

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
18. OKTOBER 1951

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

3838

Nr. 817 483

KLASSE 23^o GRUPPE 1

p 8211 IV a/23e D

Max Frhr. von Bethmann, Bremen und
Ewald Stiebling, Oberhausen-Sterkrade
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie A. G., Oberhausen-Holten

**Verfahren zur Herstellung wertvoller Seifen aus Produkten der
katalytischen Kohlenoxydhydrierung**

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Oktober 1948 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 23. August 1951

Es ist bekannt, daß man aus olefinischen Kohlenwasserstoffen durch katalytische Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen (Oxosynthese) und anschließende Alkalischmelze synthetische Seifen herstellen kann. Ein besonders gut geeignetes Ausgangsmaterial hierfür sind Kohlenwasserstoffgemische, die auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen werden. Man kann dabei von Olefinen ausgehen, die bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung unmittelbar anfallen (Primärolefine), oder von Olefinen, die durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen oberhalb der Molekülgröße C_{18} entstehen (Spaltolefine). Man kann auch Olefine verwenden, die durch Halogenanlagerung und nachfolgende Halogenabspaltung unter Erhaltung der Molekülgröße (C-Zahl) aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstehen.

Die verschiedenen Olefinarten unterscheiden sich vor allem durch die Lage der Doppelbindungen. Spaltolefine bestehen vornehmlich aus endständigen Olefinen, während durch Halogenanlagerung und Halogenabspaltung endständige Olefine nur in geringem Umfang entstehen.

Bei der Oxosynthese ergeben sich aus endständigen Olefinen teilweise einfach verzweigte primäre Alkohole und teilweise endständige primäre Alkohole. Je nach der Wahl des Ausgangsmaterials liefert die Oxosynthese also mehr oder weniger endständige Alkohole neben verzweigten Alkoholen, bei denen die Verzweigung je nach der Lage der Doppelbindungen mehr oder weniger weit nach der Mitte des Moleküls verschoben ist.

Wenn derartige Alkoholgemische in an sich bekannter Weise durch Alkalischmelze in Seifen übergeführt werden, dann erhält man Seifen, die eine schlechte Lagerfähigkeit aufweisen. Sie vermögen

nur 2 bis 4% Wasser aufzunehmen, während normale Seifen 12 bis 16% Wasser enthalten. Das geringe Wasseraufnahmevermögen hat den Nachteil, daß die Seifen beim Lagern feucht werden, sich mit einer Wasserschicht überziehen und sich klebrig bzw. schmierig anfühlen.

Es gelingt zwar, aus diesen Seifen durch Vermischung mit anderen, an geradkettigen Fettsäuren reichen Seifen, z. B. mit Naturschiffen oder mit durch Paraffinoxydation gewonnenen Seifen, brauchbare Seifenmischungen herzustellen. Ohne Zusatz von fremden Seifen kann man die schlechten Eigenschaften von durch Oxosynthese und Alkalischnmelze gewonnenen Seifen durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. mit niedrigsiedenden Ketonen, beseitigen. Auf diese Weise kann man die rohen Oxoseifen in eine bei der Extraktion verbleibende Rückstandseife mit guten Eigenschaften und in eine Extraktseife zerlegen, die Schmierseifencharakter besitzt. Die Aufarbeitung durch Lösungsmittel hat jedoch den Nachteil, daß dabei große Mengen wenig wertvoller Seifen anfallen und außerdem die Extraktion mit niedrigsiedenden Ketonen, z. B. Aceton, erhebliche technische Schwierigkeiten bereitet und wegen der unvermeidlichen Lösungsmittelverluste ziemlich kostspielig ist.

Es wurde nun gefunden, daß man aus olefinischen Kohlenwasserstoffen über Oxosynthese und Alkalischnmelze auch ohne nachfolgende Extraktion brauchbare Seifen mit hohem Wasseraufnahmevermögen erhalten kann, wenn man scharfgeschnittene Fraktionen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung anwendet, die höchstens zwei bis drei aufeinanderfolgende C-Zahlen umfassen, diese durch katalytische Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen in entsprechende Alkoholgemische überführt, daraus durch Destillation eine dicht unterhalb der hochsiedenden Verbindungen (Dicköle) übergehende Fraktion abtrennt und diese durch Alkalischnmelze in Seifen überführt.

Die zur Oxosynthese verwendeten olefinischen Kohlenwasserstoffgemische sollen von möglichst einheitlicher Molekülgröße sein und höchstens noch geringe Mengen der unmittelbar nach oben oder unten anschließenden Homologen enthalten. Bei der Verarbeitung von synthetischen Kohlenwasserstoffen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung ist diese Bedingung besonders leicht zu erfüllen, da sich derartige Ausgangsprodukte besonders leicht nach einzelnen C-Zahlen auftrennen lassen.

Auch die nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholgemische müssen einer Feinfraktionierung unterworfen werden. Hierbei werden die Alkohole sowohl von unveränderten Kohlenwasserstoffen als auch von den bei der Oxosynthese entstehenden hochsiedenden Verbindungen (Kohlenwasserstoffen), d. h. den sogenannten Dickölen, abgetrennt. Auch die Alkoholfraktion selbst ist noch weiter aufzutrennen, damit ein höhersiedender Anteil gewonnen werden kann, der mit Hilfe der Alkalischnmelze in eine Seife von gutem Wasseraufnahmevermögen

übergeführt werden kann. Dieser höhersiedende Alkoholanteil braucht nicht nur aus geradkettigen Alkoholen zu bestehen, sondern kann in gewissen Umfang auch verzweigte Alkohole enthalten. Die Menge der abzutrennender höhersiedenden Anteile ist von der Art des Ausgangsmaterials abhängig. Bei der Verarbeitung von überwiegend geradkettigen Olefinen, wie sie beispielsweise bei der thermischen Spaltung entstehen, erreicht dieser Anteil einen Höchstwert. Aus der Alkoholfraktion muß so viel an tiefersiedenden Anteilen abgetrennt werden, daß die verbleibenden höhersiedenden Alkohole nach der Alkalischnmelze eine Seife ergeben, die ein Wasseraufnahmevermögen von mindestens 10%, zweckmäßig von 12 bis 16%, besitzt.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Arbeitsweise besteht darin, daß man wertvolle synthetische Seifen durch einfache Fraktionierungsvorgänge erhalten kann und die heute übliche kostspielige und umständliche Extraktion mit Aceton nicht anzuwenden braucht.

Beispiel

Aus einem durch katalytische Kohlenoxydhydrierung gewonnenen Paraffingemisch, das über 320° C siedete, wurde durch thermische Spaltung und anschließende Fraktionierung eine C₁₄-Fraktion gewonnen, die 50% Olefine enthielt. Von dieser Fraktion wurden 5 kg in einem mit Rührwerk versehenen Autoklaven nach Zusatz von 3 Gewichtsprozent Kobaltkontakt, wie er zur Kohlenoxydhydrierung angewendet zu werden pflegt, bei 150 bis 170° C unter einem Druck von 100 bis 150 kg/qcm 45 Minuten lang mit Wassergas behandelt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das noch vorhandene Wassergas abgeblasen. Nach mehrmaligem Ausspülen wurden die aus dem Olefin entstandenen Aldehyde bei 170 bis 190° C und einem Druck von 100 bis 150 kg/qcm während einer Behandlungszeit von 45 Minuten durch Wasserstoff in die entsprechenden Alkohole übergeführt. Darauf wurde abermals auf Raumtemperatur abgekühlt und vom Kontakt abfiltriert.

Das entstandene Reaktionsgemisch wurde in einer Feinfraktionierkolonne in folgende Fraktionen zerlegt: 1. Fraktion 2,9 kg C₁₄-Kohlenwasserstoff, 2. Fraktion 1,0 kg C₁₅-Alkohole, 3. Fraktion 1,0 kg C₁₆-Alkohole, Rückstand: 0,4 kg Oxyrungs dicköle.

Die zweite und dritte Fraktion bestanden zu über 98% aus C₁₅-Alkoholen. Je 1000 g der zweiten und dritten Fraktion wurden nunmehr für sich getrennt in einem 2 l fassenden Autoklaven mit 200 g Natriumhydroxyd vermischt und nach Ausspülung des Autoklaven mit Stickstoff annähernd 60 Minuten lang bis auf 350° C erhitzt. Sobald der Druck 100 kg/qcm erreicht hatte, ließ man den bei der Reaktion entstehenden Wasserstoff laufend abblasen und erhitze weiter bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung. Darauf wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die erhaltene Seifenmasse zerkleinert.

In jeder der beiden Chargen erhielt man 1150 g Seifenmasse. Die Seife aus der zweiten Fraktion

konnte nur 2% Wasser aufnehmen und zeigte nach einiger Zeit einen schmierseifenartigen Charakter. Beim Lagern überzog sie sich mit Wassertropfen. Die durch Behandlung mit Schwefelsäure daraus gewonnene Fettsäure besaß einen Stockpunkt von -2°C .

Die aus der dritten Fraktion gewonnene Seifenmasse konnte 13% Wasser aufnehmen, ohne ihre Konsistenz zu verändern. Sie blieb fest und hatte auch nach längerer Lagerzeit eine trockene Oberfläche. Die daraus durch Behandlung mit Schwefelsäure gewonnene Fettsäure hatte einen Stockpunkt von $+28^{\circ}\text{C}$.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung wertvoller Seifen aus olefinischen Kohlenwasserstofffraktionen, die höchstens zwei bis drei aufeinander-

folgende C-Zahlen umfassen und aus Primär-, Spalt- oder Dehydrierungsprodukten der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen wurden, dadurch gekennzeichnet, daß man diese durch katalytische Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen in entsprechende Alkoholgemische umwandelt, aus den Alkoholgemischen durch Destillation eine dicht unterhalb der hochsiedenden Verbindungen (Dicköle) übergehende Fraktion abtrennt und diese durch Alkalischnmelze in Seifen überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Alkoholfraktion so viel tiefersiedende Anteile abgetrennt werden, daß die verbleibenden höhersiedenden Alkohole nach der Alkalischnmelze eine Seife ergeben, die ein Wasseraufnahmevermögen von mindestens 10%, zweckmäßig von 12 bis 16%, besitzt.