

Pat.-Abt. Ham/Am  
R 669

E I a

E I c

E I f

A V

A V

Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren oder deren Derivaten aus alkalischen Laugungskonzentraten

Die bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung anfallenden rohen Kohlenwasserstoffgemische werden durch alkalische Wäscherung von darin vorhandenen Carbonsäuren befreit. Eine derartige alkalische Laugung kann nach Patent .... (Anmeldung R. 115 143 IVa/12 o) mit konzentrierten Alkalilösungen im Kreislauf ausgeführt werden. In diesem Fall erhält man alkalische Konzentrate von pastenförmiger Beschaffenheit, die neben verseiften Fettsäuren und Wasser auch grössere Mengen von Kohlenwasserstoffen sowie Alkohole und Ester enthalten.

Die unverseifbaren Anteile (Neutralöle) müssen möglichst weitgehend entfernt werden, wenn man Seifen oder möglichst reine Fettsäuren gewinnen will. Nach dem Patent ... (Anmeldung R. 110 735 IVa/23 e) kann man die Trennung mit Wasser und Alkoholen vornehmen, wobei man wässrige Seifenlösungen erhält, die man aussäuern oder eindampfen muss. Erfindungsgemäss lassen sich durch eine zweckmässige und bisher nicht verwendete Kombination bekannter Massnahmen aus alkalischen Konzentraten in ganz überraschender Weise einwandfreie und in geruchlicher Beziehung voll befriedigende Seifen oder Fettsäuren gewinnen.

Zur Beseitigung des freien Alkalis werden dem alkalischen Konzentrat zunächst Carbonsäuren zugesetzt, die sich aus dem Konzentrat selbst gewinnen lassen. Auf diese Weise vermeidet man, dass fremde Säuren in das Material hineinkommen und erzielt eine vollkommene Ausnutzung des vorhandenen Alkalis. Die zugesetzten rohen Fettsäuren werden in einem getrennten Arbeitsgang aus einer vorher abgezweigten Menge des alkalischen Konzentrats durch Ansäuern gewonnen.

Erfindungsgemäss wird die neutralisierte Masse nunmehr erhitzt. Aus der geschmolzenen, kein freies Alkali enthaltenden Masse werden dabei Neutralöle und Wasser ausgetrieben. Da das Verhältnis von Wasser zu Öl in der geschmolzenen Masse etwa wie 1 : 1 ist, bei einer Wasserdampfdestillation jedoch der Wasseranteil etwa drei mal so hoch ist wie das mitgerissene Öl, so setzt man zweckmässig im oberen Teil des Schmelz-

kessels Frischdampf zu. Hierbei wird das vorhandene Neutralöl bereits im weiten Umfang entfernt. Der eingeleitete Frischdampf und der aus der <sup>Masse</sup>ausgetriebene Wasserdampf werden kondensiert, wobei sich das übergegangene Neutralöl als obere Schicht abscheidet. Nach Beendigung der Dampfbehandlung erhitzt man die Masse bis auf annähernd  $120^{\circ}\text{C}$ . Hierbei entweichen nochmals Öl- und Wasserdämpfe.

Nun wird die Masse verdüst oder durch Abkühlung zum Erstarrten gebracht und mit Hilfe mechanischer Zerkleinerungsvorgänge möglichst weitgehend aufgeteilt. Die zerkleinerte Masse, welche eine erheblich vergrößerte Oberfläche aufweisen soll, wird danach etwa 20 Stunden mit erwärmter Luft behandelt, deren Temperatur zwischen  $120$  und  $180^{\circ}$  gehalten wird. Nach Beendigung der Luftbehandlung erhält man eine Seife, die nur noch geringe Mengen von Unverseifbarem aufweist und praktisch geruchlos ist. Gegebenenfalls werden Aufteilung und Luftbehandlung mehrmals wiederholt.

Durch Behandlung mit Mineralsäuren kann man aus der gewonnenen Seife in der üblichen Weise freie Carbonsäuren gewinnen, die zur weiteren Reinigung fraktioniert oder in Fettsäuren und Oxyfettsäuren zerlegt werden können.

