

Pat.-Abt. Ham/am
R 652

Verfahren zur Veredlung von Destillationsrückständen der Paraffinoxydation

E III a

Wenn ein auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnener Paraffingatsch unter Anwendung geeigneter Kontakte mit Luft in an sich bekannter Weise oxydiert wird, entsteht ein rohes Oxydationsprodukt, aus dem durch Abtrennung der nicht veränderten Paraffine ein Fettsäuregemisch gewonnen werden kann. Bei der Vakuumdestillation dieses Fettsäuregemisches ergibt sich ein pechartiger Destillationsrückstand, der eine dunkel gefärbte, weiche Masse mit schwach fettsäureartigem Geruch bildet. Dieses, meist als "Oxydpech" bezeichnete Material stellt ein schwer definierbares Gemisch von zahlreichen sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen dar und enthält z.B. Fettsäuren, Ketone, Laktone, Estolide. Seine Neutralisationszahl beläuft sich durchschnittlich auf 75 - 80, während die Verseifungszahl zwischen 125 - 135 und der Erstarrungspunkt bei annähernd 75°C liegt.

Wegen des ausserordentlich verwickelten Aufbaus derartiger Oxydpeche ist ihre unmittelbare Verwendung sehr schwierig. Auch ihre Aufarbeitung bereitet sehr grosse Schwierigkeiten und lässt sich mit normalen Raffinationsmitteln praktisch nicht durchführen. Man hat zwar bereits vorgeschlagen, diese Destillationsrückstände durch Behandlung mit nicht oxydierenden Mineralsäuren unter Zumischung von Wasser in Produkte überzuführen, die keine Wasserqueilbarkeit mehr besitzen und beim Aufstreichen eine gute Haftfestigkeit aufweisen, wobei der erzeugte Film gute Trocknungseigenschaften und gleichzeitig auch eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Wasser besitzt.

Es wurde gefunden, dass man durch eine schonende oxydative Behandlung das Oxydpech in ganz besonders wertvolle Produkte überführen kann. Zu diesem Zweck oxydiert man die Masse mit einer Auflösung von Alkalibichromat in Schwefelsäure. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung ergeben sich gelbbraun gefärbte Produkte, die vorwiegend aus Fettsäuren bestehen und dem Ausgangsmaterial gegenüber

eine wesentlich verringerte Differenz zwischen Neutralisationszahl und Verseifungszahl besitzen.

Man kann das Oxydpech aber auch zunächst mit hochkonzentrierter Alkalilauge verseifen. In diesem Fall ergibt sich bereits nach dem Ansäuern ein Produkt mit wesentlich erhöhter Neutralisationszahl und Verseifungszahl. Darauf wird die eigentliche Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure angeschlossen, wobei sich die Ausbeute erheblich verbessert. Gleichzeitig ergibt sich eine wesentliche Ersparnis an Oxydationsmitteln.

Man hat zwar bereits vorgeschlagen, Paraffine, natürliche Wachse und Rohmontanwachs mit Bichromatschwefelsäure zu oxydieren bzw. zu raffinieren. Hieraus war jedoch keineswegs die erfolgreiche Behandlung von schwer aufzuarbeitenden Oxydpechen der Paraffinoxydation vorauszusehen, da es beispielsweise bei natürlich vorkommenden Wachsen nur auf eine Entfernung färbender Bestandteile ankommt, während es sich bei der Paraffinoxydation nur um eine Überführung von Kohlenwasserstoffen in Fettsäuren handelt. Demgegenüber muss beim Oxydpech sowohl eine Aufspaltung, als auch eine Oxydation sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen stattfinden. Vom Rohmontanwachs, das auch bereits mit Bichromatschwefelsäure behandelt wurde, unterscheidet sich das Oxydpech durch seinen grundsätzlich anderen und äusserst verwickelten Aufbau, da es eine Vielzahl sauerstoffhaltiger Verbindungen enthält, deren glatte Oxydierbarkeit nicht vorauszusehen war. Dies umso mehr, da auch die zokeritartige Struktur des Oxydpechs auf einen erheblich verwickelteren Aufbau derartiger Rückstände schliessen liess.

Die bei der erfindungsgemässen Verarbeitung des Oxydpechs entstehenden Endprodukte sind ausserordentlich vielseitig verwendbar, beispielsweise als Aufschlussmittel für Farbphasen. Mit besonderem Vorteil können sie als Emulgatoren zur Herstellung flüssiger Emulsionen Anwendung finden.

Zur Aufarbeitung des Oxydpechs wird die Oxydation mit einer 40%igen Schwefelsäure, der annähernd 10% Alkalibichromat zugesetzt werden, bei etwa 75°C durchgeführt. Nach Beendigung der Oxydation wird das Säuregemisch entfernt. Es

verbleibt sodann ein schwach grün gefärbtes Endprodukt, das sich durch eine Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung oder mit Hilfe ähnlicher Oxydationsmittel weitgehend aufhellen lässt.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Von einem Rückstand der Paraffinoxydation, der mit Hilfe einer Vakuumdestillation von durch Luftoxydation aus Paraffingatsch gewonnenen Fettsäuren angefallen war (Oxydpech), und eine Neutralisationszahl von 75, bzw. eine Verseifungszahl von 130 aufwies, wurden 100 g unter lebhaftem Rühren mit einer Lösung auf 70°C erhitzt, die aus 125 g Natriumbichromat und 1250 g annähernd 40 %iger Schwefelsäure bestand. Nach Beendigung der ersten stürmischen Reaktion wurde die Temperatur auf 110°C gesteigert. Nach etwa einer Stunde war die Umsetzung beendet. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das raffinierte Oxydpech von der verbrauchten Chromsulfatlösung abgossen und die gleiche Behandlung mit frischer Alkalibichromat-Schwefelsäure-Lösung wiederholt. Nach dreimaliger Oxydation erhielt man ein Produkt, das noch etwas grünlich gefärbt war. Durch Verseifung mit Natronlauge in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Wasserstoffsperoxyd und anschließende Ausfällung der Fettsäuren mit Hilfe von Mineralsäuren liess sich die durch Chrom verursachte grüne Färbung beseitigen, sodass man nach dem Reinigen ein gelbbraunes Produkt mit einer Neutralisationszahl 159 und einer Verseifungszahl 195 erhielt. Der Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer lag bei 78°C. Die Ausbeute an raffiniertem Oxydpech belief sich auf 78 %.

Ausführungsbeispiel 2:

Von dem im ersten Beispiel verwendeten Destillationsrückstand wurden 100 g mit 150 % der für eine Verseifung der vorhandenen Ester notwendigen Kalilauge in 50 %iger wässriger Lösung behandelt. Nach beendeter Verseifung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgefallene Produkt das nach dem Auswaschen mit Wasser und anschließender Trocknung eine Neutralisationszahl von 126 und eine Verseifungszahl

von 135 aufwies, wurde mit einer Lösung von 125 g Natriumbichromat in 1250 g annähernd 40 %iger Schwefelsäure auf 70°C erwärmt. Nachdem die anfangs heftige Reaktion etwas nachgelassen hatte, wurde noch eine Stunde lang auf 105 - 110°C erhitzt. Nach ausreichender Reinigung mit Wasser erhielt man in einer Ausbeute von 87,5 % ein Produkt, das eine Neutralisationszahl von 160 und eine Verseifungszahl von 192 aufwies. Wenn man die gleiche Behandlung mit Alkalibichromat-Schwefelsäure wiederholte, dann stieg die Neutralisationszahl auf 179 und die Verseifungszahl auf 198, während die Ausbeute an raffiniertem Oxydpech sich danach auf 82 % belief.

Die im ersten Beispiel erwähnte Behandlung des raffinierten Oxydpechs mit Natronlauge und Wasserstoffsupperoxyd kann auch hier angeschlossen werden, falls das Endprodukt noch eine grünliche Farbe zeigt.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Aufarbeitung von Destillationsrückständen der Paraffinoxydation (Oxydpech), d a d u r c h ~~g e k e n n z e i c h n e t~~, dass man diese Rückstände mehrmals bei erhöhter Temperatur mit schwefelsauren Alkalibichromatlösungen behandelt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man das zur Verarbeitung kommende Oxydpech vor der Behandlung mit Alkalibichromat-Schwefelsäure mit überschüssiger Alkalilauge verseift und mit verdünnter Mineralsäure wieder ansäuert.