



ratur und trotzdem nicht vollständig möglich war, bei sehr niedriger Temperatur durchzuführen, so daß man besonders wertvolle Seifen gewinnt, die frei von störenden, insbesondere geruchlich unangenehmen Nebenprodukten der Paraffinoxidation sind.

Bei der Oxidation von Aldehyden im Luft- oder Sauerstoffstrom ist es bekannt, das Reaktionsgemisch durch Chlorkohlenwasserstoffe zu verdünnen. Bei diesen Verdünnungsmitteln tritt jedoch Bildung von freier Salzsäure auf, welche die Reaktion erschwert und zu einer erheblichen Ausbeuteänderung führt. Außerdem erleidet das Verdünnungsmittel ziemlich bedeutende Verdunstungsverluste. Höhere Aldehyde lassen sich demgegenüber in überraschend guter Weise bei Zusatz von verdünnten Kohlenwasserstoffen oxidieren. Hierbei ergeben sich folgende Vorteile.

Die zur Oxidation kommenden Aldehyde können bei Verdünnung mit Kohlenwasserstoffen erheblich besser aufgearbeitet werden, als bei Verwendung von Chlorkohlenwasserstoffen. Es ergibt sich in diesem Fall beispielsweise eine Gerbonsäureausbeute von 79 % gegenüber einer Ausbeute von nur 59 %, die bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff zu beobachten ist. Die auftretenden Verdunstungsverluste sind bei einer Verdünnung mit Kohlenwasserstoffgemischen erheblich geringer als bei Verwendung von Chlorkohlenwasserstoffen. Sie belaufen sich im ersten Fall z.B. auf nur 15 % gegenüber 27 % bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff. Bei einer Verdünnung mit Kohlenwasserstoffgemischen erhält man wasserhelle Reaktionsprodukte, während bei Benutzung von Tetrachlorkohlenstoff nur eine hellbraune Farbe erzielbar ist.

Als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäße Aldehydoxidation können mit besonderem Vorteil diejenigen Produkte verwendet werden, die bei der katalytischen Anlagerung von Wasserstoff an olefinische Kohlenwasserstoffe entstehen. In derartigen Reaktionsprodukten sind ausreichende Mengen von Paraffinkohlenwasserstoffen fast immer bereits vorhanden. Solche Aldehydgemische sind vor der Reaktion mit der nötigen Kohlenwasserstoffmenge zu verdünnen. Zweckmäßig verwendet man hierzu diejenigen Kohlenwasserstoffanteile, welche von vorhergehenden Ausbeuten zurückgeblieben oder daraus abgetrennt wurden.

Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen soll mindestens 10 % zweckmäßig aber das Dreifache der zur Verarbeitung kommenden Aldehydmenge ausmachen. Man kann jedoch auch Mischungen verwenden, die noch größere Kohlenwasserstoffmengen enthalten.

Höhere Mischheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel 1:

In einem Intensivmischer wurden 120 kg eines reinen Aldehydgemisches, das 80 % Kohlenwasserstoffe der Molekulargreife  $C_{11}$  bis  $C_{16}$  enthält, mit 8 kg kalinierter Soda 6 Stunden lang bei Zimmertemperatur ( $18^{\circ}C$ ) unter dauerndem Luftzutritt behandelt. Die infolge kondensierender Aldehyde besessene Reaktionsmasse von  $C_{12}$  bis  $C_{17}$  und waren durch katalytische Wassergaslagerung an olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische gewonnen worden, welche der katalytischen Kohlenoxydhydratierung unterworfen. Der zur Verarbeitung kommende Aldehydgemisch wies eine CO-Zahl von 16 auf. Infolge der Oxidation stieg die Temperatur innerhalb der Reaktionsmasse bis auf etwa  $40^{\circ}C$ . Nach Verlauf von 6 Stunden konnte in der Reaktionsmasse eine Säurezahl von 30 festgestellt werden. Aldehyde waren nicht mehr nachweisbar.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Man verdünnte 50 kg eines Aldehydgemisches, welches durch katalytische Wassergas-Lagerung an im Diessbereich siedende Spaltprodukte höherer Kohlenwasserstoffe gewonnen war, mit 100 kg eines Kohlenwasserstoffgemisches, das im wesentlichen aus  $C_{12}$  bis  $C_{17}$ -Paraffinen bestand. Das Aldehydgemisch besaß eine mittlere C-Zahl von 15,8 und eine CO-Zahl von 17. Es wurde mit 5 kg kalinierter Soda versetzt, worauf durch Behandlung mit Luft bei Zimmertemperatur ( $18^{\circ}C$ ) die Oxidation erfolgte. Hierfür wurden 6 Stunden lang mittels eines Mischers Luft in die Reaktionsmasse eingebläht. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsmasse erhielt man 23 kg wasserfreie Rohseife, deren Fettsäuren eine Säurezahl von 201 und eine Hydroxylzahl von 10 aufwiesen.

#### Ausführungsbeispiel 3:

Durch katalytische Kohlenoxydhydratierung stellte man in an sich bekannter Weise zunächst ein Gemisch von Olefin- und

SSS1  
BATION

10 20 A  
Dr. Ing. ...  
Instit. ...

