

PATENTSCHRIFT 144 760

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 144 760 (44) 05.11.80 Int. Cl.³ 3(51) C 07 C 61/00
C 07 C 51/21
C 07 B.3/00
(21) WP C 07 C / 214 274 (22) 11.07.79

-
- (71) siehe (73)
(72) Zeinalov, Bagadur K.; Aliev, Vagab S.; Achundov, Arif A.; Bogarov, Jurij N.; Lugovekoj, Vladimir D.; Mirašanjan, Akop A., SU
(73) Institut neftechimičeskich processov imeni J. G. Mamedalieva akademii nauk Azerbajdžanskoj SSR; Baku, SU
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Naphthensäuren

(57) Ziel ist, Naphthensäuren durch Oxidation einer zwischen 250 und 350 °C siedenden Erdölfraktion mit Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur in guter Ausbeute und hoher Reinheit herzustellen. Erfindungsgemäß wird bei ca. 140 °C gearbeitet, Sauerstoff in einer Menge von ca. 0,06 kg/kg.St verwendet sowie 1,5 bis 2,5% eines Katalysators, bestehend aus einem Gemisch aus ca. 30% Mangannaphthenat und 70% Kaliumnaphthenat. Durch die Oxidation wird ein Gemisch an organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen erhalten, das Hydroxynaphthen- und Naphthensäuren enthält. Hydroxynaphthensäuren werden durch Zusatz eines organischen Lösungsmittels abgetrennt. Mit wässriger Ätznatronlösung werden die Naphthensäuren in deren Natriumsalze überführt und von den unverseifbaren organischen Verbindungen abgetrennt. Mit Diäthylsulfat werden die Natriumsalze der Naphthensäuren in Äthylester der Naphthensäuren überführt. Diese werden durch Vakuumdestillation abgetrennt und aus der zwischen 70 und 170 °C siedenden Fraktion Naphthensäuren durch Behandlung mit wässriger Natronlauge und anschließend mit Mineralsäuren gewonnen.



Verfahren zur Herstellung von Naphthensäuren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der erdölchemischen Synthese, insbesondere auf Verfahren zur Herstellung von Naphthensäuren. Die genannten Säuren finden in der Lack- und Farbenindustrie breite Verwendung. Sie dienen als Ausgangsrohstoff für die Herstellung von Naphthensikkativen, die Salze der Metalle wechselnder Wertigkeit darstellen und als Zusätze zu den Lack- und Farbenmaterialien verwendet werden. Die Naphthensäuren verwendet man auch für die Herstellung von Alkydharzen, auf deren Basis Nitrolackfarben und Emailen hergestellt werden. Bleisalze der Naphthensäuren werden für die Herstellung von grafischen Farben wirksam verwendet.

Die Kobalt-, Mangan-, Nickel-, Kupfer- und Eisensalze der Naphthensäuren verwendet man als Katalysatoren der Oxydation und Oxidation.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von Naphthensäuren durch Oxidation einer Erdölfraction mit einem Siedebereich 250 bis 500 °C mit Sauerstoff in Gegenwart von feindispersen Kaliumpermanganat als Katalysator bekannt (SU-Urheberschein Nr. 137515). Nach diesem Verfahren unterwirft man der Oxidation eine Erdölfraction, welche folgende Komponenten enthält: naphthenische Kohlenwasserstoffe 79 Gewichtsprozent, Paraffinkohlenwasserstoffe 12 Gewichtsprozent, aromatische Kohlenwasserstoffe 3 Gewichtsprozent.

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214.274

55 860/11

- 2 -

Die Säurezahl dieser Fraktion beträgt 32,2 mg KOH je 1 g der Fraktion, die Viskosität derselben beträgt bei einer Temperatur von 50 °C 59,4 cSt. Die Oxidation der Erdölfraktion wird bei einer Temperatur von 150 °C und einem Sauerstoffverbrauch von 0,25 m³/St durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt 32 Stunden bei einem Katalysatorverbrauch von 0,2 %, bezogen auf die eingesetzte Rohstoffmenge.

Durch die Oxidation erhält man ein kompliziertes Gemisch von organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welches Säuren der aromatischen, Naphthen- und Fettreihe, Produkte ihrer Überoxidation, Hydroxysäuren, saure Ester, Ketonsäuren, Laktone und Laktide, enthält.

Das erhaltene komplizierte Gemisch der sauerstoffhaltigen Verbindungen behandelt man mit 20%iger wäßriger Lösung von Alkali. Es bildet sich dadurch ein Gemisch von Alkalisalzen der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen und der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen. Von dem erhaltenen Gemisch trennt man die unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, beispielsweise durch deren Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel ab. Das verbliebene Gemisch der Alkalisalze der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen behandelt man mit 30%iger Schwefelsäure. Man trennt dabei ein Gemisch von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen ab, welches Mono-, Di- und mehrbasige Säuren der aromatischen, Naphthen- und Paraffinreihe und außerdem nichtoxidiertes Produkt enthält.

Der Hauptnachteil des bekannten Verfahrens ist es, daß der in der Stufe der Oxidation verwendete feindisperse Katalysator gegenüber dem Verfahren der Herstellung von Naphthen-

säuren nicht selektiv ist. Ein weiterer Nachteil des genannten Verfahrens ist es, daß man ein kompliziertes Gemisch von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen erhält, welches Naphthensäuren enthält. Qualitativ hochwertige Naphthensäuren werden nach dem beschriebenen Verfahren nicht erhalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Naphthensäuren, welches es möglich macht, die genannten Produkte von hohem Reinheitsgrad zu erhalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in dem Verfahren zur Herstellung von Naphthensäuren, das auf der Oxidation von Erdölfraktionen beruht, einen Oxidationskatalysator zu wählen und eine Technologie der Durchführung des Verfahrens zu entwickeln, welche es ermöglichen, Naphthensäuren von hohem Reinheitsgrad zu erhalten.

In Übereinstimmung mit dem genannten Ziel und der gestellten Aufgabe wird ein Verfahren zur Herstellung von Naphthensäuren vorgeschlagen, welches die Oxidation einer zwischen 250 und 350 °C siedenden Erdölfraktion mit Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur vorsieht, wobei man erfindungsgemäß den Sauerstoff zur Durchführung der Oxidation in einer Menge von 0,06 bis 0,065 kg/kg.St verwendet, das Verfahren bei einer Temperatur von 135 bis 140 °C durchführt, als Katalysator ein Gemisch

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

- 4 -

55 860/11

von Naphthenaten, welches aus 30 bis 40 Gewichtsprozent Mangannaphthenat und 60 bis 70 Gewichtsprozent Kaliumnaphthenat besteht, in einer Menge von 1,5 bis 2,5 %, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Erdölfraction, verwendet, das durch die Oxidation erhaltene Gemisch der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welches Hydroxynaphthen- und Naphthensäuren enthält, mit einem gegenüber dem genannten Gemisch inerten organischen Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:1,5 verdünnt, wobei sich ein Niederschlag von Hydroxynaphthensäuren bildet, der abgetrennt wird, die Lösung des keine Hydroxynaphthensäuren enthaltenden Gemisches der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in dem organischen Lösungsmittel mit wäßriger Ätznatronlösung beim Siedepunkt des organischen Lösungsmittels behandelt, von der erhaltenen wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren die Lösung der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in dem organischen Lösungsmittel abtrennt, die wäßrige Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren mit Diäthylsulfat bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C behandelt, dadurch Naphthensäureäthylester erhält, aus denen man durch Rektifikation bei einem Vakuum von 3 Torr die zwischen 75 und 170 °C siedende Fraktion der Naphthensäureäthylester abdestilliert, die abgetrennte Fraktion mit wäßriger Ätznatronlösung behandelt und aus der erhaltenen wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren unter Verwendung von Mineralsäuren das Endprodukt isoliert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird wie folgt durchgeführt:

Als Ausgangs-Rohstoff verwendet man eine zwischen 250 und 350 °C siedende Erdölfraction, welche folgende Kennwerte

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

- 5 -

55 860/11

aufweist: Molekularmasse 200 bis 240, spezifisches Gewicht 0,8520 bis 0,8560, Brechungszahl 1,46 bis 1,47; Stockpunkt minus 50 °C bis minus 55 °C, Flammpunkt 110 bis 120 °C.

Außerdem enthält die oben beschriebene Erdölfraction folgende hauptsächlich Kohlenwasserstoffe: aromatische Kohlenwasserstoffe 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, naphthenische Kohlenwasserstoffe 70 bis 75 Gewichtsprozent, Paraffinkohlenwasserstoffe 23 bis 29,2 Gewichtsprozent.

Diese Erdölfraction unterwirft man einer Oxidation mit Sauerstoff bei einer Temperatur von 135 bis 140 °C. Die Menge des der Reaktion zugeführten Sauerstoffes beträgt 0,06 bis 0,065 kg/kg.St. Die Oxidation wird in Gegenwart eines Katalysators, eines Gemisches von Naphthenaten, das aus 30 bis 40 Gewichtsprozent Mangannaphthenat und 60 bis 70 Gewichtsprozent Kaliumnaphthenat besteht, durchgeführt. Dabei wird dieses Gemisch in einer Menge von 1,5 bis 2,5 %, bezogen auf das Gewicht der Ausgangs-Erdölfraction angewandt. Die Dauer der Oxidation beträgt 4 bis 4,5 Stunden.

Durch die Oxidation erhält man ein Gemisch von organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welches aus Naphthen-, aromatischen und Fettsäuren, Produkten von deren Überoxidation, Hydroxysäuren, sauren Estern, Ketonsäuren, Laktonen und Laktiden, besteht. Die Säurezahl des genannten organischen sauerstoffhaltigen Gemisches beträgt 25 bis 30 mg KOH/g.

Das Gemisch der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen enthält folgende hauptsächlich Verbindungen: Naphthensäuren 15 und 16 Gewichtsprozent, Hydroxynaphthensäuren 0,1 bis 1 Gewichtsprozent, unverseifbare organische sauerstoffhaltige Verbindungen 78 bis 92 Gewichtsprozent.

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

55 860/11

- 6 -

Das Gemisch der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen verdünnt man mit einem gegenüber diesem Gemisch inerten organischen Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:1,5. Als inertes Lösungsmittel verwendet man beispielsweise zwischen 80 bis 170 °C siedendes Benzin oder Petroläther. Durch die Verdünnung mit dem organischen Lösungsmittel fallen als Niederschlag Hydroxynaphthensäuren aus, die nach einem bekannten Verfahren, beispielsweise durch Filtrieren abgetrennt werden. Die verbliebene Lösung des Gemisches der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, welches keine Hydroxynaphthensäuren enthält, behandelt man mit wässriger, vorzugsweise 10%iger Ätznatronlösung beim Siedepunkt des organischen Lösungsmittels unter Rühren während 1 Stunde. Nach Beendigung der alkalischen Behandlung läßt man das Reaktionsgemisch abstehen, wodurch vor der erhaltenen wässrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren die Lösung der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in dem organischen Lösungsmittel abgetrennt wird. Von den unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen trennt man durch Destillation das organische Lösungsmittel ab und leitet dieses wieder zur Stufe der Verdünnung des Gemisches der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen. Die wässrige Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren behandelt man mit Diäthylsulfat bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C während 1,5 bis 2 Stunden unter ständigem Rühren. Dann trennt man durch konventionelles Abstehenlassen das zum Niederschlag ausgefallene Natriumsulfat von den Naphthensäureäthylestern ab.

Die Naphthensäureäthylester unterwirft man einer Destillation unter Vakuum, welches 3 Torr beträgt, und entnimmt

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

55 860/11

- 7 -

die zwischen 75 °C und 170 °C siedende Fraktion. Diese Fraktion behandelt man mit wäßriger, vorzugsweise 10%iger Ätznatronlösung unter gleichzeitigem Abdestillieren des sich bildenden Äthylalkohols. Aus der wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren trennt man mit Hilfe von Mineralsäuren die Naphthensäuren in Form ihres Gemisches ab (die Natriumsalze der Naphthensäuren werden durch Mineralsäuren gespalten, wodurch die Naphthensäuren freigesetzt werden). Die erhaltenen Naphthensäuren weisen folgende Kennwerte auf: Reinheitsgrad der Naphthensäuren 96,5 bis 97 %, Gehalt an unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen 1,0 bis 1,6 Gewichtsprozent, Säurezahl in mg KOH je 1 g Naphthensäuren 230 bis 260, Farbe nach der jodometrischen Skala (Jodmenge) in 100 ml 10%iger wäßriger Lösung von Kaliumjodid) 20 bis 22, spezifisches Gewicht 0,9521 bis 0,9698, Brechungszahl 1,4530 bis 1,4649. Die Ausbeute an Naphthensäuren, bezogen auf die Ausgangs-Erdölfraction, beträgt 2,73 bis 3,98 Gewichtsprozent. Der im Verfahren verwendete Katalysator, das Gemisch der Naphthenate von Mangan und Kalium, stellt ein Gemisch von festen Salzen dar, die in den Erdölkohlenwasserstoffen gut löslich sind. Man erhält den Katalysator nach bekannten Verfahren, beschrieben in dem Buch von G. S. Petrow, A. I. Danllewitsch, A. Ju. Rabinowitsch "Entwicklung der Methoden der Oxidation von Ölen aus Erdöl und Mineralölen und die technische Verwendung der erhaltenen Produkte", Leningrad, Verlag "Goschimisdat", 1933, in Russisch.

Das Verfahren zur Herstellung des Katalysators wird durch folgende Reaktionen illustriert.

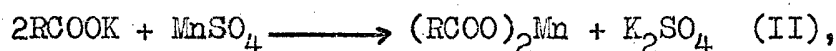
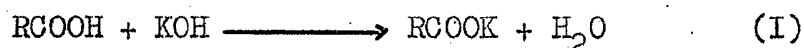
214 274

20.12.1979

WP O 07 C/214 274

- 8 -

55 860/11



worin RCOOH Naphthensäuren bedeutet.

Gemäß den genannten Reaktionen neutralisiert man die Naphthensäure mit 20%iger wäßriger Alkalilösung bei einer Temperatur von 80 bis 90 °C während 1 Stunde. Dann gibt man dem Kaliumnaphthenat enthaltenden Gemisch die nach der Reaktion berechnete Menge von Mangansulfat zu und führt bei analoger Temperatur die Austauschreaktion während 1,5 Stunden durch, durch die sich das Mangannaphthenat bildet.

Die vorgeschlagene Erfindung weist folgende Vorteile auf:

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Naphthensäuren weisen einen hohen Reinheitsgrad (96,5 bis 97 %) auf. Der Gehalt derselben an unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen ist niedrig (1,0 bis 1,6 Gewichtsprozent). Die erhaltenen Naphthensäuren stellen eine transparente homogene Flüssigkeit dar und können dadurch in der Lack- und Farbenindustrie verwendet werden. Der verwendete Katalysator gewährleistet eine selektive Durchführung des Verfahrens und die Herstellung von Naphthensäuren mit vorzugsweise 12 bis 15 Kohlenstoffatomen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214.274

55 860/11

- 9 -

Beispiel 1

200 kg der zwischen 250 °C und 350 °C siedenden Erdölfraktion, die folgende Kennwerte aufweist: Molekularmasse 224, spezifisches Gewicht 0,8550, Brechungszahl 1,468, Stockpunkt minus 50 °C, Flammpunkt 115 °C.

Gruppenkohlenwasserstoffzusammensetzung: aromatische Kohlenwasserstoffe 1,6 Gewichtsprozent, naphthenische Kohlenwasserstoffe 73,2 Gewichtsprozent, Paraffinkohlenwasserstoffe 25,2 Gewichtsprozent oxidiert man mit Sauerstoff bei einer Temperatur von 135 bis 140 °C und einem Sauerstoffverbrauch von 0,06 kg/kg.St, bezogen auf den Ausgangsrohstoff. Die Oxidation wird in Gegenwart eines Katalysators, eines Gemisches von Mangannaphthenat und Kaliumnaphthenat, das aus 35 Gewichtsprozent Mangannaphthenat und 65 Gewichtsprozent Kaliumnaphthenat besteht und in einer Menge von 1,5 %, bezogen auf das Gewicht des Ausgangsrohstoffes, genommen wird, durchgeführt. Die Dauer der Oxidation beträgt 4 Stunden. Durch die Oxidation erhält man 187,7 kg eines Gemisches von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, welches aus Naphthen-, aromatischen und Fettsäuren, den Produkten deren Überoxidation, Hydroxysäuren, sauren Estern, Ketonsäuren, Laktonen und Laktiden, besteht. Die Säurezahl des sauerstoffhaltigen Gemisches beträgt 28 mg KOH/g. Das erhaltene Gemisch der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen enthält folgende hauptsächlichsten Verbindungen: Naphthensäuren 15 Gewichtsprozent, Hydroxynaphthensäuren 0,9 Gewichtsprozent, unverseifbare organische sauerstoffhaltige Verbindungen 79 Gewichtsprozent.

Das Gemisch der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen verdünnt man mit 187,7 kg der zwischen 80 °C und 170 °C siedenden Benzinfraktion. Es fallen zum Niederschlag die

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

55 860/11

- 10 -

Hydroxynaphthensäuren aus, welche von der restlichen Lösung des Gemisches der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen abgetrennt werden, Die Hydroxynaphthensäuren können nach einer beliebigen bekannten Methode, beispielsweise durch Filtrieren, abgetrennt werden.

Die verbliebene Lösung des Gemisches der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Benzin in einer Menge von 375,4 kg behandelt man mit 8,04 kg einer 10%igen wäßrigen Ätznatronlösung. Die Behandlung mit Natronlauge führt man bei einer Temperatur von 80 bis 90 °C während 1 Stunde durch. Man läßt das erhaltene Reaktionsgemisch abstehen. Von der wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren trennt man die Lösung der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Benzin ab. Die letztere unterwirft man einer Destillation. Durch die Destillation trennt man 185,5 kg Benzin, welches man in der Stufe der Verdünnung des Gemisches der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen noch einmal verwendet, und 148,3 kg unverseifbare organische sauerstoffhaltige Verbindungen ab, deren Ausbeute, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches der in der Stufe der Oxidation des Ausgangsrohstoffes erhaltenen organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, 79 Gewichtsprozent beträgt.

Die wäßrige Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren behandelt man mit 15,7 Diäthylsulfat und führt die Reaktion bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C während 1,5 Stunden durch. Das Reaktionsprodukt trennt man von dem zum Niederschlag ausgefallenen Natriumsulfat durch übliches Abstellenlassen ab. Das genannte Reaktionsprodukt sind die Naphthensäureäthylester, die man in einer Menge von 29,4 kg erhält.

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

- 11 -

55 860/11

Aus den Naphthensäureäthylestern destilliert man durch Vakuumrektifikation (Vakuum = 3 Torr) die zwischen 75 °C und 170 °C siedende Fraktion in einer Menge von 8,82 kg ab. Die genannte Fraktion behandelt man mit 1,43 kg einer 10%igen wässrigen Ätznatronlösung und destilliert gleichzeitig densich dabei bildenden Äthylalkohol (2,9 kg) ab. Der verbliebenen wässrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren gibt man 1,74 kg Schwefelsäure zu und trennt dadurch 5,47 kg Naphthensäuren ab, welche folgende Güte-
werte aufweisen: Reinheitsgrad 96,5 %, Gehalt an unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen 1,3 Gewichtsprozent, Säurezahl in mg KOH je 1 g Naphthensäuren 245, Farbe nach der jodometrischen Skala 20, spezifisches Gewicht 0,9679, Brechungszahl 1,4638.

Die Ausbeute an Naphthensäuren, bezogen auf die Ausgangs-Erdölfraction, beträgt 2,73 %.

Beispiel 2

Zur Oxidation nimmt man 200 kg der zwischen 250 °C und 350 °C siedenden Erdölfraction, die folgende Kennwerte aufweist: Molekularmasse 240, spezifisches Gewicht 0,856, Brechungszahl 1,47, Stockpunkt minus 55 °C, Flammpunkt 120 °C.

Gruppenkohlenwasserstoffzusammensetzung: aromatische Kohlenwasserstoffe 2,0 Gewichtsprozent, naphthenische Kohlenwasserstoffe 75 Gewichtsprozent, Paraffinkohlenwasserstoffe 23 Gewichtsprozent.

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

- 12 -

55 860/11

Die Oxidation wird bei einer Temperatur von 136 °C und einem Sauerstoffverbrauch von 0,061 kg/kg.St in Gegenwart eines Katalysators, eines Gemisches der Naphthenate, welches aus 30 Gewichtsprozent Mangannaphthenat und 70 Gewichtsprozent Kaliumnaphthenat besteht, durchgeführt. Das Gemisch der Naphthenate wird in einer Menge von 1,82 %, bezogen auf das Gewicht der Ausgangserdölfraction, angewandt. Die Dauer der Oxidation beträgt 4,5 Stunden. Durch die Oxidation erhält man 190 kg eines Gemisches der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, dessen Säurezahl 25 mg KOH/g beträgt.

Das erhaltene Gemisch der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen enthält folgende hauptsächlichste Verbindungen: Naphthensäuren 16 Gewichtsprozent, Hydroxynaphthensäuren 1 Gewichtsprozent, unverseifbare organische sauerstoffhaltige Verbindungen 78 Gewichtsprozent.

Das erhaltene Gemisch verdünnt man mit 190 kg Benzin und trennt die zum Niederschlag ausgefallenen Hydroxynaphthensäuren in einer Menge von 1,9 kg ab. Die Lösung der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen in Benzin in einer Menge von 378,1 kg behandelt man mit 8,12 kg einer 10%igen wässrigen Ätznatronlösung bei einer Temperatur von 80 bis 90 °C während 1 Stunde. Das erhaltene Reaktionsgemisch läßt man abstehen. Von der wässrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren trennt man die Lösung der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Benzin ab. Die letztere unterwirft man einer Destillation. Durch die Destillation der Lösung der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Benzin trennt man 185,7 kg Benzin, das noch einmal verwendet werden kann, und 156 kg unverseifbare organische sauerstoffhaltige Verbindungen ab.

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

- 13 -

55 860/11

Die wäßrige Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren behandelt man mit 15,82 kg Diäthylsulfat bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C während 2 Stunden. Dabei erhält man 29,7 kg Naphthensäureäthylester. Aus den genannten Äthylestern der Naphthensäuren trennt man durch Vakuumrektifikation (Vakuum = 3 Torr) die zwischen 75 °C und 170 °C siedende Fraktion in einer Menge von 10,4 kg ab, die man mit 1,7 kg 10%iger wäßriger Ätznatronlösung behandelt. Von den Reaktionsprodukten trennt man 3,4 kg Äthylalkohol ab. Der wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren gibt man 2,1 kg Phosphorsäure zu und trennt dadurch 6,76 kg Naphthensäuren ab.

Die Gütewerte der Naphthensäuren sind wie folgt: Reinheitsgrad 97 %, Gehalt an unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen 1,58 Gewichtsprozent, Säurezahl 230 mg KOH/g, Farbe nach der jodometrischen Skala 22, spezifisches Gewicht 0,9698, Brechungszahl 1,4649.

Die Ausbeute an Naphthensäuren, bezogen auf die Menge des Ausgangsrohstoffes, beträgt 3,38 Gewichtsprozent.

Beispiel 3

Zur Oxidation nimmt man 200 kg der zwischen 250 °C und 350 °C siedenden Erdölfraktion, die folgende Kennwerte aufweist: Molekularmasse 220, spezifisches Gewicht 0,852, Brechungszahl 1,461, Stockpunkt minus 55 °C, Flammpunkt 110 °C.

Gruppenkohlenwasserstoffzusammensetzung: aromatische Kohlenwasserstoffe 0,4 Gewichtsprozent, naphthenische Kohlenwasserstoffe 70,4 Gewichtsprozent, Paraffinkohlenwasserstoffe 29,2 Gewichtsprozent.

214 274

20.12.1979

WF C 07 C/214 274

55 860/11

- 14 -

Die Oxidation der oben beschriebenen Erdölfraktion wird bei einer Temperatur von 138 °C und einem Sauerstoffverbrauch von 0,065 kg/kg.St in Gegenwart eines Katalysators, eines Gemisches der Naphthenate, welches aus 40 Gewichtsprozent Mangannaphthenat und 60 Gewichtsprozent Kaliumnaphthenat besteht, durchgeführt. Das Gemisch der Naphthenate nimmt man in einer Menge von 1,96 %, bezogen auf das Gewicht des Ausgangsrohstoffes. Die Dauer der Oxidation beträgt 4,5 Stunden. Durch die Oxidation erhält man 189 kg eines Gemisches der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, dessen Säurezahl 30 mg KOH/g beträgt.

Das erhaltene Gemisch der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen enthält folgende hauptsächliche Verbindungen: Naphthensäuren 15 Gewichtsprozent, Hydroxynaphthensäuren 0,8 Gewichtsprozent, unverseifbare organische sauerstoffhaltige Verbindungen 80 Gewichtsprozent.

Das erhaltene Gemisch verdünnt man mit 189 kg Benzin und trennt die zum Niederschlag ausgefallenen Hydroxynaphthensäuren in einer Menge von 1,5 kg ab. Die Lösung der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen in Benzin in einer Menge von 376,5 kg behandelt man mit 8,02 kg einer 10%igen wässrigen Ätznatronlösung bei einer Temperatur von 80 bis 90 °C während 1 Stunde. Das erhaltene Reaktionsgemisch läßt man abstehen. Von der wässrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren trennt man die Lösung der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Benzin ab. Die letztere unterwirft man einer Destillation. Durch die Destillation der Lösung der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Benzin trennt man 185,2 kg Benzin, das man noch einmal verwendet, und

214 274 20.12.1979

WP C 07 C/214 274

55 860/11

- 15 -

151,2 kg unverseifbare organische sauerstoffhaltige Verbindungen ab.

Die wäßrige Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren behandelt man mit 15,62 kg Diäthylsulfat bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C während 1,5 Stunden. Dabei erhält man 29,2 kg Naphthensäureäthylester. Aus den genannten Naphthensäureäthylestern trennt man durch Vakuumrektifikation (Vakuum = 3 Torr) die zwischen 75 °C und 170 °C siedende Fraktion in einer Menge von 9,34 kg ab, die man mit 1,46 kg 10%iger wäßriger Ätznatronlösung behandelt. Von den Reaktionsprodukten trennt man 2,9 kg Äthylalkohol ab. Der wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren gibt man 1,64 kg Salzsäure zu und trennt dadurch 5,5 kg Naphthensäuren ab.

Die Gütewerte der Naphthensäuren sind wie folgt: Reinheitsgrad 97 %, Gehalt an unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen 1,1 Gewichtsprozent, Säurezahl 260 mg KOH/g, Farbe nach der jodometrischen Skala 22, spezifisches Gewicht 0,9528, Brechungszahl 1,4532.

Die Ausbeute an Naphthensäuren, bezogen auf die Menge der Ausgangserdölfraction, beträgt 2,75 Gewichtsprozent.

Beispiel 4

Zur Oxidation nimmt man 200 kg der zwischen 250 °C und 350 °C siedenden Erdölfraction, die folgende Kennwerte aufweist: Molekularmasse 228, spezifisches Gewicht 0,856, Brechungszahl 1,4708, Stockpunkt minus 55 °C, Flammpunkt 115 °C.

Gruppenkohlenwasserstoffzusammensetzung: aromatische Kohlenwasserstoffe 1,4 Gewichtsprozent, naphthenische Kohlenwasserstoffe 74,6 Gewichtsprozent, Paraffinkohlenwasserstoffe 24,0 Gewichtsprozent.

Die Oxidation der oben beschriebenen Erdölfraction wird bei einer Temperatur von 135 bis 140 °C und einem Sauerstoffverbrauch von 0,06 kg/kg.St in Gegenwart eines Katalysators, eines Gemisches der Naphthenate, welches aus 35 Gewichtsprozent Mangannaphthenat und 65 Gewichtsprozent Kaliumnaphthenat besteht, durchgeführt. Das Gemisch der Naphthenate nimmt man in einer Menge von 2,5 %, bezogen auf den Ausgangsrohstoff. Die Dauer der Oxidation beträgt 4,5 Stunden. Durch die Oxidation erhält man 139,7 kg eines Gemisches der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, dessen Säurezahl 25 mg KOH/g beträgt.

Das erhaltene Gemisch der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen enthält folgende hauptsächliche Verbindungen: Naphthensäuren 15 Gewichtsprozent, Hydroxynaphthensäuren 0,1 Gewichtsprozent, unverseifbare organische sauerstoffhaltige Verbindungen 82 Gewichtsprozent.

Das erhaltene Gemisch verdünnt man mit 209,5 kg Petroläther und trennt die zum Niederschlag ausgefallenen Hydroxynaphthensäuren in einer Menge von 0,2 kg ab. Die Lösung der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Petroläther in einer Menge von 349,2 kg behandelt man mit 3,98 kg einer 10%igen wässrigen Ätznatronlösung beim Siedepunkt des Petroläthers während 1 Stunde. Das erhaltene Reaktionsgemisch läßt man abstehen. Von der wässrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren trennt man die Lösung der unver-

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

55 860/11

- 17 -

seifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Petroläther ab. Die letztere unterwirft man einer Destillation. Durch die Destillation der Lösung der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Petroläther trennt man 185 kg Petroläther, den man noch einmal verwendet, und 174,5 kg unverseifbare organische sauerstoffhaltige Verbindungen ab.

Die wäßrige Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren behandelt man mit 15,6 kg Diäthylsulfat bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C während 1,5 Stunden. Dabei erhält man 29,2 kg Äthylester der Naphthensäuren. Aus den genannten Äthylestern der Naphthensäuren trennt man durch Vakuumrektifikation (Vakuum = 3 Torr) die zwischen 75 °C und 170 °C siedende Fraktion in einer Menge von 9,4 kg ab, die man mit 1,50 kg 10%iger wäßriger Ätznatronlösung behandelt. Von den Reaktionsprodukten trennt man 3 kg Äthylalkohol ab. Der wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren gibt man 1,7 kg Schwefelsäure zu und trennt dadurch 7,97 kg Naphthensäuren ab.

Die Gütewerte der Naphthensäuren sind wie folgt: Reinheitsgrad 96,8 %, Gehalt an unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen 1,6 Gewichtsprozent, Säurezahl 230 mg KOH/g, Farbe nach der jodometrischen Skala 22, spezifisches Gewicht 0,9521, Brechungszahl 1,4530.

Die Ausbeute an Naphthensäuren, bezogen auf die Menge der Ausgangserdölfraction, beträgt 3,98 Gewichtsprozent.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Naphthensäuren, welches Oxidation einer zwischen 250 und 350 °C siedenden Erdölfraction mit Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur vorsieht, gekennzeichnet dadurch, daß man den Sauerstoff zur Durchführung der Oxidation in einer Menge von 0,06 bis 0,065 kg/kg.St verwendet, das Verfahren bei einer Temperatur von 135 bis 140 °C durchführt, als Katalysator ein Gemisch von Naphthenaten, welches aus 30 bis 40 Gewichtsprozent Mangannaphthenat und 60 bis 70 Gewichtsprozent Kaliumnaphthenat besteht, in einer Menge von 1,5 bis 2,5 %, bezogen auf das Gewicht der Ausgangs-Erdölfraction, verwendet, das durch die Oxidation erhaltene Gemisch der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welches Hydroxynaphthen- und Naphthensäuren enthält, mit einem gegenüber diesem Gemisch inerten organischen Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:1,5 verdünnt, wobei sich ein Niederschlag von Hydroxynaphthensäuren bildet, der abgetrennt wird, die Lösung des keine Hydroxynaphthensäuren enthaltenden Gemisches der organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in dem organischen Lösungsmittel mit wäßriger Ätznatronlösung beim Siedepunkt des organischen Lösungsmittels behandelt, von der erhaltenen wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren die Lösung der unverseifbaren organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in dem organischen Lösungsmittel abtrennt, die wäßrige Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren mit Diäthylsulfat bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C behandelt, dadurch Äthylester der Naphthensäuren erhält, aus denen man durch Rektifikation bei einem Vakuum von 3 Torr, die zwischen 75 und 170 °C siedende Fraktion

214 274

20.12.1979

WP C 07 C/214 274

- 19 -

55 860/11

der Naphthensäureäthylester abdestilliert, die abgetrennte Fraktion mit wäßriger Ätznatronlösung behandelt und aus der erhaltenen wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Naphthensäuren unter Verwendung von Mineralsäuren das Endprodukt abtrennt.