

Pat.-Abt. Ham.Roe/Am
R 609

Verfahren zur Trennung isomerer Fettsäuregemische

Synthetische Fettsäuren, wie sie auf die verschiedenste Weise gewonnen werden können, bestehen meist aus einem wenig übersichtlichen Gemisch. Neben geradkettigen und schwach verzweigten sind auch stärker verzweigte Säuren vorhanden. Für manche Zwecke ist es erwünscht, eine Trennung dieser Isomeren vorzunehmen.

Zur Trennung von Fettsäuregemischen, die gerad- und verzweigt-kettige Säuren enthalten, hat man das Säuregemisch bereits mit Lösungsmitteln, z.B. mit Methylformiat in Lösung gebracht, um durch nachfolgende Abkühlung die geradkettigen Verbindungen auszuscheiden, während die verzweigten Anteile in Lösung bleiben. Auf diese Weise lassen sich jedoch nur Fettsäuregemische verarbeiten, die frei von unverseifbaren Bestandteilen sind.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass bei der Verseifung von Fettsäuregemischen zunächst die geradkettigen, dann die schwach verzweigten und schließlich die stärker verzweigten Säuren zur Umsetzung kommen. Durch unvollständige Verseifung kann man daher Gemische isomerer Fettsäuren nach ihrem Verzweigungsgrad zerlegen, wobei das Ausmass der Verseifung sich danach richtet, welche Anteile man abtrennen will. Das Gemenge der geradkettigen bzw. schwächer verzweigten, verseiften Fettsäuren einerseits und der stärker verzweigten, unverseiften Fettsäuren andererseits kann auf verschiedene Weise getrennt werden. Man kann z.B. in an sich bekannter Weise die wässrige Seifenlösung nach Zusatz von Alkohol mit Benzin extrahieren. Das zur Verarbeitung kommende Fettsäuregemisch kann dabei auch unverseifbare Kohlenwasserstoffe enthalten, weil diese nach Verseifung entweder sich unmittelbar abscheiden oder, sofern sie von der Seifenlösung gelöst werden, mittels Benzin extrahiert werden können.

Enthält das zur Verarbeitung kommende Fettsäuregemisch nicht nur isomere Fettsäuren gleicher Molekülgrösse, sondern

auch Säuren verschiedener Molekülgrössen, so wird man es zweckmässig zunächst durch fraktionierte Destillation oder andere geeignete Massnahmen (z.B. fraktionierte Lösung oder Kristallisation) in möglichst eng geschnittene Fraktionen benachbarter Molekülgrössen zerlegen, damit bei der unvollständigen Verseifung die Zerlegung nach Isomeren nicht durch Zerlegung nach Molekülgrössen gestört wird. Eine Zerlegung von Fettsäuregemischen durch unvollständige Verseifung ist bereits vorgeschlagen worden, jedoch ausschliesslich zur Trennung nach Molekülgrössen.

Dieses Verfahren erlaubt ^{jedoch} keine glatte Homologentrennung, wenn gleichzeitig Isomere vorhanden sind. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass die gleiche Massnahme unter anderen Bedingungen auf Gemische isomerer Fettsäuren angewandt, eine Trennung der Isomeren ermöglicht. Eine gute Trennung ist jedoch nur dann erzielbar, wenn keine Homologen oder jedenfalls nur solche Homologen vorhanden sind, die hinsichtlich der Molekülgrösse in engen Grenzen benachbart sind.

Das Verfahren ist auf Säuregemische beliebiger Herkunft anwendbar. Besonders geeignet ist es für Säuregemische, deren ursprüngliche Kohlenstoffkette auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung hergestellt wurde, wobei die säurebildende Carboxylgruppe entweder primär oder durch unmittelbare Oxydation oder durch katalytische Wassergasanlagerung und nachfolgende Oxydation erzeugt wurde.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen sind weitere Einzelheiten ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Von einem Fettsäuregemisch, das nur aus Säuren der Molekülgrösse C_{12} bestand und bei einem mittleren Molekulargewicht von 200 eine Neutralisationszahl von 276, eine Verseifungszahl von 279 und einen Stockpunkt von $+ 23^{\circ}$ aufwies, wurden 300 g mit 30 g Atznatron verseift, die vorher in 1,5 l destilliertem Wasser aufgelöst waren. Die eingesetzte Atznatronmenge entsprach einer etwa 50%igen Verseifung der vorhandenen Fettsäuren.