Paraffin-Kohlenwasserstoffen der Molekülgröße  $C_{11}$  bis  $C_{16}$  her.  
Hieraus wurde durch katalytische Salagerung von Kohlendioxid und  
Wasserstoff ein rohes Aldehydgemisch mit der Molekülgröße  $C_{12}$   
bis  $C_{17}$  gewonnen, welches eine CO-Zahl von 16 aufwies und 31 %  
Aldehyde bzw. 87 % Kohlenwasserstoffe enthielt.

Von diesem aus Aldehyden und Paraffinkohlenwasserstoffen  
bestehenden Gemisch versetzte man 180 kg mit 8 kg fein ge-  
schliffener kalsinierter Soda. Die Mischung wurde 6 Stunden lang  
bei einer  $20^{\circ}C$  intensiv mit Luft behandelt. Hierin fand ein in-  
tensivster Verbrauch, der aus einem zylindrischen Behälter  
bestand, worin sich mehrere durch Planetengetriebe angetriebene  
Rührer mit einer Drehwindigkeit von 300 U/min bewegten. Während  
der Behandlung stieg die Reaktionstemperatur auf etwa  $40^{\circ}C$ . Nach  
6 Stunden hatte die Reaktionsmasse eine Säurezahl von 30 angenom-  
men. Sie enthielt etwa 42,3 % Fettsäuren mit der mittleren Mole-  
külgröße  $C_{14}$ . Aldehyde waren nicht mehr nachweisbar.

Ausführungsbeispiel 4:

Durch thermische Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe  
und nachfolgende katalytische Wassergaslagerung an ein bei der  
Spaltung entstandenes Oleringemische wurde eine Mischung von Al-  
dehyden und Kohlenwasserstoffen hergestellt, die etwa 40 % Aldehy-  
de und 60 % Paraffinkohlenwasserstoffe enthielt. Die vorhandenen  
Aldehyde besaßen eine mittlere C-Zahl von 15,8 und eine CO-Zahl  
von 47.

Von diesem Aldehydgemisch vermischte man 50 kg mit  
100 kg Paraffinkohlenwasserstoffen, die aus früheren Ansätzen  
der gleichen Art nach der Abtrennung der erhaltenen Säuren gewon-  
nen waren. Danach wurde das gesamte, 150 kg umfassende Gemisch  
mit 5 kg kalsinierte Soda versetzt und in der aus Ausführungs-  
beispiel 3 ersichtlichen Weise mit Luft oxydiert. Aus dem er-  
haltenen Reaktionsprodukt konnte man nach Abtrennung der Paraf-  
finkohlenwasserstoffe und Zerlegung der entstandenen Estermassen  
freie Fettsäuren gewinnen. Man erhielt 23 kg rohe Fettsäuren,  
deren Säurezahl sich auf 201 belief. Es handelte sich um Säuren  
des mittleren Molekülgröße  $C_{15,8}$ , die in einer Konzentration von  
91 % vorliegen.

Ausführungsbeispiel 5:

Durch Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe wurde ein olefinhaltiges Dieselöl gewonnen, das nach der katalytischen Wassergas-Anlagerung ein Gemisch von Aldehyden und Paraffin-Kohlenwasserstoffen lieferte. Es enthielt etwa 48% Aldehyde der Molekülgröße  $C_{12}$  bis  $C_{19}$  bei einer mittleren Molekülgröße von  $C_{14}$  und einer CC-Zahl von 63. Von diesem Aldehydgemisch wurden 50 kg mit 100 kg des erwähnten Spaltdiesels öles verdünnt. Dieses Gemisch wurde nach Zusatz von 2,5 kg gebranntem Staubbkalk bei Zimmertemperatur unter Luftfeinleitung oxydiert. Hierbei stieg die Reaktionstemperatur allmählich bis auf annähernd  $90^{\circ}C$ . Bei Beendigung der oxydativen Behandlung war der gesamte Kalk vollständig klar gelöst. Man erhielt ein dickflüssiges Öl, das aus in Kohlenwasserstoffen gelösten Kalkseifen bestand. Diese Kohlenwasserstoff-Kalkseifen-Lösung ließ sich leicht mit etwa der drei-bis-vierfachen Menge Wasser emulgieren und lieferte auf diese Weise ein vorzügliches Bohról.

Ausführungsbeispiel 6:

Es wurden 150 kg des in Beispiel 5 verwendeten Gemisches aus Dieselöl und Spaltdieselöl nach Zusatz von 2,5 kg gebranntem Staubbkalk durch Luftbehandlung oxydiert. Die Reaktionstemperatur wurde hierbei durch entsprechende Kühlung auf etwa  $40^{\circ}C$  gehalten. Nach Beendigung der oxydativen Behandlung war die CC-Zahl von 21 auf etwa  $1/2 - 2$  gesunken, während die Neutralisationszahl von 0 auf 35 anstieg. Das Reaktionsprodukt wurde in seiner Gesamtheit mit 400 kg Aceton verdünnt. Die nachfolgende Filtration lieferte 27 kg trockene Kalkseife. Durch Zerlegung mit Mineralsäuren ergab sich hieraus ein Fettsäuregemisch, dessen Neutralisationszahl sich auf 241 belief. Bei einer mittleren C-Zahl von  $C_{14}$  handelte es sich um 99%ige Fettsäuren.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Fettsäure-Metallverbindungen durch Oxydation von Aldehyden mit Sauerstoff oder freiem Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart von basischen Metallverbindungen, das durch gekennzeichnet ist, daß man höhermolekulare Aldehyde in Gegenwart von mindestens 10%, zweckmäßig aber in Gegenwart von 300% oder mehr als 300%, an bei

