

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEN AM  
1. DEZEMBER 1941

Bibliothek  
25 FEB. 1942

2577

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr 714489

KLASSE 12o GRUPPE II

N 41215 IVd/120



Dr. Hermann Pardun in Hamburg-Harburg



ist als Erfinder genannt worden.

Noblee & Thörl G. m. b. H. in Hamburg-Harburg

Verfahren und Vorrichtung zur fortlaufenden Herstellung und Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 5. Oktober 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 6. November 1941

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Die bisher üblichen Verfahren zur Herstellung und Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von höhermolekularen aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen arbeiten, von wenigen technisch bedeutungslosen Ausnahmen abgesehen, absatzweise. Der Ausgangsstoff wird zunächst in einem Arbeitsgang mit Luft oder anderen Sauerstoff enthaltenden oder abgebenden Stoffen, gegebenenfalls unter Anwendung eines Katalysators, bei Temperaturen von 100 bis 160° längere Zeit bis zur Erreichung einer bestimmten Säure- und Verseifungszahl behandelt. Das so erhaltene Oxydationsprodukt wird nunmehr in einem weiteren Arbeitsgang durch längeres Kochen mit Natronlauge verseift. Aus der Seifenlösung wird durch Extraktion mit Benzin das Unverseifbare entfernt und von neuem der Oxydation unter-

worfen, wobei es jedoch schlechtere Ergebnisse als der ursprüngliche Ausgangsstoff liefert. Durch Ansäuern der Seifen erhält man die Rohfettsäuren in Ausbeuten von 50 bis 60%. Sie stellen dunkle, flüssige oder halb feste Massen dar, enthalten erhebliche Mengen an Oxysäuren und anderen die Destillationsausbeute ungünstig beeinflussenden Stoffen und liefern nach der Behandlung mit Alkalien schlecht schäumende Seifen.

Es sind Verfahren bekanntgeworden, bei denen die Oxydation der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, die Abtrennung der Oxydationsprodukte von den nicht umgesetzten Anteilen und die Weiteroxydation dieser Anteile fortlaufend durchgeführt wurde.

Nach einem bekannten Verfahren wird durch Zugabe von alkalischen löslichen Verbindungen als Katalysatoren erstrebt, in

einem Arbeitsgang eine möglichst große Menge der angewandten Kohlenwasserstoffe in Fettsäuren umzuwandeln, wobei die Oxydation nach einem Ausführungsbeispiel bei Erreichung der Säurezahl von 60 unterbrochen wird. Nach einem anderen bekannten Verfahren wird das Auftreten von Oxysäuren bei der Oxydation durch Einhaltung eines bestimmten Oxydationsgrades, der nach den Arbeitsbedingungen, wie Temperatur, Katalysatoren, Stabilisatoren usw., verschieden sein kann und beispielsweise einer Säurezahl von 50 entspricht, vermieden. Dieses relativ hochoxydierte Produkt wird ununterbrochen, jedoch nur nach physikalischen Methoden, aufgearbeitet. Schließlich ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Oxydation der Kohlenwasserstoffe, ohne daß eine Aufarbeitung berücksichtigt ist, nur bis zu einer Säurezahl von 40 getrieben wird.

Es wurde nun gefunden, daß man zu wesentlich höherwertigen, von in Benzin unlöslichen Oxysäuren freien Fettsäuren in weitaus besseren Ausbeuten in fortlaufender Arbeitsweise gelangt, wenn man die höhermolekularen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe und die nach Abtrennung der Oxydationserzeugnisse erhaltenen und zur Oxydation zurückgeführten, nicht umgesetzten Anteile nur so lange der Oxydation unterwirft, daß das zu trennende Umsetzungsgemisch eine Säurezahl von höchstens 10, vorzugsweise von 0,5 bis 5 hat.

Vergleichsversuche zwischen dem erfindungsgemäßen Verfahren und den bekannten Verfahren, bei denen bis zu Säurezahlen von 40 bis 60 oxydiert wird, haben gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann als die bekannten und bei gleichen Temperaturen nicht nur höhere Ausbeuten an Fettsäuren und wesentlich geringere Mengen an Nebenerzeugnissen als die bekannten Verfahren, sondern darüber hinaus Fettsäuren ergibt, die, wie aus den Säure- und Verseifungszahlen ersichtlich ist, wesentlich höhermolekular sind als die Produkte der bekannten Verfahren.

Als Ausgangsstoff kann z. B. Paraffingatsch, das aus Braunkohlenteer oder bei der Benzinsynthese aus Steinkohle gewonnen wird, verwendet werden. Der Ausgangsstoff kann sowohl in rohem als auch in mehr oder weniger raffiniertem Zustand verarbeitet werden.

Die Oxydation der Ausgangsstoffe wird in an sich bekannter Weise mit Sauerstoff enthaltenden oder abgebenden, gasförmigen, flüssigen oder festen Mitteln vorgenommen, die zweckmäßig in feiner Verteilung mit den zu oxydierenden Kohlenwasserstoffen in Berührung gebracht werden. Die Oxydation

wird bei Temperaturen von 100 bis 200° durchgeführt und kann durch an sich bekannte Katalysatoren begünstigt werden.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß die Ausgangsstoffe nur kurze Zeit der Oxydation unterworfen werden und bei Erreichung einer Säurezahl von höchstens 10 aus dem Reaktionsgefäß entfernt und getrennt werden. Nur bei diesem geringen Oxydationsgrad des Reaktionsgemisches lassen sich die Oxydationsprodukte leicht von den nicht oxydierten Anteilen abtrennen.

Das nur kurze Zeit der Oxydation unterworfenene Reaktionsgemisch wird durch geeignete an sich bekannte physikalische oder chemische Verfahren in saure und neutrale Teile getrennt. Vorzugsweise erfolgt die Trennung durch chemische Verfahren, von denen insbesondere die Behandlung mit alkalisch reagierenden, verseifend wirkenden anorganischen oder organischen Mitteln, aber auch mit reaktionsfähigen anorganischen Säuren oder deren Abkömmlingen in Betracht kommt. Sämtliche Trennungen lassen sich gegebenenfalls durch Anwendung von erhöhten Temperaturen oder Drucken begünstigen.

Das Verfahren läßt sich in seinen Einzelheiten in verschiedener Weise abändern. So ist es in manchen Fällen zweckmäßig, die bei der Oxydation gebildeten wasserlöslichen Säuren vor der Abtrennung der höhermolekularen Fettsäuren durch Vorbehandlung des Reaktionsgemisches in mit reinem Wasser beschickten Absorptionsvorrichtungen in an sich bekannter Weise abzutrennen.

Eine besondere Wirkung erzielt man dadurch, daß man bei der chemischen Abtrennung der oxydierten Produkte durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit umsetzungsfähigen Stoffen diesen in an sich bekannter Weise Reduktions- oder Oxydationsmittel zusetzt, um die Qualität der Fettsäuren zu verbessern.

Das Verfahren läßt sich in vollkommen ununterbrochener Weise durchführen, z. B. in der folgenden, unter Verwendung von Alkalilauge arbeitenden und in der Abbildung dargestellten Vorrichtung.

Aus dem Vorratsbehälter 1 fließt das Ausgangsmaterial kontinuierlich in regelbarer Geschwindigkeit in dem mit Dampfmantel 2 versehenen Oxydationszylinder 3. Zweckmäßigerweise führt man die Ausgangsstoffe in gleichem Maße dem Reaktionsgefäß zu, in dem das Reaktionsgemisch daraus abgeführt wird. Von unten her wird in den Oxydationszylinder durch Düsen oder poröse Platten 4 ein fein verteilter Luftstrom eingeführt. Bei einer Temperatur von 160° setzt die Oxydation ein. Die flüchtigen Oxydationsprodukte verlassen das Reaktionsgefäß durch das

Rohr 5 und werden nach Durchströmen des Kühlers 6 in dem Gefäß 7 gesammelt. Die nicht flüchtigen Oxydationsprodukte verlassen zusammen mit den größtenteils nicht angegriffenen Anteilen des Ausgangsstoffes das Gefäß durch ein seitliches Fallrohr 8, das an seinem unteren Ende eine Düsenanordnung, einen Siebboden oder eine ähnliche Verteilungsvorrichtung 9 aufweist. Sie gelangen in den zur Hälfte mit kaustischen Alkalien, z. B. 20%iger Natronlauge, gefüllten Zylinder 10, der mit dem Heizmantel 11 versehen ist. In diesem Gefäß steigen die Reaktionsprodukte in Form feiner Tröpfchen hoch, wobei die sauren Bestandteile verseift werden. Die nicht verseiften Anteile setzen sich im oberen Teil des Zylinders ab und fließen durch das Fallrohr 12, das ebenso wie das Fallrohr 8 an seinem Ende eine Verteilungsvorrichtung 13 aufweist, in den mit verdünnten Säuren gefüllten Waschzylinder 14, der ebenfalls mit einem Heizmantel 15 versehen ist. In diesem Zylinder wird das Unverseifbare von mitgerissenem Alkali befreit und gelangt durch das Fallrohr 16 in den Sammelbehälter 17, aus dem es mit Hilfe der Pumpe 18 in ständigem Kreislauf durch die Leitung 19 in den Vorratsbehälter 1 zurückgeführt wird.

Nach vollständiger Absättigung der im Zylinder 10 befindlichen Lauge wird sie entfernt und durch frische ersetzt. Zur besseren Ausnutzung der vorgelegten Lauge ist es zweckmäßig, mehrere Absorptionszylinder hintereinanderschalten. Hierbei ist es besonders günstig, die Lauge durch geeignete Pumpvorrichtungen dem Reaktionsgemisch entgegenfließen zu lassen. Derselbe Effekt wird erreicht, wenn man die Lauge in Form eines feinen Sprühregens von oben her mittels einer Verteilungsvorrichtung in das von unten her entgegenströmende Oxydationsprodukt fallen läßt und sie bis zur vollständigen Absättigung im Kreislauf wiederverwendet.

Die Umlaufgeschwindigkeit wird vorteilhaft so eingestellt, daß die in einem Durchgang gebildeten sauren Oxydationsprodukte im Laugenbehälter restlos umgesetzt werden.

Das Verfahren ist an die in der Abbildung veranschaulichte Vorrichtung nicht gebunden. Es ist z. B. ohne weiteres möglich, das Verfahren unter erhöhtem Druck durchzuführen. Ebenso kann das Vermischen des Reaktionsgemisches mit der Umsetzungsflüssigkeit und das Absetzen der mit den oxydierten Anteilen gesättigten Flüssigkeit, die in der Abbildung in dem Zylinder 10 durchgeführt werden, in mehreren Vorrichtungen durchgeführt werden.

Zur Erhöhung der Ausbeute an wertbaren Fettsäuren ist es mitunter von besonderem Vorteil, die öligen Anteile der in 7

gesammelten Destillate ständig dem Oxydationszylinder 3 wieder zuzuführen.

Aus den nach der beschriebenen Ausführungsform erhaltenen Seifenlösungen werden nach Entfernung des in ihnen verbliebenen Unverseifbaren durch Ansäuern reine Fettsäuren in Freiheit gesetzt. Es werden Ausbeuten von 80 bis 90% und darüber erhalten. Die Fettsäuren sind völlig frei von benzinunlöslichen Oxysäuren und stellen ein für die Seifenindustrie besonders gut geeignetes hochwertiges Ausgangsmaterial dar.

#### Beispiel 1

5390 Teile Paraffingatsch vom Schmelzpunkt 31° wurden 5 Stunden bei 150° mit Luft oxydiert. Das aus dem Reaktionsgefäß entfernte Reaktionsgemisch hatte eine Säurezahl von 1 bis 2. Es wurde mit 20%iger Natronlauge behandelt. Es wurden 750 Teile Ausgangsmaterial umgesetzt und 638 Teile reine Fettsäuren entsprechend einer Ausbeute von 85% erhalten. Die Fettsäuren waren frei von Oxysäuren und hatten die Verseifungszahl 222.

#### Beispiel 2

5550 Teile vorgereinigtes Braunkohlenparaffin vom Schmelzpunkt 56° wurden in Gegenwart von 0,1% Manganstearat 2½ Stunden bei 140° mit Sauerstoff angereicherter Luft oxydiert. Das aus dem Reaktionsgefäß entfernte Produkt hatte eine Säurezahl von 0,5 bis 1 und wurde in 20%iger Natronlauge aufgenommen. Aus 400 Teilen an umgesetztem Ausgangsstoff wurden 360 Teile reine Fettsäure entsprechend einer Ausbeute von 90% erhalten. Die Fettsäuren hatten eine Verseifungszahl von 189.

#### Beispiel 3

5780 Teile Paraffingatsch vom Schmelzpunkt 31° wurden 2 Stunden bei 130 bis 140° mit Sauerstoff oxydiert. Das Reaktionsgemisch, das eine Säurezahl von 2 bis 5 hatte, wurde mit 15%iger Sodalösung behandelt. Es wurden 555 Teile umgesetzt und Fettsäuren von einer Verseifungszahl von 260 in einer Ausbeute von 80% erhalten.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur fortlaufenden Herstellung und Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von höhermolekularen aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen unter Abtrennung der Oxydationserzeugnisse von den nicht umgesetzten Anteilen und Weiteroxydation dieser Anteile, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangsstoffe und die zur

Oxydation zurückgeführten nicht umgesetzten Anteile nur so lange der Oxydation unterwirft, daß das zu trennende Umsetzungsgemisch eine Säurezahl von höchstens 10, vorzugsweise von 0,5 bis 5 hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auch die öligen Anteile des bei der Oxydation erhaltenen Destillats wieder in das Oxydationsgefäß zurückführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trennung des Oxydationsgemisches in saure und neutrale Anteile nach einer an sich bekannten Behandlung des zu trennenden Gemisches mit Wasser vornimmt.

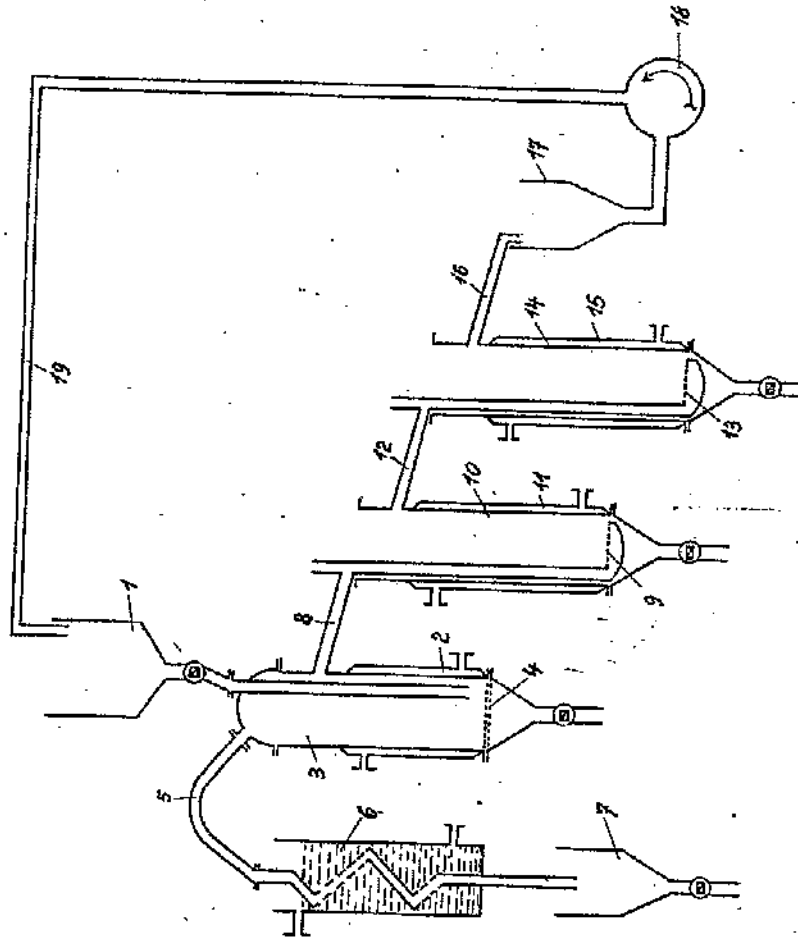
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 3 unter Anwendung flüssiger Umsetzungsmittel für die sauren Oxydationsprodukte, bestehend aus einem mit einem Heizmantel (2) versehenen Oxydationszylinder (3),

dessen unterer Teil zweckmäßig mit Verteilungsvorrichtungen (4) für die Zufuhr der Oxydationsmittel versehen ist, sowie aus einem mit dem oberen Teil des Oxydationszylinders (3) verbundenen, mit einem Kühler (6) versehenen Sammelgefäß (7) für die flüchtigen Oxydationsprodukte, und dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner einen mit Heizmantel (11) versehenen Umsetzungszylinder (10), der mit dem Oxydationszylinder (3) vorteilhaft durch ein Fallrohr (8) verbunden ist, das zweckmäßig in einer Verteilungsvorrichtung (9) endet, einen weiteren Zylinder (14), der zur Abtrennung der nicht umgesetzten Anteile des Reaktionsgemisches von dem mitgerissenen Umsetzungsmittel mit dem Zylinder (10) ebenfalls zweckmäßig durch ein in einer Verteilungsvorrichtung (13) endendes Fallrohr (12) verbunden ist, und eine Umlaufvorrichtung (16-17-18-19) für die nicht umgesetzten Anteile aufweist.

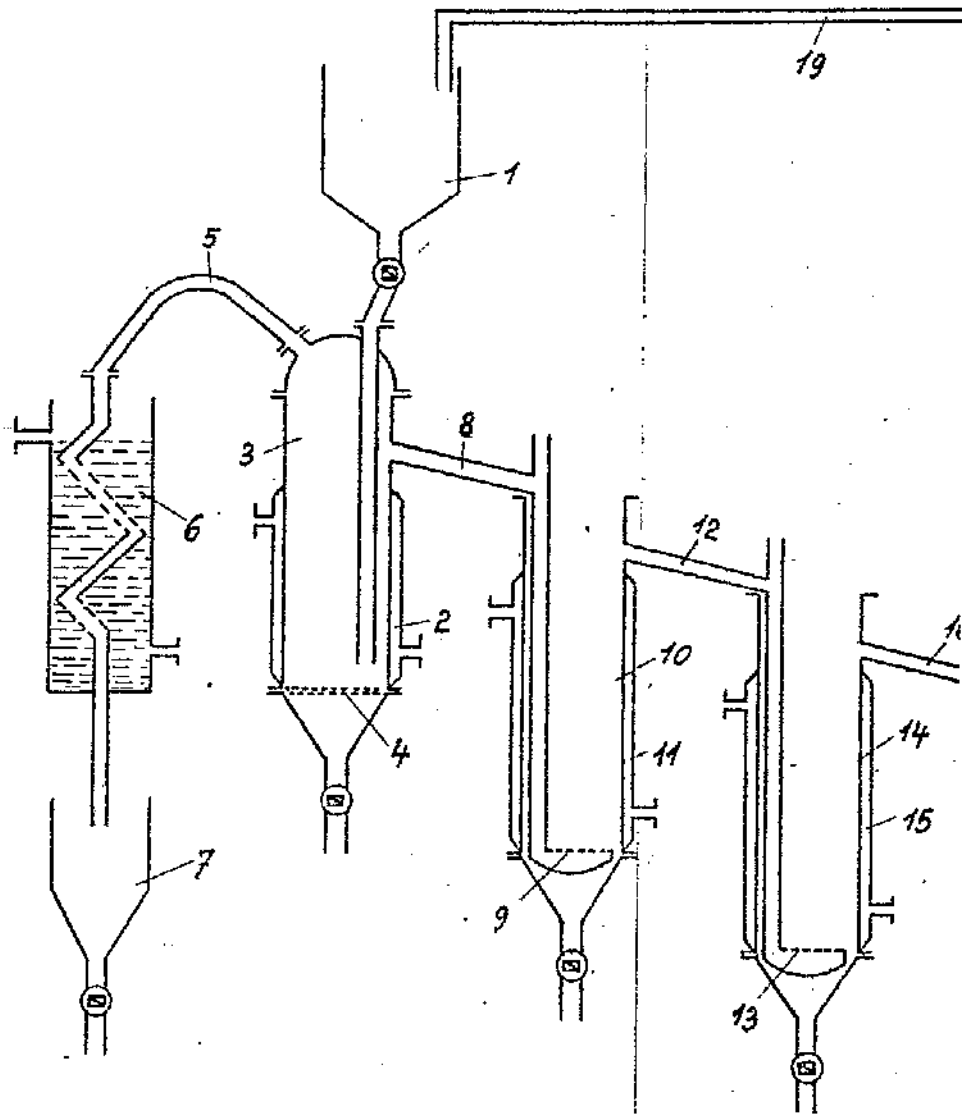
Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Zu der Patentschrift 714489  
Kl. 120 Gr. II

Zu der Patentschrift 714489  
Kl. 120 Gr. II



Zu der Patentschrift 714489  
Kl. 120 Gr. II



ft 714489  
Kl. 120 Gr. 11

