

~~11~~

101140

An das
Reichspatentamt,

Berlin 61 G
Gitschiner Str. 97-103

5. April 1944

Pat.-Abt. 70/Sa.
R 692

Betrifft: Anmeldung R 117 134 IVa/12a

Auf den Antebescheid vom 8. Januar 1944.

In der Anlage wird in doppelter Ausfertigung eine neue Beschreibung eingereicht, in der der Gegenstand des vorliegenden Erfindung auf die Herstellung von organischen, vornehmlich aromatischen Säuren durch Einwirkung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen auf Kohle zwischen 120 und 300°, vornehmlich zwischen 140 und 160°, in einer Suspension von Nitrobenzol durchgeführt wird. Die Angaben der Beschreibung sind dem zumehr schärfer gefaßten Gegenstand der Erfindung angepaßt.

Anfingegangs ist die Durchführung des Verfahrens unter Verwendung von Braunkohle als Ausgangsstoff erläutern worden. Die erfindungsgemäß erhaltenen Säuren bestehen vornehmlich aus Benzolcarbonsäuren mit mehreren Carboxylgruppen. Nach den in der Beschreibung gegebenen Beispielen entspricht die mittlere Zusammensetzung der erhaltenen Carbonsäuren einer Benzoltricarbonsäure. Sie entstehen über kolloidale Emulsionen, die sich am Ende noch in Reaktionsprodukt befinden und bei länger dauernder Einwirkung in zunehmendem Maße in Benzolcarbonsäuren mit mehreren Carboxylgruppen umgewandelt werden.

Durchschrift

D. 11

121/A

Angaben über die Herstellung von organischen, vornehmlich aromatischen Säuren durch Einwirkung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (und zwar Salpetersäure) auf Kohle werden von T. Treibs in "Verh. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle", Band 5, 1920, Seite 522-524, gemacht. Nach Seite 522, Mitte, konnte selbst bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Kaliumnitrat aus Steinkohle von Dickson und Raperfield nur wenig Mollithsäure erhalten werden. Einzig die technisch hierfür nicht in Frage kommende Holzkohle wurde zu etwa 25 % in Mollithsäure umgewandelt. Ein ähnliches Ergebnis erzielte nach Seite 523, Abs. 2, Mitte, Hans Meyer. Die Menge der aus verschiedenartiger Holzkohle durch Oxydation mit Salpetersäure gebildeten Mollithsäure schwankte nach seinen Versuchen zwischen 0 und 40 %. Auch nach den Untersuchungen von Steiner, Seite 524, Seite 3-4, liefern Braunkohle und Steinkohle bei Einwirkung von Salpetersäure, die noch dazu gemischt mit 0,2 bis 0,5 % Vanadinsäure Anwendung fand, wenig oder keine Mollithsäure.

Ueber die Einwirkung eines Gemisches von Stickoxyden und Luft auf Stein- und Braunkohle liegen Angaben in Schrifttum nicht vor. Versuche der Anmelderin ergaben, daß bei dieser Umsetzung ohne Gegenwart von Nitrobenzol eine praktisch vollständige Umsetzung von Steinkohle und Braunkohle zu Kohlensäure und Kohlenoxyd erfolgt, die 98 % und mehr beträgt.

Der wesentliche technische Fortschritt des vorliegenden Verfahrens wird seitens der Anmelderin darin gesehen, gegenüber der Salpetersäureeinwirkung, wesentlich vermehrte/ daß die Erzeugung von organischen, vornehmlich aromatischen Säuren aus Kohle mit Hilfe eines Gemisches von Stickoxyden und Luft gelingt, so daß die Herstellung wie von Salpetersäure und Stickoxyden und Luft für die Herstellung von Säuren aus Kohle nicht erforderlich ist.

Es wird um Fortgang der Prüfung unter Zugrundelegung der sitzgerichteten Unterlagen gebeten.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

ges. Hagemann i. V. Föcker

Anhang: Beschreibung i. d.

Bezieht: Patentscheidungs K 117 129 IVa/129

Verfahren zur Gewinnung von organischen Säuren
durch Oxydation von Kohle

Man hat verschiedentlich versucht, organische Säuren unmittelbar durch Einwirkung starker Oxydationsmittel auf Kohle zu gewinnen. Bekannt ist, daß bei der Oxydation von Graphit mit einer Mischung von Kaliumbichromat und konzentrierter Salpetersäure in geringen Mengen Mellithsäure erhalten wird. Die Gewinnung technisch befriedigender Mengen von organischen Säuren aus natürlichen Kohlevorkommen, wie Stein- und Braunkohle, mit Säuren gelang bisher nicht. Es ist längst bekannt geworden, daß beträchtliche Mengen von organischen Säuren durch Oxydation in saurer Lösung aus hochwertigen Kohlenarten, wie Holzkohle, gewonnen werden, die als technische Quellen nicht in Frage kommen. Die Überführung natürlicher Kohlevorkommen in organische Säuren wird daher technisch in steigendem Maße durch Frodoxydation in alkalischer Reaktion bei erhöhten Temperaturen durchgeführt.

Insbesondere gelang es nicht, Stickstoff-konzentrierte Verbindungen technisch für die Gewinnung von organischen Säuren aus natürlichen Kohlevorkommen nutzbar zu machen. Bei der Einwirkung von hochkonzentrierter Salpetersäure auf Steinkohle beschränkt sich die Ausbeute an Mellithsäure auf höchstens bis zu 5 %. Technisch erwünscht wäre es besonders, wenn eine befriedigende Erzeugung von Säuren aus Kohle durch Einwirkung des leicht zugänglichen Gemisches von Stickoxyden und Luft erreicht werden könnte. Wie jedoch Versuche der Amalderin ergeben, wird Steinkohle und Braunkohle hierbei fast ausschließlich, und zwar zu 90 % und mehr, zu Kohlenäure und Kohlenoxyd oxydiert.

Es wurde nun erkannt, daß es möglich ist, aus Kohle zu 20 und mehr Prozent in wertvolle organische, vornehmlich aromatische Säuren übergeführt wird, wenn die Einwirkung von Stickoxyden und Luft zwischen etwa 120 und 200°, vornehmlich 140 und 160°, in einer Suspension von Nitrobenzol durchgeführt wird. Es ist anzunehmen, daß das Nitrobenzol hierbei als mildes

1217A

Reaktionsüberträger wirkt, so daß die Oxydation, die bei seiner
Abwesenheit praktisch restlos zu Kohlendioxid und Kohlenwasser-
stoffen in Richtung der Erzeugung wertvoller organischer,
vorwiegend aromatischer Säuren geleitet wird. Die Kohle geht bei
genügend langer Einwirkung vollständig in Lösung. Bei der Dar-
stellung bilden sich zunächst kolloidale Emulsionen, die bei we-
niger Einwirkungsdauer allmählich in Emulsionen übergehen mit
mehreren Carboxylgruppen angeordnet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nach-
stehenden Ausführungsbeispiele erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

5 g Kohle, die in 150 ccm Nitrobenzol suspendiert waren,
lösten sich bei 48-stündiger Einwirkung eines Gemisches von Stick-
oxyden und Luft bei 160° vollständig auf. Aus der Lösung wurden
1,5 g Carbonsäuren, entsprechend 19,2 % der eingeführten Kohle,
gewonnen.

Die Oxydation der Kohle führt über die kolloidalen
Emulsionen zu Benzolcarbonsäuren. Bei der angewandten Reaktions-
zeit besteht das abgetrennte Reaktionsgemisch aus etwa 60 % Ben-
zolcarbonsäuren und 32 % Emulsionen. Als mittlere Zusammenset-
zung der wasserlöslichen Benzolcarbonsäuren wurde die einer Benz-
oltricarbonsäure ermittelt.

Ausführungsbeispiel 2

Über eine durch intensives Röhren bewegte Suspension
von 10 g Braunkohle in 300 ccm Nitrobenzol wurde wie durch einen
mit Salpetersäure gefüllten Haisensthaler porzellanen Gefäß von
Stickoxyden und Luft geleitet. Die Reaktionsstemperatur betrug
170°. Nach Hindurchleiten von 75 l war die gesamte Kohle aufge-
setzt. In wertvollen Säuren wurden 3,2 g erhalten, die zu etwa
Al 5 aus Emulsionen und zu etwa 79 % aus Benzolcarbonsäuren be-
stehen. Die Zusammensetzung der Benzolcarbonsäuren entspricht
wie im Beispiel 1 annähernd der einer Benzoltricarbonsäure.
22,6 % des eingesetzten Kohlenstoffs der Braunkohle sind somit
zu wertvollen Säuren umgesetzt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine wesent-
liche Verbesserung der bei der Ueberführung von Kohle in orga-
nische Säuren durch Einwirkung von Stickstoff-Sauerstoff-

Verbindungen erreicht. Der Fortschritt besteht darin, dass gegenüber der Einwirkung von Salpetersäure eine bessere Ausbeute an Säuren erhalten wird; das weitere ist es nicht erforderlich, das Gemisch von Stickoxyden und Luft zunächst in Salpetersäure überzuführen, sondern die Umsetzung erfolgt mit dem technisch als Ausgangsgemisch für die Herstellung von Salpetersäure erforderlichen Komponenten.

Patentanspruch

Verfahren zur Gewinnung von organischen, vornehmlich aromatischen Säuren durch Einwirkung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen auf Kohle, dadurch gekennzeichnet, dass Kohle zwischen 120 und 300°, vornehmlich 140 und 180°, in einer Suspension von Nitrobenzol mit einem Gemisch von Stickoxyden und Luft behandelt wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Gez. *W. Mann*

i. V. *F. F. F.*