

Vertreter: Patentanwälte Dr. Lotterhos, Dr.-Ing. von Kreisler,
 ----- Frankfurt a./M., Dr. Max Eule, Berlin.

N. 43 538. I Va/23e. (1). Angemeldet am : 23. 8. 1939.
 ----- ANGELEGT AM : 20. 2. 1941.
 Einspruch bis : 20. 5. 1941.

Patentamt Böhmen und Mähren!

100445

Erfinder: Dr. Hermann Pardun, Hamburg-Harburg.
 Anmelder: Sobles & Thörl G.m.b.H., Hamburg-Harburg.

Verfahren zur Abtrennung unverseifbarer Bestandteile aus
 ihren Gemischen oder Verbindungen mit verseifbaren Bestand-
 teilen."

Patentansprüche:

1.) Verfahren zur Abtrennung unverseifbarer Bestandteile aus solche enthaltenden Gemischen oder Verbindungen durch Verseifung mit alkalisch wirkenden Mitteln und Destillation der wässrigen Verseifungsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst durch Einspritzen des wasserhaltigen Verseifungsproduktes in bereits geschmolzene Seife aus Wasser und einen Teil des Unverseifbaren entfernt und dann das restliche Unverseifbare in an sich bekannter Weise im Hochvakuum, vorzugsweise bei Drucken unterhalb 2 mm Hg, gegebenenfalls unter an sich bekannter Zuhilfenahme indifferenten Gase oder Dämpfe, abdestilliert.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das wasserhaltige Verseifungsprodukte in geschmolzene Seife zwischen 200 und 400°, vorzugsweise zwischen 275 und 325° einspritzt.

3.) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die verseiften Ausgangsstoffe in Gegenwart wasserlöslicher organischer Lösungsmittel der Behandlung unterwirft.

4.) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die vom Unverseifbaren befreite Seife einer an sich bekannten Nachbehandlung mit organischen Lösungsmitteln unterzieht.

5.) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Zufluss der wasserhaltigen Verseifungsprodukte sowie Abfluss der Endprodukte kontinuierlich erfolgt.

6.) Vorrichtung zur kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens nach Ansprüchen 1, 3 und 5, bestehend aus zwei hintereinander geschalteten und vom Destillationsgut nacheinander durchflossenen Destilliervorrichtungen, von denen die zweite vorzugsweise als Filzverdampfer ausgeführt ist.

20446

N. 43 530. IVa/230. (1).

Die Abtrennung unverseifbarer Bestandteile aus ihren Gemischen oder Verbindungen mit natürlichen oder synthetischen Fettsäuren durch Verseifung mit wässrigen Alkalien und Destillation der Verseifungsprodukte ist bekannt. Da wässrige Seifenlösungen einer normalen Destillation infolge ihrer beträchtlichen Schaumneigung nicht unterzogen werden können, beschreitet man im wesentlichen folgende zwei Wege.

Man dampft die Seife z.B. auf Walzentrocknern zu einer trockenen Masse ein, die in einem Destillationsgefäß geschmolzen und unter normalem Druck oder im Vakuum, gegebenenfalls unter Einleiten von Wasserdampf, vom Unverseifbaren befreit wird. Dieses Verfahren ist infolge der zeitraubenden Trocknung der Seifenlösung sehr kostspielig. Auch ist das Erhitzen der trockenen Seife bis zum Schmelzen infolge örtlicher Überhitzung häufig von Zersetzungserscheinungen begleitet.

Man ist daher von einer vorherigen Trocknung der Seife häufig abgegangen und erhitzt nach einem anderen Verfahren die wasserhaltige Seifenlösung in einem druckfesten Gefäß bis auf eine Temperatur und einen Druck, bei denen das Unverseifbare nach dem Entspannen mit den entweichenden Wasserdämpfen fortgeführt, und die Seife in geschmolzenem Zustand erhitzt wird. Es lassen sich zwar auf diese Weise die Unzulänglichkeiten des ersten Verfahrens vermeiden, jedoch erfordert das Arbeiten bei hohen Temperaturen und Drücken - es werden 110° und 100 atü genannt - umfangreiche und kostspielige Anlagen.

Es wurde nun gefunden, dass man in wesentlich einfacherer Weise das Unverseifbare aus seinen Gemischen oder Verbindungen mit Verseifbaren entziehen kann, indem man zunächst durch Einspritzen des durch Verseifung mit wässrigen, alkalisch wirkenden Mitteln erhaltenen wässrigen Verseifungsproduktes in bereits geschmolzene Seifenmasse das Wasser und einen Teil des Unverseifbaren entfernt und dann aus der so erhaltenen wasserfreien Schmelze das restliche Unverseifbare im Hochvakuum, vorzugsweise unterhalb 2 mm Hg, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme indifferenten Gases oder Dämpfe abdestilliert.

