

Pat. Abt. Ham/Kx
R 658

7998
Kurzbez.: Die Syntheseprodukte werden mit einer umlaufenden konzentrierten Natronlauge gewaschen bis Seifenabscheidung eintritt
Verfahren zur Gewinnung Seifenbildender Fettsäure-Konzentrate.

Bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstehen stets auch geringe Mengen von niederen und höheren Carbonsäuren. Zu ihrer Entfernung hat man die Syntheseprodukte bereits mit alkalischen Lösungen, insbesondere mit Natronlauge gewaschen. Hierbei ergeben sich Lösungen von fettsauren Natronsalzen, die man wegen ihrer geringen Konzentration meist als Abfallprodukt behandelte.

Es wurde gefunden, daß man wertvolle und zur Herstellung von Seifen geeignete Fettsäuren gewinnen kann, wenn die Behandlung der Syntheseprodukte nicht mit einer verdünnten Alkalilauge durchgeführt wird, wie sie etwa dem vorhandenen Fettsäuregehalt entspricht (z.B. 1 - 2 % NaOH), sondern mit einer ausreichend konzentrierten Lauge von etwa 10 % NaOH, wobei diese Waschlauge solange wiederholt zur Behandlung der sauren Syntheseprodukte Anwendung findet, bis das vorhandene und gegebenenfalls noch nachgegebene Alkali fast völlig neutralisiert ist. Hierbei erweist es sich als vorteilhaft, wenn die Waschung abgebrochen wird, sobald der Gehalt an Ätzalkali auf etwa 1 % gesunken ist. Von der Waschlauge werden nicht nur die vorhandenen freien Carbonsäuren, sondern (emulsionsförmig) auch grössere Mengen von Neutralölen aufgenommen.

In Anbetracht der physikalischen Natur der Reaktionsteilnehmer werden solche Waschungen zweckmäßig bei erhöhter Temperatur ausgeführt, z.B. bei 30 - 70°. Wenn man dann Laugen, welche erfindungsgemäß genügend konzentriert und neutralisiert sind, abkühlt, beispielsweise auf 15 - 20° oder darunter, scheiden sich die gebildeten Alkaliverbindungen (Seifen) weitgehend in Form einer halbfesten Masse aus. Hieraus lässt sich durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure eine Rohfettsäure gewinnen, die noch größere Mengen von unverseifbaren Bestandteilen enthält, welche bei der Waschung aus den Syntheseprodukten aufgenommen wurden.

Das gewonnene Fettsäuregemisch ist in hervorragender Weise zur Herstellung von Alkaliseifen geeignet. Hierbei können in an sich bekannter Weise die vorhandenen unverseifbaren

Bestandteile (Neutralöle) ^{ab/} getrennt werden.

Man kann sowohl die gesamten Syntheseprodukte der erfindungsgemäßen Laugenbehandlung unterwerfen, als auch nur bestimmte vorher durch Destillation herausgeschnittene Fraktionen von den vorhandenen Fettsäuren befreien. In diesem Fall lassen sich Fettsäuren gewinnen, deren Molekülgröße innerhalb eines ziemlich engen Bereiches liegen. Während man bei der Verarbeitung der gesamten Syntheseprodukte beispielsweise Fettsäuren von C_4 bis C_{18} erhält, läßt sich durch eine alkalische Behandlung von Dieselölen ein Fettsäuregemisch isolieren, dessen Molekülgröße zwischen C_{10} und C_{16} liegt.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Es wurden stündlich 4500 kg eines Ölkondensates der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das eine Neutralisationszahl von 1,2 aufwies, bei annähernd $30^{\circ}C$ mit 1000 kg 10%iger Natronlauge in einer Rührvorrichtung intensiv durchgemischt. Die erhaltene Mischung gelangte in einen Scheideapparat, wo sich das Öl von der Lauge trennte. Die wässrige Phase (Natronlauge) wurde von neuem mit der gleichen Menge Ölkondensat der Mischapparatur zugeführt. Die jeweils anfallenden Kohlenwasserstoffe entfernte man fortlaufend aus dem Kreislauf.

Nach 24 Stunden war der NaOH-Gehalt der umlaufenden Natronlauge auf unter 1 % gesunken, wobei ihr Volumen auf etwa 1600 Liter anstieg. Die weitgehend neutralisierte Lauge wurde auf $20^{\circ}C$ abgekühlt. Hierbei schieden sich annähernd 1300 kg einer halbfesten Masse aus. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhielt man eine Rohfettsäure, deren Verseifungszahl sich auf 122 belief, während die Hydroxylzahl bei 37 lag. Die Masse enthielt 60 % unverseifbare Bestandteile. Nach deren Abtrennung erhielt man ein Fettsäuregemisch mit der Säurezahl 310, dessen mittleres Molekulargewicht bei 175 lag. Die Molekülgröße der darin enthaltenen niedrigsten Fettsäure lag bei C_4 , diejenige der höchsten Fettsäure bei C_{18} .

Ausführungsbeispiel 2:

Von einer zwischen $240 - 320^{\circ}C$ siedenden Gasölfraktion,

deren Neutralisationszahl bei 0,6 lag, wurden stündlich 4500 kg mit jedesmal 1000 kg wiederholt umlaufender 10 %iger Natronlauge bei etwa 60°C behandelt. In einem nachgeschalteten Scheideapparat wurde die neutralisierte Kohlenwasserstofffraktion von der zur Waschung verwendeten Natronlauge abgetrennt, worauf die Lauge zur Behandlung weiterer Kohlenwasserstoffmengen diente. Nachdem die Lauge 48 Stunden fortlaufend benutzt worden war, wurde sie auf annähernd 20°C abgekühlt. Hierbei schied sich eine mit Kohlenwasserstoffen und höheren Alkoholen vermischte Rohseife aus, die nach Entfernung des Unverseifbaren bei der Säurebehandlung ein Fettsäuregemisch mit dem mittleren Molekulargewicht 206 lieferte. Die Verseifungszahl lag bei 265. Es handelte sich um Fettsäuren der Molekülgröße C₁₀ bis C₁₆ mit einer mittleren Molekülgröße von C_{12,4}.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Gewinnung seifenbildender Fettsäure-Konzentrate durch alkalische Waschung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß durch Rückführung und wiederholte Verwendung der zur Waschung benutzten Alkalilauge, gegebenenfalls unter Zufuhr von weiterem Alkali, vornehmlich durch Abkühlung laugenunlösliche Kohlenwasserstoff-Seifen-Konzentrate abgeschieden werden.

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 die Waschbehandlung mit einer annähernd 10 %igen Alkalilauge durchgeführt und die Lauge bis auf annähernd 1 % freies Alkali verbraucht wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man zur Gewinnung von Carbon-säuren eines bestimmten Molekularbereichs entsprechend herausgeschnittene Fraktionen der Syntheseprodukte behandelt.