Der erhaltenen Seifenlösung wurden 0,6 l Athylalkohol (96 Vol.%) zugesetzt. Die wässrig alkoholische Seifenlösung

wurde sodann mit 600 cm^3 Leichtbenzin (Siedelage 60 bis 95°C) ausgeschüttelt. Die Benzinschicht trennte man durch Dekantierung von der wässrigen Lösung ab, worauf die Seifenlösung noch zweimal mit je 300 cm^3 Leichtbenzin ausgeschüttelt wurde. Aus den bei der Ausschüttelung erhaltenen und miteinander vereinigten Benzinauszügen wurde das Benzin abdestilliert. Als Destillationsrückstand ergaben sich 150 g Fettsäure, die einen Stockpunkt von $+ 15^\circ\text{C}$ und eine Verseifungszahl von 279 aufwies.

Die nach der Benzinausschüttelung verbleibende Seifenlösung befreite man durch Destillation vom Alkohol und von noch vorhandenen Benzinresten. Aus der verbleibenden wässrigen Lösung ergaben sich beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure 144 g Fettsäure. Die Verseifungszahl dieser Fettsäure belief sich auf 279 , während der Stockpunkt bei $+ 28^\circ\text{C}$ lag.

Die Tatsache, dass beide Fettsäuren, d.h. sowohl die durch Benzinextraktion unmittelbar, als auch die durch nachträgliches Ansäuern mittelbar gewonnene Säure gleiche Verseifungszahlen aufweisen, beweist, dass es sich um isomere Fettsäuren (C_{12}) handelt. Der grosse Unterschied der zugehörigen Stockpunkte beider Säuremengen zeigt, dass in dem verarbeiteten Ausgangsgemisch sowohl höher verzweigte, als auch geradkettige bzw. wenig verzweigte Fettsäuren enthalten waren, die auf dem beschriebenen Wege voneinander getrennt wurden.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein Fettsäuregemisch, das Säuren mit 11 bis 17 C-Atomen im Molekül enthielt und durch Wassergasanlagerung an ein entsprechendes Olefingemisch und anschliessende Oxydation der entstandenen Aldehyde hergestellt war, wurde der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei ergab sich eine mittlere Fraktion, welche ca. 30% des Fettsäuregemisches umfasste und einen Stockpunkt von $+ 10^\circ\text{C}$ bei einer Verseifungszahl von 272 aufwies. Ihre mittlere Molekülgrösse belief sich auf $12,4$ Kohlenstoffatome.

Von diesem Fettsäuregemisch wurden 1000 g mit 176 g Natronatratron verseift, die ihrerseits vorher in $2,20 \text{ l}$ destilliertem Wasser und 1 l Äthylalkohol ($96 \text{ Vol.}\%$) gelöst waren. Die

eingesetzte Atznatronmenge entsprach einer etwa 90 %igen Ver-
seifung des zur Verarbeitung kommenden Fettsäuregemisches. Die
entstehende Seifenlösung extrahierte man wie im ersten Ausführ-
ungsbeispiel dreimal mit je 1,5 l Leichtbenzin.

Nach der Abdestillation des Lösungsmittels blieben
90 g einer Fettsäure zurück, die eine Verseifungszahl von 252
und demnach eine mittlere Molekülgrösse von 13,6 Kohlenstoff-
atomen aufwies. Der zugehörige Stockpunkt wurde zu $- 24^{\circ}\text{C}$ er-
mittelt.

Aus der vom Alkohol und noch vorhandenen Benzinresten
befreiten Seifenlösung liessen sich durch Ansäuern mit ver-
dünnter Schwefelsäure 905 g einer Fettsäure gewinnen, die eine
Verseifungszahl von 274 entsprechend einer mittleren Molekül-
grösse von 12,3 Kohlenstoffatomen aufwies. Ihr Stockpunkt lag
bei $+ 14^{\circ}\text{C}$.

Man erkennt, dass mit Hilfe des erfindungsgemässen
Verfahrens auch in diesem Fall eine Auftrennung in tiefstok-
kende, verzweigte Fettsäuren und solche von geradkettigerem
Aufbau mit höher liegenden Stockpunkt erfolgt war.

Diese erfindungsgemässe Aufteilung hat praktisch eine
nicht unerhebliche Bedeutung, da hochstockende Fettsäuren mit
Vorliebe für die Seifenherstellung verwendet werden, tiefstok-
kende Fettsäuren sind hierfür weniger geeignet und haben bei-
spielsweise für die Herstellung von Weichmachungsmitteln Be-
deutung.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Trennung isomerer Fettsäuregemische
in verzweigte und weniger verzweigte Anteile, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass man das Fettsäuregemisch
teilweise verseift und die nicht verseiften, verzweigteren An-
teile abtrennt.

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 bei Verarbeitung isomerer
Fettsäuregemische, welche gleichzeitig Säuren verschiedener

Molekülgrößen enthalten, diese Gemische zunächst durch fraktionierte Destillation oder andere Massnahmen in so eng geschnittene Fraktionen benachbarter Molekülgrößen aufteilt, dass bei der unvollständigen Verseifung keine nennenswerte Zerlegung nach Molekülgrößen eintritt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT