwerer dehydrieren als hochmolekulare Kohlenwasserstoffgemische. Im allgemeinen sind bei der erfindungsgemässen Dehydrierung zwischen 250 - 600° liegende Temperaturen zu verwenden. Hierbei arbeitet man zweckmässig nicht sofort auf eine vollständige Olefinisierung des Paraffins hin, sondern strebt beim ersten Arbeitsgang zunächst nur eine 40 - 50 %ige Olefinbildung an. Durch Arbeiten im Kreislauf mit den von entstandenen Olefinkohlenwasserstoffen befreiten Reaktionsprodukten kann sodann eine besonders günstige Ausbeute an dehydrierten Produkten erreicht werden.

Die Oxydation der erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffgemische lässt sich beliebig und in bekannter Weise durchführen. Zweckmässig kommen Sauerstoff oder sauerstoffhaltige bzw. sauerstoffabgebende Gase zur Anwendung, wie z.B. Luft, Stickoxyde oder Salpetersäure. Hierbei arbeitet man möglichst in Gegenwart von Oxydationsbeschleunigern, wie z.B. unter Verwendung von Chromsäure, Metallvanadaten oder -permanganaten. Die Oxydation ist sowohl in flüssiger, als auch in gasförmiger Phase möglich. Beim Arbeiten in der Gasphase kann atmosphärischer oder unteratmosphärischer Druck Anwendung finden.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn man nach Beendigung der Dehydrierung das Reaktionsgemisch nur soweit abkühlt, dass die hochsiedenden Kohlenwasserstoffverbindungen bis herab zur Molekülgrösse C₇ verflüssigt werden. Hierzu ist eine Abkühlung auf etwa 100°C erforderlich. Die bei dieser Temperatur gasförmigen Bestandteile bestehen im wesentlichen aus Halogenwasserstoff und niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen. Sie lassen sich auf diese Weise von den höhermolekularen Bestandteilen abtrennen, wobei die letzteren ohne weitere Temperaturänderung zur Oxydation gebracht werden können. Zur Isolierung der hierbei erhaltenen Carbonsäuren benutzt man technisch an sich bekannte Arbeitsweisen, welche im wesentlichen darin bestehen, dass die Säuren mit Hilfe von Alkali in Form ihrer Alkaliseifen vom Unverseifbaren abgetrennt und darauf aus den Seifen durch Behandlung mit Mineralsäuren die erhaltenen Carbonsäuren

wieder in Freiheit gesetzt werden.

Weitere Einzelheiten sind dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel zu entnehmen.

Ausführungsbeispiel:

Ein bei annähernd 45°C schmelzendes Weichparaffin, dessen Jodzahl sich auf 0 belief, und das ein mittleres Molekulargewicht von etwa 300 aufwies, wurde durch ausreichende Temperaturerhöhung verflüssigt und mit etwas mehr als der Hälfte der für einen vollständigen Umsatz zu Olefinen notwendigen Menge Brom vermischt. Diese Mischung wurde auf etwa 400°C erhitzt und bei einem absoluten Druck von 20 mm Hg in einer Menge von stündlich 40 ccm Flüssigprodukt über 30 ccm eines Kontaktes geleitet, der aus mit Salpetersäure extrahiertem Bimsstein bestand. Dieser Bimsstein war vorher mit etwa 1 % Kobaltoxyd getränkt worden.

Bei der Umsetzung entstand unter nur geringer Aufspaltung, d.h. bei praktisch gleichbleibendem Stockpunkt, ein Endprodukt, das annähernd 40 - 45 % Olefine enthielt.

Von diesem ungesättigten Kohlenwasserstoffgemisch wurden 100 g mit 125 ccm einer 55 %igen Salpetersäure ($D_{20} = 1,35$) annähernd 5 Stunden lang bei ca. 125°C oxydiert, wobei zur Beschleunigung der Reaktion 1 g Ammoniumvanadat zugegeben wurde. Das Unverseifbare, das von der Salpetersäure nicht angegriffen wurde, trennte man durch Extraktion der Fettsäuren mit Hilfe von Alkali ab. Die alkalische Phase wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aus dem erhaltenen Fettsäuregemisch erhielt man durch Vakuumdestillation bei einem absoluten Druck von 10 mm Hg folgende Fraktionen

bis 130°C	20 %	(im wesentlichen C_8 -Säuren)
130 - 150°C	8 %	(75 % C_9 -Säuren)
150 - 165°C	11 %	(63 % C_{10} -Säuren)
165 - 180°C	21 %	(65 % C_{11} u. C_{12} -Säuren)

Aus dem verbleibenden Destillationsrückstand konnten noch annähernd 10 % Carbonsäuren mit einer oberhalb von C_{12} liegenden Molekülgröße isoliert werden. Die mit Schwefelsäure

angesäuerte wässrige Phase lieferte bei der Extraktion mit Äther noch geringe Mengen von Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung wertvoller Monocarbonsäuren durch Oxydation hochsiedender Paraffinkohlenwasserstoffe, die vorher durch Anlagerung von Halogenen, insbesondere von Brom und/oder Chlor und nachfolgende Halogenabspaltung dehydriert wurden, dadurch gekennzeichnet, dass die unter Halogenverwendung durchgeführte Dehydrierung bei Temperaturen von 250 - 300°C vornehmlich bei atmosphärischem oder unteratmosphärischem Druck mit Kontakten durchgeführt wird, die eine Verschiebung der entstehenden Doppelbindungen veranlassen, worauf die Oxydation in an sich bekannter Weise durch Sauerstoff- oder sauerstoffhaltige Gase bzw. sauerstoffabgebende Gase oder sauerstoffabgebende Metallsalze gegebenenfalls in Gegenwart von Oxydationsbeschleunigern durchgeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Halogen-Anlagerung und -Abspaltung als Kontakte künstliche oder natürliche Aluminium- oder Magnesiumsilikate, vornehmlich Bleicherden in aktiviertem Zustande oder Borate bzw. Phosphate Verwendung finden, die gegebenenfalls mit Metallverbindungen der 3. bis 8. Reihe des periodischen Systems aktiviert sind.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar im Anschluss an die Dehydrierung durch Abkühlung auf etwa 100°C Halogenwasserstoffe und die entstandenen Spaltprodukte bis einschliesslich herab zur Molekülgrösse C₇ von den höhersiedenden Anteilen durch Kondensation abgetrennt werden, worauf ohne weitere Temperaturänderung die Oxydation der erhaltenen olefinischen Kohlenwasserstoffgemische erfolgt.