Das Verfahren eignet sich in der Hauptsache zur Entfernung unverseifbarer Anteile aus den bei der Oxydation höhermolekularer aliphatischer oder cyclonaliphatischer Kohlenwasserstoffe anfallenden Zwischenprodukten. Die Art der Oxydation sowie die Herkunft und Beschaffenheit der verwendeten Abgangsstoffe ist belanglos. Es können also Weich- und Hartparaffin aus natürlichen Rohstoffen, z.B. Erdöldestillate, aber auch die nach den verschiedenen Verfahren zur Gewinnung synthetischer Kohlenwasserstoffe erhaltenen höhermolekularen Erzeugnisse, wie z.B. nach Fischer und Tropach gewonnener Paraffin-gattlich mit freiem oder gebundenem Sauerstoff oxydiert worden sein.

Mit Erfolg lässt sich das vorliegende Verfahren auch zur Abtrennung unverseifbarer Bestandteile aus natürlichen Fettsäuren, wie Spermafett, Wollfett, Abfallfetten sowie aus Wachsen und den bei der Reduktion höhermolekularer Fettsäuren zu Fettalkoholen

x. 43 538. IVa/230.(1).

alkoholen anfallenden Gemischen benutzen.

Zur Bereitung der wässrigen Verseifungsprodukte verseift man diese Ausgangsstoffe mit alkalisch wirkenden Mitteln, z.B. den Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien, Erdalkali- und Erdmetallhydroxyden sowie mit solchen organischen Basen, deren fettsaure Salze sich bei der angewandten Schmelztemperatur nicht zersetzen. Man wählt die Verseifungsmittel zweckmäßig in einer solchen Konzentration, dass etwa 30-50%ige Seifenlösungen erhalten werden. Die Verseifung kann unter normalen, aber auch unter erhöhtem Druck stattfinden. Die Anwesenheit organischer, wasserlöslicher Lösungsmittel, wie niedermolekularer Alkohole stört nicht; mitunter ist ihre Gegenwart sogar vorteilhaft z.B. bei der Verseifung von Wachsen. Aus den so bereiteten Verseifungsprodukten kann der von selbst abgeschiedene Teil des Unverseifbaren vor der Behandlung in beliebiger Weise mechanisch abgetrennt werden.

Zur Ausführung des Verfahrens bringt man zunächst eine kleine Menge der in üblicher Weise getrockneten Seife in einen mit Zufluss für das wässrige Verseifungsprodukt und Abzugrohr für die gebildeten Gase und Dämpfe versehenen, heizbaren geschlossenen Behälter. Durch vorsichtige Temperaturerhöhung bringt man die Seife zum Schmelzen, man steigert die Temperatur solange, bis eine leicht bewegliche Flüssigkeit entsteht. Die Arbeitstemperaturen liegen je nach der Art des verwendeten Ausgangsstoffes zwischen 200 und 400, vorzugsweise zwischen 275 und 325. Die Anwesenheit unverseifbarer Stoffe verurteilt innerhalb der angegebenen Temperaturen unerwünschte Zersetzungserscheinungen und die bei der Behandlung von Seifenschmelzen so gefürchtete Inkrustierung der Apparatewände. Bei grossen Behältern empfiehlt es sich, das geschmolzene Material durch ein Rührwerk oder einen Dampfstrahl-Umwälzer ständig in Bewegung zu halten.

Man wird das vorbereitete wässrige Verseifungsprodukt in dünnem Strahle mittels eines Verteilers, einer Düse oder dergl. in die geschmolzene Masse eingespritzt, die Geschwindigkeit des Flusses richtet sich nach der in der Verdampferanordnung verfügbaren Wärmemenge. Bei der Berührung mit dem geschmolzenen Gut verdampfen das Wasser und ein Teil des Unverseifbaren sofort. Die Seife geht ohne erkennbare Zwischenstufe in den geschmolzenen Zustand über. Wasserdampf und Unverseifbares werden gegebenenfalls nach Nutzbarmachung der in ihnen enthaltenen Wärmemenge einem Kondensator zugeführt, in dem sich 2 Schichten ansammeln, von denen die obere aus dem Unverseifbaren, die untere aus Wasser und dem etwa zugesetzten organischen Lösungsmittel besteht. Durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf in die Schmelze oder Anwendung eines schwachen Vakuums lässt sich der Prozess mitunter wesentlich beschleunigen.

Die so erhaltene Seifenschmelze, die je nach der Arbeitstemperatur immer noch beträchtliche Mengen Unverseifbaren enthalten kann, wird darauf in denselben oder einem anderen

R- 43 530. IVa/23c. (1).

anderen Behälter in bekannter Weise im Hochvakuum, vorzugsweise bei einem Druck von unterhalb 2 mm Hg vom restlichen Unverseifbaren durch Destillation befreit. Da in der vorhergegangenen Arbeitsstufe das Wasser und die leichtflüchtigen Anteile des Unverseifbaren restlos entfernt wurden, erfolgt die Destillation bei Temperaturen von 200° bis 400° spontan und ist in wenigen Minuten beendet. Zur Beschleunigung des Abdestillierens können in üblicher Weise indifferent Gase oder Dämpfe eingeleitet werden. Infolge der äusserst geringen Verweilzeit wird eine Schädigung der Seife vermieden. Die Entfernung des Unverseifbaren vollzieht sich praktisch ohne Verluste. Die erhaltene Seifenschmelze wird abgezogen, in bekannter Weise in Scheiben oder Schützel geformt oder zerstäubt und ist ohne weiteres verwendungsfähig.

Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich ausgeführt werden.

Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise benutzt man eine Destillierblase üblicher Bauart, die apparativen Aufwendungen sind also denkbar gering. Man führt in der geschilderten Weise solange wässrige Verseifungsprodukte zu, bis die Blase etwa zur Hälfte gefüllt ist und schaltet dann auf Hochvakuum um. Nach Beendigung wird der Blaseninhalt bis auf einen geringen Rest abgezogen, in den von neuem Seifenlösung eingespritzt wird.

Weit mehr empfiehlt sich aber infolge der in beiden Stufen äusserst geringen Reaktionszeiten die kontinuierliche Arbeitsweise. Sie lässt sich am einfachsten mittels zweier Destillierblasen ausführen, die miteinander verbunden sind und nacheinander vom Destilliergut durchflossen werden. Das in der ersten Blase vom Wasser und dem grössten Teil des Unverseifbaren befreite Produkt wird kontinuierlich in eine zweite unter Hochvakuum stehende Destillationsvorrichtung abgezogen, es gibt dort das restliche Unverseifbare ab und fliesst dann in geeignete Auffangbehälter, aus denen es kontinuierlich abgezogen wird. In der zweiten Stufe wird vorteilhaft eine an sich bekannte Vorrichtung verwendet, bei der das geschmolzene Seifengut in einem dünnen Film über erhitzte Leitbleche, Röhre etc. fliesst. Sinnvoll ist dadurch eine gute Wärmeübertragung auch dann gewährleistet, wenn die betreffende Seifenschmelze nach Entfernung des Unverseifbaren sehr zähflüssig wird, und zum anderen erfolgt die Verdampfung des Unverseifbaren infolge der vergrösserten Oberfläche sehr viel schneller als bei Benutzung einer gewöhnlichen Destillierblase.

Falls eine Fraktionierung des in der zweiten Stufe anfallenden Unverseifbaren erwünscht ist, lässt sich das bei kontinuierlicher Arbeitsweise durch Anordnung mehrerer, verschiedener hoch erhalteter Heizsysteme und getrennter Abführung der darin gebildeten Dämpfe leicht in bekannter Weise erzielen.

Mit dem in vorstehenden beschriebenen Verfahren zur Abtrennung unverseifbarer Bestandteile lassen sich Umsetzungen zur Erzielung heller Seifen verbinden. Man kann der wasserhaltigen Seifenmasse vor der Behandlung reduzierend oder oxydierend

N. 43 538. IVa/23a. (1).

dierend wirkende Stoffe einsetzen, die in Stufe 1 oder Stufe 2 eine Aufstellung der Seife zur Folge haben.

Auch ist die Beimischung solcher Stoffe möglich, die, wie Salze anorganischer oder organischer Säuren, den Schmelzpunkt der Seifenmasse erniedrigen.

Das vorliegende Verfahren entfernt das Unverseifbare bis auf einen praktisch unwesentlichen Rest, der umso weniger in Erscheinung tritt, als im allgemeinen aus den erhaltenen Seifen mit Mineralsäuren die Fettsäuren in Freiheit gesetzt werden bei deren Destillation der hochsiedende Rest des Unverseifbaren im Rückstand verbleibt.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, das erhaltene Produkt nachträglich in an sich bekannter Weise durch Extraktionsmittel, wie Benzol, Benzol, Alkohol, Aceton etc. zu reinigen, um letzte Spuren unverseifbarer Stoffe zu entfernen.

Man erhält nach vorliegendem Verfahren gut schäumende Seifen und hellfarbiges Unverseifbares. Die aus den Seifen gewonnenen Fettsäuren lassen sich gegebenenfalls nach einer Destillation, in üblicher Weise, z.B. für die Zwecke der Seifenindustrie verwenden.

Beispiel 1:

20 Teile eines durch Oxydation von Fischer-Tropsch-Gatsch bei 120° erhaltenen Oxydationsproduktes mit der SZ 139 und der VZ 173 wurden mit 30%iger Natronlauge unter Zugabe eines Überschusses von 5 % verseift. Die vorsichtig zur Trockne eingedampfte Masse wurde in einem indirekt geheizten Destillationsgefäß auf 275° bis zur Bildung einer leichtflüssigen Schmelze erhitzt. Nun wurde eine aus 160 Teilen desselben Oxydationsproduktes und 15%iger Natronlauge im Überschuss von 5 % bereitete Seifenlösung in die Schmelze eingespritzt. Wasser und der größte Teil des Unverseifbaren entwichen ohne störende Schaum- und Tropfenbildung. In der Vorlage sammelten sich das Wasser und 46 Teile Unverseifbares. Der Zufluss der Seifenlösung wurde dann abgestellt, die Temperatur auf 325° erhöht, und nun unter einem Vakuum von 1 mm Hg das restliche Unverseifbare in bekannter Weise abdestilliert. Zuführung geringer Mengen überhitzten Wasserdampfes genügte zur Umwälzung des Destillationsgutes. Nach 1/4 Std. war das Unverseifbare restlos entfernt. Die geschmolzene Seife erstarrte auf der Kühltrommel zu einer hellbraunen Masse. Durch Anäuern mit Mineralsäure daraus erhaltene Fettsäuren waren praktisch frei von unverseifbaren Bestandteilen und hatten die Kennzahlen:

SZ 237; VZ 238; Hydroxylzahl 13.

In beiden Stufen zusammen fielen 56 Teile Unverseifbares von heller Farbe an mit den Kennzahlen; SZ 1; VZ 40; Hydroxylzahl 54.

Beispiel 2:

20 Teile eines aus Hartparaffin vom F.P. 54° bei 110° erhaltenen Oxydationsproduktes mit den Kennzahlen SZ 106 und der VZ 152 wurden mit der berechneten Menge 30%iger Natronlauge

W. 43 538. 1Va/ 23a. (1).

lange unter Zugabe eines Überschusses von 5% 1 Stunde bei 150° verseift. Die so bereitete Seifenmasse wurde getrocknet und in einem mit Abfluss für die geschmolzene Seife versehenen Destillationsbehälter geschmolzen. Nun wurde eine durch Verseifen von 180 Teilen desselben Oxydationsproduktes mit 15%iger Natronlauge hergestellte Seifenlösung bei 300° mittels einer die ganze Oberfläche des geschmolzenen Gutes erfassenden Blechordnung im Laufe von 1 Stunde zugegeben. Wasser und ein Teil des Unverseifbaren verdampften und wurde in üblicher Weise kondensiert.

Die Schmelze wurde während des Einspritzens der Seifenlösung kontinuierlich abgezogen und in einer nach Art der bekannten Kurzwegdestillation gebauten Vorrichtung in einem Film unter einem Vakuum von 1 mm Hg auf 350° erhitzt. Innerhalb weniger Minuten verdampfte das restliche Unverseifbare. Die geschmolzene Seife, die praktisch kein Unverseifbares mehr enthält, wurde aus dem System abgepumpt.

Insgesamt resultierten 71 Teile festes Unverseifbares von heller Farbe. Die aus der Seife nach dem Ansäuern mit Mineralsäure erhaltenen Fettsäuren lieferten nach der Destillation weisse, feste Erzeugnisse, die sich von natürlichen Fettsäuren im wesentlichen nicht unterschieden.

Beispiel 3:

10 Teile Spermalöl mit der SZ 0,9 und der VZ 14 wurden nach Zusatz von 3,5 Teilen 30%iger Natronlauge und 10 Teilen Äthylalkohol 1 Stunde verseift. In das getrocknete und geschmolzene Verseifungsprodukt wurden 190 Teile desselben Spermalöls, das mit 66,5 Teilen 30%iger Natronlauge und 50 Teilen Alkohol zu einer homogenen Flüssigkeit verseift war, im Laufe von 2 Stunden eingespritzt. Mit dem Wasser und dem Äthylalkohol destillierten bei 320° 34 Teile Spermalalkohole ab, die sich als gelbes Öl auf der wässrigen Flüssigkeit sammelten.

Die resultierende Seifenschmelze gab bei abermaliger Destillation im Hochvakuum von 1 mm Hg und einer Temperatur von 300° noch 42 Teile Unverseifbares ab.

Die vereinigten unverseifbaren Bestandteile stellten ein Gemisch fast reiner höhermolekularer Alkohole dar mit den Kennzahlen:

SZ 1; VZ 29; Hydroxylzahl 482.

Die aus der Seifenschmelze gewonnenen Fettsäuren waren hell und enthielten noch 2% Unverseifbares.