

Pat.-Abt. Han/Am
Z 550Verfahren zur Überführung höherer Alkohole
Alkoholgemische in fettsaure Alkalisalze

Es ist bekannt, höhere Alkohole mit Hilfe von Alkali-hydroxyden bei Temperaturen von beispielsweise 300°C unter Wasserstoff-Entwicklung in fettsaure Salze überzuführen (Alkalischnmelze). Die Reaktion verläuft jedoch ziemlich langsam und führt leicht zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte.

Es wurde gefunden, dass die bisher nur langsam und nicht einheitlich verlaufende Alkalischnmelze stark beschleunigt und eindeutig auf die Fettsäure-Bildung ausgerichtet werden kann, wenn sie in Gegenwart von Katalysatoren vorgenommen wird, die auf Wasserstoff aktivierend einwirken, d.h. unter Zusatz sogenannter Hydrierkontakte. Als Kontaktaubstanzen kommen vornehmlich die Metalle der Eisengruppe in Frage, insbesondere Nickel und Kobalt. Aber auch Edelmetalle, wie Platin, Palladium oder Silber, sowie Kupfer, Mangan, Chrom, Kolybdän und Vanadin sind geeignet. Die zur Anwendung kommenden Kontaktmetalle werden vorher in der üblichen Weise in einen für katalytische Zwecke geeigneten Zustand übergeführt. Man kann sie beispielsweise auf geeignete Träger, wie z.B. Kieselsäure, aufbringen oder mit aktivierenden Zusätzen, wie z.B. schwer reduzierbaren Oxyden der Erdalkalien, der seltenen Erden und der Chromgruppe, versehen.

Die Durchführung der erfindungsgemässen, katalytisch beeinflussten Alkalischnmelze erfolgt bei Temperaturen von etwa $200 - 400^{\circ}\text{C}$. Soweit es die Siedelage und die Flüchtigkeit der eingesetzten Produkte erfordert, muss in geschlossenen Gefässen und unter ausreichend erhöhtem Druck gearbeitet werden.

Während der Umsetzung ist ein Überschuss von Alkali-hydroxyd erforderlich, da die Alkohole andernfalls teilweise in unerwünschte Nebenprodukte übergehen. Es braucht jedoch nur mit einem geringen Alkaliüberschuss gearbeitet zu werden. Das Alkali-hydroxyd kann vollständig trocken oder auch feucht zur Anwendung kommen, sodass die Umsetzung sowohl bei Abwesen-

heit, die auch bei Gegenwart von Wasser möglich ist.

Die bei der Alkalischmelze durch den Zusatz von Katalysatoren erzielbare Reaktions-Beschleunigung ist ganz erheblich. Bei der Verarbeitung reiner, konzentrierter Alkohole lässt sich die Dauer der Umsetzung durch Zusatz von Katalysatoren bis auf den zehnten Teil der ohne Kontaktzusatz benötigten Zeit herabsetzen, ohne dass eine unzulässig hohe Bildung unerwünschter Nebenprodukte eintritt.

Mit besonderem Vorteil kann man durch die neue Arbeitsweise Gemische höherer Alkohole in entsprechende Fettsäure-Gemische überführen. Mischungen von Alkoholen mit höherer Kohlenstoffzahl ergeben sich beispielsweise bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen (z.B. Wassergas) an ungesättigte höhersiedende Produkte der katalytischen Kohlenoxydhydrierung. Sie können aber auch durch Wassergasanlagerung aus natürlich vorkommenden Olefinen hergestellt werden.

Ein weiterer wichtiger Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass die Wasserstoff-aktivierenden Kontakte den bei der Reaktion entstehenden Wasserstoff zur nachhaltigen Hydrierung etwa vorhandener Fremdstoffe veranlassen, die durch ihren Geruch oder durch sonstige störende Eigenschaften unangenehm in Erscheinung treten. Diese Nachteile machten sich bisher besonders bei der Alkalischmelze solcher Alkohole bemerkbar, die durch Wassergas-Anlagerung aus Olefinen gewonnen waren.

Die zur Anwendung kommenden Katalysatoren können beispielsweise folgendermassen hergestellt werden:

Nickelhaltige Kontakte gewann man durch einstündige Reduktion von Nickelformiat mit überschüssigem Wasserstoff bei 350°C.

Zur Herstellung von Kobaltkontakten wurde eine Kobaltnitratlösung, die in Liter 50 g Co enthielt, heiss mit einem 10 %-igen Überschuss einer etwa 3 %-igen SodaaLösung versetzt. Der entstehende Kobaltoxyd-Niederschlag wurde abgessigt und heiss ausgewaschen. Darauf trocknete man ihn bei 110°C, worauf

nach entsprechender Körnung 60 Minuten lang bei 350° mit überschüssigem Wasserstoff reduziert wurde.

In gleicher Weise ließen sich Kupferkontakte gewinnen. Eine 5 % Cu enthaltende Kupfernitratlösung wurde heiss mit einem etwa 10 %-igen Überschuss einer 7,5 %-igen Natronlauge versetzt und der entstehende Niederschlag ähnlich wie beim Kobalt nachbehandelt.

Zur Gewinnung eines Mangankontaktes verwendete man eine 5 % Mn enthaltende Mangannitratlösung, welche in der Hitze mit einem 10 %-igen Überschuss von etwa 3 %-iger Sodalösung versetzt wurde. Der ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt, heiss ausgewaschen, bei 75° getrocknet und danach mit überschüssigem Wasserstoff bei 350° reduziert.

Die unter Verwendung dieser Kontakte durchgeführten Alkoholschmelzen sind aus dem nachstehenden Ausführungsbeispiel ersichtlich.

Ausführungsbeispiel

In einem stehenden mit Gasheizung versehenen Rührautomaten von 3-4 Ltr. Inhalt wurde eine Mischung aus 2,5 Mol. Alkohol bzw. Alkoholgemisch, 3,2 Mol. Natriumhydroxyd (NaOH) und 0,3-2 Mol. Wasser eingebracht. Die Temperatur wurde auf 115 - 125° gehalten, wobei sich ein Druck von etwa 9-11 atü einstellte. Es wurden im ganzen 5 Einzelversuche durchgeführt, wobei man im ersten Fall ohne Zusatz von Kontaktmetall, im zweiten Fall mit 20-30 g Nickel, im dritten Fall mit 22 g Kobalt im vierten Fall mit 22 g Kupfer und im fünften Fall mit 20 g Mangan arbeitete.

Als Ausgangsmaterial fanden Produkte der katalytischen Wassergasanlagerung an Olefine Verwendung. Diese Olefine waren durch Spaltung von primären Kohlenwasserstoffgemischen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen worden und bestanden aus Olefinen und Paraffinen der Molekülgröße C₁₀ - C₁₈. Bei der katalytischen Wassergasanlagerung ergab sich hieraus ein Gemisch von unveränderten Paraffinkohlenwasserstoffen und Fettalkoholen der Molekülgröße C₁₁ - C₁₉. Nachdem es im Vakuum

destilliert und von hochsiedenden Nebenprodukten befreit war, enthält es etwa 46 % Alkohole und 54 % paraffinische Kohlenwasserstoffe. Es war jedoch praktisch frei von Säuren und Estern.

Bei der Verarbeitung dieses Ausgangsmaterials erzielte man die aus der nachstehenden Tabelle ersichtlichen Werte. Durch die Kontaktauwendung war die sich durch Wasserstoffentwicklung kennzeichnende Umsetzung bereits nach weniger als 2 Stunden praktisch beendet, während ohne Zusatz von Kontakt bis zu 6 Stunden benötigt wurden.

Katalysator-Nr.	-	a	b	c	d	
	Metall	ohne	Nickel	Kobalt	Kupfer	Mangan
	8	-	20 - 30	22	22	20

Entwickelte
Gemenge in der

0.-2. Stunde	48	90-120	106	70	70
2.-4. "	56	-	-	-	-
4.-6. "	1	-	-	-	-

Hiernach Reak-
tionsdauer in
Stunden

5-6	2	2	2	2
-----	---	---	---	---

Reaktionsproduk-
te nach dem An-
säuern:

% Fettsäuren	43	44-46	46	46
% Alkohole	0.4	0.0-0.9	1	0.9
% Ester	unt.1.	0.0	1	0.5

100239

.. 5 -

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Überführung höherer Alkohole oder Alkoholgemische in fettsaure Alkalisalze durch Umsetzung mit Alkalihydroxyden bei höheren Temperaturen, d a d u r o h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Umsetzung in Gegenwart von Wasserstoff aktivierenden Kontakten, wie z.B. Metallen der Eisengruppe, der Edelmetallgruppe, oder Kupfer, Mangan und Chrom und ähnlichen Metallen vorgenommen wird.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, d a d u r o h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Umsetzung bei erhöhten Druck erfolgt.

3.) Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2 auf die Verarbeitung von Alkoholgemischen, die durch katalytische Anlagerung von Wassergas an Olefine entstehen.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2 , d a d u r o h g e k e n n z e i c h n e t , dass Gemische, welche höhere Alkohole und Kohlenwasserstoffe enthalten, zur Umsetzung gebracht werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT