

Pat.-Abt. Bkf.-Ham/Am
R 646

E I e

Verfahren zur Herstellung wertvoller Wachssäuren.

Bei der Oxydation hochsiedender Paraffinkohlenwasserstoffe mit Luft entsteht ein Gemisch von Carbonsäuren und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen der verschiedensten Art (Aldehyde, Ketone, Alkohole, Lactone, Ester, Oxysäuren, Dicarbonsäuren usw.). Die Reaktionsmasse enthält gleichzeitig auch grössere Mengen von unveränderten Kohlenwasserstoffen (Neutralöl). Die Isolierung der entstandenen Carbonsäuren ist ein wichtiges Ziel der Technik, bereitet jedoch erhebliche Schwierigkeiten. Besonders wichtig ist die Herstellung reiner Fettsäuren, deren Molekül 11 - 19 Kohlenstoffatome enthält und die zur Gewinnung von Seifen und seifenartigen Erzeugnissen dienen können. Daneben haben auch noch höhermolekulare Carbonsäuren mit 20 und mehr Kohlenstoffatomen im Molekül, die man als Wachssäuren zu bezeichnen pflegt, neuerdings grössere Bedeutung gewonnen.

Zur Isolierung der entstandenen Carbonsäuren pflegt man zunächst das Rohoxydat mit wässrigen Alkalilösungen zu verseifen, wobei sich ein Teil der unverseifbaren Anteile abscheidet. Aus der entstandenen wässrigen Lösung kann man den Rest der nicht oxydierten Bestandteile mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel extrahieren. (z.B. mit Benzin). Bei Fettsäuren im Seifenbereich führt diese Arbeitsweise im allgemeinen zum Erfolg. Für höhermolekulare Wachssäuren ist dieses Verfahren jedoch nicht geeignet, weil sich die Verseifungsprodukte dieser Säuren nicht oder nur unvollständig in Wasser lösen.

Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten hat man zur Auflösung der Seifen Alkohole verschiedener Kettenlänge zugesetzt, um auf diese Weise die Alkaliseifen der hochmolekularen Wachssäuren in Lösung zu bringen. Hierbei zeigte sich jedoch der Nachteil, dass die Alkohole teilweise auch in das als Extraktionsmittel verwendete Benzin übergehen. Infolgedessen wird eine gewisse Seifenmenge mit den unverseifbaren Anteilen aus den zur Behandlung kommenden Oxydationsprodukten herausgelöst, Da nun die abgetrennten unverseifbaren Bestandteile (Neutral-

81) von neuem in den Verfahrenskreislauf zurückgeführt werden sollen, entsteht durch darin vorhandene grössere Seifenmengen der Nachteil, dass diese zu unerwünschten niedrig molekularen Verbindungen abgebaut werden.

Man hat auch bereits vorgeschlagen, die bei der Neutralisation von Paraffin-Oxydations-Produkten entstehenden Seifenlösungen einzudampfen und die dabei anfallenden festen Produkte mit organischen Lösungsmitteln zu extrahieren. Wenn hierbei das Wasser nicht restlos entfernt war, so tritt während der Extraktion eine Gelatinierung der Reaktionsmasse ein. Dies hat den Nachteil, dass eine nur unvollkommene Extraktion erreichbar ist.

Dieser Übelstand tritt nicht ein, wenn man die Fettsäure unter möglichst weitgehendem Ausschluss von Wasser verseifen würde. Es ist jedoch ausserordentlich schwierig eine Verseifung der Paraffin-Oxydationsprodukte in völliger Abwesenheit von Wasser durchzuführen. Durch unvollständige Verseifung bleibt ein Teil der Fettsäuren unverändert und wird mit dem Unverseifbaren herausgelöst. Aus diesem Grunde ist diese Arbeitsweise technisch bisher kaum verwendet worden.

Man kann die Seifen auch durch Eindampfung zur Abscheidung bringen, um sie danach in zerkleinertem Zustande mit Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln zu extrahieren. Hierbei ist jedoch z.B. bei Erdalkali- und Metallseifen, eine mehrmalige Extraktion erforderlich, wenn man die unverseifbaren Anteile vollständig aus den zur Verarbeitung kommenden Oxydationserzeugnissen entfernen will. Ausserdem besteht bei solchen Produkten, die mit Hilfe der Luftoxydation erzeugt wurden, der Nachteil, dass sich die vorhandenen Ester, Estolide, Lactone usw. von den Fettsäuren nicht abtrennen lassen, sondern trotz aller Mühe im Extraktionsrückstand verbleiben. Man erkennt diese Tatsache daran, dass die isolierten Fettsäuren noch eine erhebliche Differenz zwischen Säurezahl und Verseifungszahl aufweisen.

Schliesslich hat man auch das Unverseifbare dadurch von den Fettsäuren getrennt, dass man das bis zur Trockne eingedampfte Seifengemisch einer Vakuumdestillation oder Wasserdampf

destillation unterwarf. Diese Arbeitsweise ist für die Abtrennung des Unverseifbaren aus den Oxydaten besonders hochsiedender Paraffine, speziell der Hartparaffine ebenfalls nicht anwendbar, da die anzuwendenden Siedetemperaturen so hoch liegen, dass eine Zersetzung der Seifen eintritt.

Es wurde nun gefunden, dass sich aus den Oxydationsprodukten von hochschmelzenden Paraffinen Wachssäuren in reinem Zustande ohne Schwierigkeit isolieren lassen, wenn man bei der Oxydation, Neutralisation und Extraktion bestimmte Bedingungen einhält.

Als Ausgangsmaterial der Oxydation sind besonders gut synthetische Paraffine der katalytischen Kohlenoxydhydrierung geeignet, die oberhalb von 450°C sieden und einen oberhalb von 90°C liegenden Schmelzpunkt aufweisen. Ihre Oxydation wird vornehmlich mit Chromschwefelsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure oder Schwefelsäure durchgeführt.

Die Verseifung der erhaltenen Oxydationsprodukte muss mit hochkonzentrierter Kalilauge vorgenommen werden, die nicht mehr als annähernd 50 % Wasser enthalten darf. Die Verseifung erfolgt in einem heizbaren Knetwerk, wobei die Masse so lange durchgerührt wird, bis auch die letzten Spuren Wasser vollständig entfernt sind. Die Verseifung erfolgt zwischen $100 - 130^{\circ}\text{C}$, zweckmässig bei 120°C . Bei unterhalb von 100°C liegenden Temperaturen ist nur eine unvollkommene Verseifung erreichbar, während oberhalb von 130° unter Umständen eine Verfärbung der Seifen auftritt.

Die erforderlichen Alkalimengen belaufen sich auf etwa 150 % der für die jeweils festgestellte Neutralisationszahl theoretisch erforderlichen Menge. Hierbei ist zu beachten, dass Natronlauge ungeeignet ist und erfindungsgemäss nur mit Kalilauge gearbeitet werden kann. Nach der Neutralisation werden die oxydierten Anteile des Ausgangsmaterials durch Extraktion bei einer Temperatur entfernt, die dicht unterhalb des Erweichungspunktes des verseiften rohen Oxydationsproduktes liegt. Als Lösungsmittel für diese Extraktion findet eine ganz eng

geschnittene Benzinfraktion und zwar vornehmlich eine Heptanfraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung Anwendung.

Die durch Extraktion von unerwünschten Bestandteilen befreiten Kalisalze der in Frage kommenden Wachssäuren werden mit verdünnten Mineralsäuren in der üblichen Weise gespalten. Bei der Spaltung werden normalerweise Temperaturen von 100°C zur Anwendung gebracht. Wenn die abzuscheidende Wachssäure oberhalb von 100°C schmilzt, arbeitet man zweckmässig bei etwas erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck im Autoklaven oder gibt soviel über 100° siedendes Schwerbenzin zu, dass der Schmelzpunkt des Wachssäure-Benzingemisches unter 100° liegt.

Ein besonderer Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, dass man durch nur einmalige Extraktion hochmolekulare Wachssäuren erhalten kann, die praktisch völlig frei von unverseifbaren Bestandteilen sind. Diese Säuren enthalten fast keine Nebenprodukte und weisen eine Zusammensetzung und Reinheit auf, wie sie aus den Produkten der Paraffin-Luftoxydation in diesem Molekularbereich nicht erhalten werden kann. Säuren des Seifenbereiches sind nur in äusserst geringer Menge vorhanden. Die abgetrennten unverseifbaren Bestandteile sind praktisch frei von Säuren oder Seifen und entsprechen in ihrer Zusammensetzung fast völlig dem bei der Oxydation-als-Ausgangsmaterial verwendeten Paraffin, sodass sie ohne weiteres in den Verfahrenskreislauf zurückkehren können.

Die erfindungsgemäss in reiner Form gewonnenen hochmolekularen Wachssäuren weisen im Mittel etwa 30 Kohlenstoffatome im Molekül auf und sind für viele Verwendungszwecke geeignet. Man kann sie beispielsweise bei der Herstellung von Bohnermassen, Lederpflegemitteln, Leder- und Schmierfetten und bei der Zubereitung von Emulsionen fester und flüssiger Art verwenden. Für diese Zwecke würden bisher im allgemeinen Wachssäuren verwendet, die aus festem Montanwachs hergestellt waren, da synthetische Produkte bisher nicht zur Verfügung standen.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Es wurden 40 kg eines Oxydationsproduktes, dessen Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer bei 91°C lag und das durch Oxydation eines Hartparaffins der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure hergestellt war, eine Neutralisationszahl von 71 und eine Verseifungszahl von 79 aufwies, bei 120°C in einem Knetwerk mit einer Lösung von 4250 g Kaliumhydroxyd in 2000 ccm Wasser durchgearbeitet. Durch entsprechende Kühlung wurde die Temperatur dauernd auf 120°C gehalten. Nach einstündiger Knetdauer trat eine Verdickung der Masse ein. Die Behandlung wurde bei 120°C weitere 4 Stunden lang fortgesetzt, bis das gesamte vorhandene Wasser verdampft war. Danach wurde das verseifte Produkt der Abkühlung überlassen. Die abgekühlte Masse wurde mit Hilfe einer Mühle fein pulverisiert.

Von dem pulverförmigen Neutralisationsprodukt extrahierte man 10 kg in einem nach dem Soxhlet-Prinzip arbeitenden Extraktionsapparat 8 Stunden lang mit einer zwischen $90-100^{\circ}\text{C}$ siedenden Heptanfraktion aus der Kohlenoxydhydrierung. Als Extrakt ergaben sich 4500 g eines fast reinen Paraffins, dessen Neutralisationszahl sich auf 1,8 und dessen Verseifungszahl sich auf 5,8 belief. Seine Penetrometerzahl wurde zu 4,8 festgestellt, während der Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer bei 91°C lag.

Der bei der Extraktion verbleibende Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier angesäuert und solange erhitzt, bis die vorhandenen Seifen restlos zerlegt waren. Es ergaben sich 5200 g hochmolekulare Fettsäuren mit folgenden Kennzahlen: Neutralisationszahl = 145,5 ; Verseifungszahl = 150,3 ; Penetrometerzahl = 4,0 ; Erstarrungspunkt = 90°C .

Ausführungsbeispiel 2:

Ein auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung hergestelltes Hartparaffin, dessen Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer bei 92°C lag, wurde in geschmolzenem Zustande durch Chloreinleitung so weit chloriert, bis 8 % Chlor auf-

genommen waren. Aus dem Chlor-Additionsprodukt wurde sodann bei 320°C das Chlor abgespalten und darauf mit einer massig konzentrierten Chromschwefelsäure so lange oxydiert, bis die Masse eine Neutralisationszahl von 91,5 und eine Verseifungszahl von 102 aufwies. Von diesem Oxydationsprodukt wurden 40 kg in einem heizbaren Knetwerk bei 120°C geschmolzen und in die geschmolzene Masse im Verlauf einer Stunde eine aus 5,5 kg Kaliumhydroxyd und 3 Ltr. Wasser bestehende Lösung eingetragen. Die Masse wurde danach weitere 4 Stunden bei 120°C durchgeknetet, wobei nach einer Stunde Verdickung der Reaktionsmasse eintrat. Das erhaltene Verseifungsprodukt pulverisierte man in einer Mühle möglichst fein, trocknete darauf nochmals und behandelte die Masse schliesslich in einer Extraktionsapparatur 5 Stunden lang mit einer Heptanfraktion, die auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen war. Bei der Extraktion verblieb als Rückstand 25,5 kg. Dieser Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, ausgewaschen und getrocknet. Es ergab sich dabei ein Wachssäuregemisch, das folgende Kennzahlen aufwies: Neutralisationszahl = 141, Verseifungszahl = 153, Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer = 91°C.

Aus dem bei der Extraktion entstandenen Extrakt wurden nach dem Abdampfen des Heptans 14,4 kg unverseifbares Paraffin gewonnen, das eine Neutralisationszahl von 2,5 und eine Verseifungszahl von 3,7 aufwies. Dieses Material wurde erneut chloriert und nach der Chlorabspaltung in der gleichen Weise oxydiert.

Ausführungsbeispiel 3:

Ein Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das einen Stockpunkt von 91°C aufwies, wurde mit Nitrose in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure oxydiert, bis es eine Neutralisationszahl von 28 und eine Verseifungszahl von 34 aufwies. Von diesem Oxydationsprodukt wurden 40 kg in der aus den vorhergehenden Ausführungsbeispielen ersichtlichen Weise, mit einer Lösung verseift, die aus 2040 g KOH und 1000 g Wasser bestand. Das Verseifungsprodukt pulverisierte man, um es danach annähernd 5 - 6 Stunden mit einer Heptanfraktion der ka-

analytischen Kohlenoxydhydrierung zu extrahieren. Nach dem Ansäuern, Auswaschen und Trocknen des Extraktionsrückstandes ergaben sich 8,5 kg reine Wachssäuren, die eine Neutralisationszahl von 109, eine Verseifungszahl von 118 und einen Erstarrungspunkt von 104°C (gemessen am rotierenden Thermometer) aufwiesen. Aus dem Extrakt erhielt man nach dem Abdampfen der Heptanfraktion noch 30,8 kg unverseifbares Hartparaffin, das eine Neutralisationszahl von 1,5, eine Verseifungszahl von 3,7 und einen Stockpunkt von 91°C aufwies. Es wurde in der gleichen Weise von neuem zur Oxydation benutzt.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung wertvoller Wachssäuren durch Oxydation synthetischer Hartparaffine, Neutralisation der erhaltenen Oxydationsprodukte, Extraktion der darin vorhandenen Paraffinkohlenwasserstoffe und anschliessende Zerlegung der isolierten Seifen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxydation der Hartparaffine mit Chromsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure erfolgt, worauf anschliessend mit einer konzentrierten Kalilauge neutralisiert und mit einer unterhalb des Erweichungspunktes der neutralisierten Reaktionsmasse siedenden synthetischen Kohlenwasserstofffraktion, zweckmässig mit einer Heptanfraktion, extrahiert und schliesslich zwecks Spaltung eine Behandlung mit Mineralsäure angeschlossen wird.

RUHRCHIMIE AKTIENGESELLSCHAFT