Weitere Einzelheiten sind aus dem nachstehenden Ausführungsbeispiel ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel:

Man durch wiederholte alkalische Waschung von zwischen  $160$  -  $340^{\circ}\text{C}$  siedenden rohen Syntheseprodukten der katalytischen Kohlenoxydhydrierung erhaltenes alkalisches Konzentrat, das beispielsweise nach dem Verfahren der Patentanmeldung R 115 143 IVa/120 gewonnen war, wies folgende Zusammensetzung auf: 30 % Wasser, 20 % Fettsäuren ( $\text{C}_9$ - $\text{C}_{16}$ ), 35 % Kohlenwasserstoffe, 6 % Alkohole ( $\text{C}_8$ - $\text{C}_{15}$ ), 5 % Ester und 4 % Asche. Von diesem Produkt brachte man 750 kg in einen 2 000 l fassenden, mit Dampfschlange versehenen Schmelzkessel. Gleichzeitig setzte man 60 kg einer Rohfettsäure zu, die eine Säurezahl von 110, eine Verseifungszahl von 120 und eine Hydroxylzahl von 60 aufwies. Diese Rohfettsäure war aus einer zuzusätzlichen Menge der erwähnten alkalischen Konzentrate vor-

her mit Schwefelsäure abgeschieden worden.

Die aus dem alkalischen Konzentrat und der zugesetzten Rohfettsäure bestehende Mischung wurde auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt und unter ausreichender Durchrührung zusammengeschmolzen. Die hierbei entweichenden Dämpfe kondensierte man. Bei der weiteren Erhitzung der Masse wurden dem oberen Raum des Schmelzkessels in langsamem Strom gleichzeitig stündlich ca. 40 kg Frischdampf (0,5 - 2 atü) zugeführt.

Das anfallende Kondensat enthielt 20 - 30 % Neutralöl. Innerhalb von 24 Stunden wurden insgesamt 250 l Neutralöl und ungefähr 1.000 l Kondenswasser abgetrieben. Das Öl hatte eine Dichte von 0,752 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) eine Säurezahl von 0, eine Verseifungszahl von 3 und eine Hydroxylzahl von 41. Das Kondenswasser stammte zu annähernd 100 Liter aus dem behandelten Konzentrat, während 900 Liter als Zusatzdampf eingeführt waren. Gegen Ende der Wasserdampfdestillation sank der Neutralölgehalt des Kondensates auf annähernd 10%.

Nach der Unterbrechung der zusätzlichen Dampfzufuhr steigerte man die Temperatur der Schmelze im Laufe von weiteren 10 Stunden auf annähernd  $120^{\circ}\text{C}$ . Hierbei ergeben sich nochmals 50 Liter Neutralöl und 125 Liter Kondenswasser.

Die Schmelze wurde darauf aus dem Kessel abgelassen und in Blöcke gegossen, die man nach ausreichender Abkühlung in erstarrtem Zustande durch Schneid- und Schabvorgänge weitgehend zerkleinerte (pilierte). Die fein zerteilte Masse wurde 20 Stunden lang mit erwärmter Luft behandelt, deren Temperatur sich annähernd auf  $160^{\circ}\text{C}$  belief. Während dieser Luftbehandlung nahm der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen (Neutralöl) bis auf annähernd 3% ab, während vor der Luftbehandlung noch <sup>etwa</sup> 15% Neutralöl vorhanden waren.

Das erhaltene Endprodukt war praktisch geruchlos und lieferte bei der Behandlung mit Mineralsäuren (z.B. mit Schwefelsäure) ein technisch reines Fettsäuregemisch, das die Molekülgrößen  $\text{C}_9\text{-C}_{16}$  enthielt und folgende Kennzahlen aufwies: Dichte = 0,901 ( $20^{\circ}\text{C}$ ), Säurezahl = 290, Verseifungszahl = 295, Hydroxylzahl = 6.

Patentanspruch

Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren oder deren Derivaten aus den beim Behandeln von Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung mit wässrigen Alkalilaugen nach dem Patent ..... (Anmeldung R 115 143 IVa/12 o) erhältlichen Seifenkonzentraten, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst das freie Alkali in den Konzentraten durch Zugabe von aus diesen hergestellten Rohcarbonsäuren neutralisiert wird, wonach das Gemisch geschmolzen und durch Destillation, gegebenenfalls unter Zugabe von Wasserdampf, von Wasser und der Hauptmenge des Unverseifbaren befreit wird, wogegen der Rest des Unverseifbaren aus der grossoberflächig aufgeteilten Masse mittels erhitzter Gase oder Dämpfe, wie Luft, Wasserdampf, Verbrennungsgasen oder dergl., und/oder unter Anwendung von Vakuum ausgetrieben wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT