

Pat.-Abt. Ham/BU/Am
R 584

Verfahren zur Abtrennung von durch Aldehydoxydation
hergestellten Natronseifen aus kohlenwasser-
stoffhaltigen Reaktionsgemischen

E II

Die Gewinnung von Natronseifen aus Gemischen von Fettsäuren mit Neutralölen (Kohlenwasserstoffen) erfolgt bekanntlich durch Neutralisation der Säuren und Abtrennung der Seifen in Form ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösungen. Zur Neutralisation der Fettsäuren benutzt man im allgemeinen Natronlauge. Es ist zwar auch die Verwendung von Soda vorgeschlagen worden, doch hat diese Arbeitsweise den Nachteil, dass die Reaktion namentlich gegen Ende der Neutralisation sehr träge verläuft, wobei infolge der Kohlensäureentwicklung starkes Schäumen eintritt.

Bei der Oxydation von Aldehyden oder Aldehydgemischen in Gegenwart von Ätznatron oder Soda lässt sich unmittelbar Natronseife gewinnen, wobei Luft oder Sauerstoff bei unterhalb von 100°C , vorzugsweise bei $30 - 50^{\circ}\text{C}$, als Oxydationsmittel verwendet wird. Konzentrierte Aldehydgemische sind für diese Umsetzung jedoch nicht geeignet, weil sie durch die beginnende Sauerstoffaufnahme sehr bald erstarren und damit den Fortgang der Reaktion erschweren oder völlig unmöglich machen. — Auf dem angegebenen Wege können nur Ausgangsmischungen verarbeitet werden, welche neben Kohlenwasserstoffen (Neutralölen) oder anderen an der Reaktion nicht teilnehmenden Stoffen höchstens 30 % reaktionsfähige Aldehyde, zweckmässig aber nur 15 - 25 % Aldehyde enthalten.

Die Oxydation liefert ein Reaktionsgemisch, das bis zu 85 % Neutralöl enthält, während gegebenenfalls nur 15 - 35 % aus Natronseife bestehen. Die Abtrennung des Neutralöls kann in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Wasser und 10 - 15% Alkohol zur Emulsionstrennung erfolgen, wobei sich zwei Schichten bilden, von denen in der unteren Schicht die gebildete Natronseife enthalten ist. Durch Emulsionsbildung bleibt in der abgetrennten Seife eine grosse Menge von Neutralöl zurück, deren Entfernung grosse Schwierigkeiten bereitet.

Es wurde nun gefunden, dass die durch Wasserzusatz entstehende Seifenlösung nur wenig Neutralöl aufnimmt, wenn man bei dem Reaktionsgemisch Seife-Neutralöl-Wasser-Alkohol jede Spur von freiem Ätzalkali ausschließt. Schon wenn im Lösungswasser nur 0,2 % freies NaOH vorhanden sind, enthält die gewonnene Seife bereits 12 % unerwünschte Neutralöle. Bei einem NaOH-Gehalt von 5 % steigt der Neutralölgehalt der Seife auf 28 % an. Ein Überschuss von Soda oder Natriumbicarbonat ist auf die Menge des in der wässrigen Seifenlösung vorhandenen Neutralöls ohne Einfluss.

Neben der Abwesenheit von freien Alkalihydroxyden ist auch die Menge des zur Seifenabtrennung benutzten Wassers bzw. wässrigen Alkohols von Bedeutung. Bei Verwendung geringer Wassermengen hält die Seifenemulsion in zunehmendem Maße Neutralöle zurück. Behandelt man beispielsweise zur Trennung von je 1 000 g eines 10 % Natronseife enthaltenden Reaktionsgemisches mit 250 ccm Wasser, so hält die ausgesalzene Seife 25 % Neutralöl zurück. Bei Verwendung von 500 ccm Wasser beläuft sich der Neutralölgehalt noch auf 19 %. Auch bei einer Wassermenge von 1 000 ccm enthält die Seife immer noch 5 % Neutralöle. Erst durch Verwendung von 1200 ccm Wasser pro 1 000 g Reaktionsgemisch lässt sich der Neutralölgehalt der abgeschiedenen Seife auf weniger als 3 % herabdrücken.

Das zur Herausnahme der entstandenen Seife verwendete Wasser erhält in bekannter Weise einen Zusatz von 10 - 15 % Äthylalkohol. Durch den Alkoholzusatz wird eine unerwünschte Emulsionsbildung vermieden. Anstelle von Alkohol können auch andere Stoffe mit schaumzerstörenden Eigenschaften verwendet werden. Durch den Wasserzusatz entstehen zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere aus Kohlenwasserstoffen (Neutralöl) besteht, während sich darunter eine Seifenlösung abscheidet. Beide Schichten werden durch einen Scheidetrichter oder andere geeignete Vorrichtungen voneinander getrennt.

