

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WIGEL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
27. SEPTEMBER 1951

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 815 038

KLASSE 120 GRUPPE 11

§ 1738 IVd/120 D

276

Dr. Karl Büchner, Duisburg-Hamborn und
Heinrich Schwarz, Oberhausen-Sterkrade
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie A. G., Oberhausen-Holtien

Verfahren zur unmittelbaren Überführung von Aldehyden in Ester

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Oktober 1948 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 2. August 1951

Die Priorität der Anmeldung in Frankreich vom 29. Juni 1948 ist in Anspruch genommen

Es ist bereits bekannt, Aldehyde unmittelbar in Ester in Gegenwart von Natriumalkoholat als Katalysatoren zu verwandeln. Voraussetzung für dieses bekannte Verfahren ist, daß man von Aldehyden großer
5 Reinheit und weitgehender Wasserfreiheit ausgeht.

Aldehyde verschiedener Herkunft fallen weder rein noch wasserfrei an. Dies gilt besonders für Aldehyde, die aus Olefinen durch katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff (Oxosynthese) gewonnen werden. Solche Aldehyde enthalten Paraffine,
10 höhere Kondensationsprodukte und metallorganische Verbindungen, die aus dem Katalysator der Oxosynthesestammen. Diese Verunreinigungen beeinflussen nachteilig oder unterbinden sogar die Wirkung der
15 Katalysatoren und können nach den bekannten Ver-

fahren mit zufriedenstellenden Ausbeuten nicht verestert werden.

Es wurde nun gefunden, daß man auch wasserhaltige und unreine Aldehydgemische mit höherer Ausbeute unmittelbar in Ester überführen kann, wenn man die
20 Aldehydezunächst durch Behandlung mit Alkalien nur teilweise verestert, wobei die Einwirkung des Alkalis nach Menge und Dauer so bemessen wird, daß neben dem veresterten Anteil äquivalente Mengen an Alkohol und Säure entstehen, worauf dieser nicht veresterte
25 Anteil in an sich bekannter Weise durch Wasserentzug ebenfalls verestert wird.

Es können erfindungsgemäß alle Aldehyde verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren bei Aldehydgemischen mit Kohlen-
30

stoffatomzahlen über 5, wie sie z. B. durch Oxosynthese aus Olefinen erhalten werden können. Die verwendeten aldehydhaltigen Produkte der Oxosynthese enthalten 10 bis 70%, vorzugsweise 40 bis 50% Aldehyde und weisen je nach Katalysatoren einen Gehalt an metallorganischen Verbindungen von 0,2 bis 6 g je Liter auf.

Diese Ausgangsstoffe werden bei höherer Temperatur mit Alkalien behandelt. Hierbei entstehen durch Wasserstoffwanderung Ester und daneben Alkohol und Säure. Außerdem werden in dieser Arbeitsstufe die metallorganischen Verbindungen zersetzt und die Metalle als Hydroxyde niedergeschlagen und die höheren Kondensationsprodukte aufgespalten. Als Alkali wird vorzugsweise Natriumhydroxyd angewendet. Man kann aber auch Kaliumhydroxyd verwenden. Die Alkalibehandlung wird nach Menge, Alkali und Dauer so eingestellt, daß einerseits möglichst viel Ester, daneben aber äquivalente Mengen Alkohol und Säure erhalten werden. Je größer die angewendete Menge Alkali ist, desto größer ist auch der Alkoholanteil im Veresterungsprodukt. Die Bildung von Ester wird hingegen durch die Temperatur und Dauer der Reaktion begünstigt.

Die passende Menge Alkali und die notwendige Reaktionsdauer werden durch einen Vorversuch aus den N-, E- und OH-Zahlen der Produkte bestimmt. Werden beispielsweise 100 g eines Ausgangsstoffes mit 53 bis 54% C₇-Aldehyd in Gegenwart von 5 g Natriumhydroxyd 1 Stunde unter Rückfluß gekocht, so erhält man ein Produkt mit folgenden Daten:

NZ = 74,	entsprechend 17,0 % Säure,
EZ = 48,	- 19,5 % Ester,
OHZ = 49,	- 15,4 % Alkohol.

Das Produkt enthält somit zuwenig Ester und zuviel Säure. Man muß daher die Veresterung mit mehr Alkali und länger durchführen. Verwendet man dagegen 5,5 g Ätznatron und erwärmt 1 1/2 Stunden, so erhält man ein Produkt mit folgenden Daten:

NZ = 60,	entsprechend 14,0 % Säure,
EZ = 62,	- 25,0 % Ester,
OHZ = 70,	- 14,5 % Alkohol.

Im allgemeinen wird die Alkalimenge 5 bis 10 Teile auf 100 Teile Aldehyd, die Dauer 1 bis 2 Stunden, die Temperatur zwischen 100 und 200° betragen müssen, um das angestrebte Produkt mit 50% Ester, 25% Alkohol und 25% Säure zu erhalten.

Erstaunlicherweise ist bei diesem Verfahren die Gegenwart von Wasser nicht nur unschädlich, sondern sogar vorteilhaft.

Sollen höhermolekulare Aldehyde verestert werden, so müßten zweckmäßigerweise so hohe Temperaturen verwendet werden, daß Zersetzungen auftreten können. Diese werden durch Zusatz solcher Mengen niedermolekularer Kohlenwasserstoffe verhindert, daß die Veresterung nicht über 200° durchgeführt werden muß.

Die Produkte dieser Arbeitsstufe enthalten die Fettsäure in an Alkali gebundener Form. Die Fettsäure wird durch Zusatz von Mineralsäure zersetzt, wobei eine Schichtenbildung erfolgt. Die wäßrige Schicht, die das Alkalisalz der verwendeten Mineralsäure, das

Katalysatormetall der Oxosynthese als Salz der gleichen Säure, z. B. Kobalt als 2-wertiges Salz, und gegebenenfalls wasserlösliche niedere Fettsäure enthält, wird abgezogen. Aus ihr kann das Katalysatormetall wiedergewonnen werden.

Die ölige Schicht, die aus Ester, Alkohol, Säure und Neutralöl besteht, wird nun in bekannter Weise durch Wasserentzug vollständig verestert. Das Wasser kann abdestilliert oder durch Durchleiten von indifferenten Gasen, z. B. Stickstoff oder Kohlenwasserstoff, entfernt werden. Bei dieser Veresterung sind Spuren von Mineralsäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder auch Chlorwasserstoffgas, vorteilhaft. Im allgemeinen genügen schon die Mengen Mineralsäure, die aus der Zersetzung der in der ersten Stufe erhaltenen fettsauren Salze in der öligen Schicht verbleiben.

Die erhaltenen Estergemische zeichnen sich durch zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften aus. Sie lassen sich leicht von den daneben erhaltenen Kohlenwasserstoffen trennen, da ihre Siedepunkte sehr stark von denen der Kohlenwasserstoffe verschieden sind. So siedet ein C₆-Ester bei 210 bis 240°, während der C₆-Kohlenwasserstoff bei 67°, der C₆-Aldehyd bei 125° und der C₆-Alkohol bei 158° siedet. Man ist daher in der Lage, zur Herstellung von Estern Aldehydgemische zu verwenden, die in ihrer Kettenlänge um 4 bis 5 Kohlenstoffatome verschieden sind.

Die erfindungsgemäß aus Spaltolefinen hergestellten Ester zeichnen sich ferner durch besonders niedrige Stockpunkte und niedrige Polhöhen aus. Der Stockpunkt des C₆-C₇-Esters liegt unter -75°, des C₇-C₈-Esters unter -58°, des C₈-C₉-Esters unter -32°. Der C₁₀-C₁₀-Ester hat einen Stockpunkt von +2,5°, eine Viskosität von 1,26° Engler bei 50° und eine Polhöhe von 0,7. Die niederen Stockpunkte und die in der niedrigen Polhöhe zum Ausdruck kommende geringe Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur machen die erfindungsgemäß hergestellten Ester zu geeigneten Stockpunkt- und Polhöhenverbessern bei Schmierölen. Ferner können diese Ester als Stoßdämpferöle verwendet werden. Die höheren Ester vom C₁₀-C₁₀-Ester aufwärts können weiterhin zur Herstellung von besonders reinen synthetischen Seifen durch Alkalischnitzen, als Weichmacher für Kunstleder und als flüssiges Wachs in der kosmetischen Industrie verwendet werden.

Beispiel 1

100 g eines Aldehydgemisches, gewonnen durch katalytische Wassergasanlagerung an Spaltbenzin in der Siedelage 30 bis 160°, Siedekennziffer 124°, entsprechend einer mittleren Kohlenstoffzahl von C₆, mit 60% Aldehyd, entsprechend einer CO-Zahl von 237, wurden mit 6 g Natriumhydroxyd 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurde abgekühlt, mit 10%iger Schwefelsäure zersetzt und das Ölgemisch von der säurehaltigen wäßrigen Phase getrennt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurden folgende Zahlen erhalten:

NZ = 54,	entsprechend 15,2 % Säure,
EZ = III,	- 29,0 % Ester,
OHZ = 56,	- 14,4 % Alkohol,
COZ = I,	- 0,25 % Aldehyd.

Bei der nachfolgenden Durchveresterung, die durch rostföndiges Kochen unter Wasserabscheidung durchgeföhrt wurde, wurden folgende Zahlen erhalten:

	NZ = 10,	entsprechend	2,8 %	Säure,
5	EZ = 109,	-	50,3 %	Ester,
	OHZ = 2,	-	0,5 %	Alkohol,
	COZ = 1,	-	0,25 %	Aldehyd.

Beispiel 2

10 Eine Spaltbenzinfraction in der Siedelage 41 bis 73° mit 70% Olefinen wurde unter Verwendung von Kobalt-Magnesium-Kieselgurkontakt der Oxosynthese mit Wassergas unterworfen. Die

CO-Zahl \bar{I} betrug 298, entsprechend 61,0 % Aldehyd,
 15 die NZ - 4, - 1,0 % Säure,
 die OHZ - 6, - 1,2 % Alkohol

1 kg dieses Rohaldehyds wurde mit 80 g Ätzkali in Schuppen 1 1/2 Stunden am Rückflußkühler unter öfterem Umschwenken des Kolbens gekocht. Nach
 20 dem Abkühlen wurde mit 1 l 10%iger Salpetersäure gewaschen und die ölige Phase von der wäßrigen getrennt. Das ölige Produkt zeigte eine

	NZ von 64,	entsprechend	14,8 %	Säure,
	EZ - 134,	-	28,6 %	Ester,
25	OHZ - 67,	-	13,9 %	Alkohol.

Bei der nachfolgenden Durchveresterung und Destillation wurden 55 Volumprozent einer zwischen 257 und 265° siedenden Fraktion erhalten, deren Esterzahl

bei 243 lag, $D_{20} = 0,862$, Stockpunkt unter -75° ,
 v. V.₂₀ = 1,066° Engler, V.P.H. = 0,9.

30

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur unmittelbaren Überföhörung von Aldehyden, vorzugsweise von solchen, die aus der Oxosynthese stammen, in Ester, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aldehyde zunächst durch Behandlung mit Alkalien teilweise verestert, wobei die Einwirkung des Alkalis nach Menge und Dauer so bemessen wird, daß neben dem veresterten Anteil äquivalente Mengen an Alkohol und Säure entstehen, worauf dieser nicht veresterte Anteil in an sich bekannter Weise durch Wasserentzug ebenfalls verestert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Veresterung der ersten Stufe bei Temperaturen von 100 bis 200°, vorzugsweise unter Rückfluß arbeitet und die Alkalimenge zwischen 5 und 10 Teilen auf 100 Teile Aldehyd und die Veresterungsdauer zwischen 1 und 3 Stunden bemißt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von höhernmolekularen Aldehyden durch Zusatz von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen die Veresterungstemperatur unter 200° hält.