Aus der Seifenlösung wird zunächst der Alkohol abdestilliert. Danach versetzt man die heisse Lösung mit einer ausreichenden Menge von Kochsalz und lässt abkühlen. Hierbei

scheidet sich ein auf der Lösung liegender Seifenkuchen ab. Er wird von anhaftender Flüssigkeit abgepresst und in der üblichen Weise getrocknet. Die erhaltene trockene Seife enthält weniger als 3 % Neutralöl. Arbeitet man demgegenüber bei der Seifen-Isolierung mit wässrigen Lösungen, die auch nur spurenweise freie Alkalihydroxyde enthalten, dann lässt sich der Neutralölgehalt auch nicht annähernd bis auf diesen Wert herabdrücken.

Aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen sind weitere Einzelheiten ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

In einem Intensivmischer (300 Upm) wurden 170 kg Rohaldehyd mit 8 kg calcinierter Soda 6 Stunden lang bei Zimmertemperatur unter Luftzutritt behandelt. Die Aldehyde besaßen eine Molekülgrösse von C_{12} bis C_{17} und waren auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung und nachfolgender Wassergasanlagerung an die dabei entstandenen Olefine gewonnen worden. Das zur Verarbeitung kommende Aldehydgemisch wies eine CO-Zahl von 16 auf. Durch die eintretende Oxydation stieg die Temperatur der Reaktionsmasse bis auf etwa $40^{\circ}C$. Nach Verlauf von 6 Stunden konnte in einer mit Schwefelsäure behandelten Reaktionsprobe eine Säurezahl von 30 festgestellt werden. Aldehyde waren nicht mehr nachzuweisen.

Der entstandenen pastenförmigen Reaktionsmasse wurden 200 Liter Wasser und 40 Liter 50 %iger Äthylalkohol zugesetzt und das Gemisch danach noch weitere 10 Minuten lang gut durchgerührt. Hierauf erwärmte man die Flüssigkeit auf etwa $60^{\circ}C$, wobei zwei voneinander scharf getrennte Schichten entstanden. Die obere Schicht enthielt das vorhandene Neutralöl und wurde abgetrennt. Die untere Schicht bestand aus einer wässrig-alkoholischen Seifenlösung. In einem Destillierkessel wurde sie vom Alkohol befreit. Hierbei ergaben sich als Destillat 40 Liter wässriger Alkohol, der in den Verfahrenskreislauf zurückkehrte.

Aus der alkoholfreien wässrigen Lösung wurde die Seife mit 10 kg Kochsalz ausgesalzen. Nach 24 Stunden konnte ein

Seifenkuchen abgehoben werden, der von der anhaftenden Salzlösung abgepresst und darauf getrocknet wurde. Man erhielt insgesamt 24 kg Rohseife, deren Fettsäuren eine Säurezahl von 233 und eine Hydroxylzahl von 6 aufwiesen. Der Gehalt an Neutralöl belief sich auf nur 1,2 %.

Ausführungsbeispiel 2:

Man verdünnte 50 kg eines rohen Aldehydgemisches, das durch Wassergasanlagerung an im Dieselölbereich siedende Spaltprodukte höherer Kohlenwasserstoffe gewonnen war und eine mittlere C-Zahl von 15,8, sowie eine CO-Zahl von 47 aufwies, mit 100 kg des im Ausführungsbeispiel 1 aus dem Reaktionsgemisch abgetrennten Neutralöls. In dieses Aldehyd-Kohlenwasserstoff-Gemisch wurden 5 kg calcinierte Soda eingetragen und danach in gleicher Weise wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben, unter Luftzutritt oxydiert und weiterbehandelt. Nach der Abpressung und Trocknung erhielt man 23 kg wasserfreie Rohseife, deren Fettsäuren eine Säurezahl von 201 und eine Hydroxylzahl von 10 aufwiesen, während sich der Neutralölgehalt der Seife auf 2,4 % belief.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Abtrennung von durch Aldehydoxydation hergestellten Natronseifen aus kohlenwasserstoffhaltigen Reaktionsgemischen mit Wasser oder wässrigen Alkohollösungen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Seifenabtrennung aus Reaktionsgemischen vorgenommen wird, die kein freies Alkalihydroxyd enthalten.

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 die entstandene Seife mit einer Wassermenge oder wässrigen Alkoholmenge aus dem Reaktionsgemisch entfernt, die 10 - 15 mal grösser ist, als das Seifengewicht.

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 dem zur Herausnahme der Seife verwendeten Wasser oder Lösungsgemisch schaumzerstörende Stoffe zugesetzt werden.