



AUSGEGEBEN AM
23. OKTOBER 1941

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 712693

KLASSE 23b GRUPPE 104

H 155634 IVd/23b



Dr. Ludwig Mannes in Düsseldorf-Benrath



ist als Erfinder genannt worden.

Henkel & Cie, G. m. b. H. in Düsseldorf

Verfahren zur Herstellung eines Paraffingemisches aus hochmolekularen Paraffinen

Patentiert im Deutschen Reich vom 29. April 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 25. September 1941

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Bei der Hydrierung von Kohlenoxyd, insbesondere unter Anwendung von Druck, entstehen u. a. sehr hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, deren mittlere Molekulargewichte über 600 und deren Siedepunkte über 450° unter normalem Druck (= etwa 300°/15 mm) liegen. Diese Paraffinkohlenwasserstoffe lassen sich zwar ohne Schwierigkeiten mit Luft nach bekannten Verfahren zu Carbonsäuren oxydieren; diese Säuren kommen aber, da ihr Molekulargewicht nur um wenig geringer als das der Ausgangsparaffine ist, zur Gewinnung brauchbarer Seifen wegen ihrer Kettenlänge nicht in Frage. Solche Seifen besitzen nämlich keine Wasserlöslichkeit und zeigen weder Wasch- noch Schaumvermögen.

Wenn man die hochmolekularen Paraffine vor der Oxydation nach einem der bekannten

Spaltverfahren in Verbindungen geeigneter Kettenlänge verwandelt, so erhält man ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die z. B. Jodzahlen von 40 bis 60 aufweisen. Auch diese Kohlenwasserstoffe sind für die Herstellung von Fettsäuren schlecht geeignet, da die Oxydation zwar glatt verläuft, man aber vornehmlich dunkelbraune, schlecht destillierbare und schlecht riechende Fettsäuren erhält.

Es wurde nun gefunden, daß man dadurch ein leicht zu wertvollen Fettsäuren oxydierbares Paraffingemisch aus sehr hochmolekularem Paraffin erhält, daß man solche Paraffine bei etwa 350 bis 420° spaltet und die bei Normaldruck zwischen 320 bis 450° siedenden Spaltprodukte hydriert. Die Spaltung der hochmolekularen Paraffine kann nach an sich bekannten Verfahren unter Über-

Normal- oder Unterdruck durchgeführt werden.

Es hat sich weiter gezeigt, daß eine spaltende Destillation im Vakuum gegenüber einer Spaltung unter Überdruck günstigere Ausbeuten bezüglich der erwünschten Kohlenwasserstoffe liefert. Bei einer spaltenden Destillation im Vakuum von 100 mm z. B. lassen sich etwa 60 bis 70% Kohlenwasserstoffe, die von 320 bis 450° sieden, neben etwa 30 bis 40% gasförmigen und unter 320° siedenden Verbindungen gewinnen.

Die Spaltung des Paraffins kann auch in Gegenwart von Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Zinkchlorid oder Aktivierden und Kohle, oder in Gegenwart von oberflächenaktiven Metallen bzw. anderen Metallverbindungen durchgeführt werden.

Die Hydrierung wird ebenfalls nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt und erfolgt vorzugsweise mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen unter Verwendung von Hydrierungskatalysatoren, gegebenenfalls bei erhöhtem Druck.

Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe sieden von etwa 320 bis 450° (= etwa 187 bis 300°/15 mm); sie besitzen ein mittleres Molekulargewicht von 270 bis 320 und bestehen aus Paraffinen mit etwa 18 bis 28 C-Atomen. Diese Paraffingemische lassen sich leicht ohne technische Schwierigkeiten nach an sich bekannten Verfahren zu wertvollen Fettsäuren oxydieren. Diese Fettsäuren sind nach der Aufarbeitung sehr hell und liefern Seifen von vorzüglicher Qualität.

Beispiel 1

1000 Gewichtsteile eines hochmolekularen Paraffins mit folgenden Kennzahlen:

Siedepunkt über 450°/760 mm
Molekulargewicht ... 635
Tropfpunkt 107°
Jodzahl 2

werden in einem Hochdruckautoklaven auf 300° erhitzt und dann in 50 Minuten durch ein schlangenförmiges Stahldruckrohr bei einem Überdruck von 75 atü gedrückt. Das Stahlrohr befindet sich in einem Metallbad, das auf 450° erhitzt ist.

Das entstandene Spaltprodukt zeigt folgende Zusammensetzung:

11,7% gasförmige Produkte,
38,5% bis 320° (= 187°/15 mm) siedende Kohlenwasserstoffe,
27,5% von 320 bis 450° (= 187 bis 300°/15 mm) siedende Kohlenwasserstoffe,
33,6% über 450°.

Die über 450° siedenden Anteile, die bei dieser Behandlung noch nicht genügend ge-

spalten wurden, können einer weiteren Spaltung unterworfen werden.

Die von 320 bis 450° siedende Fraktion zeigt folgende Kennzahlen:

Molekulargewicht 288
Tropfpunkt 39,5°
Jodzahl 50.

Durch Behandlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Autoklaven mit Wasserstoff unter Verwendung von Nickelkieselgur als Katalysator und Erhitzen auf 150 bis 200° unter einem Anfangsdruck von 100 atü wird ein Paraffingemisch gewonnen, das die Jodzahl 0 besitzt.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden mit Luft in bekannter Weise bis zur Verseifungszahl 150 oxydiert. Das Oxydationsprodukt wurde nach dem Verseifen der gebildeten Carbonsäuren durch Extraktion mit Benzin in Unverseifbares und saure Bestandteile getrennt. Die Entfernung des Unverseifbaren läßt sich auch durch Abdestillation durchführen.

Die durch Aussäuren der vom Unverseifbaren befreiten Seifen erhaltenen Fettsäuren sind hellbraun und besitzen folgende Kennzahlen:

Säurezahl 215
Verseifungszahl 246,5
Esterzahl 31,5
Hydroxylzahl 18
Carbonylzahl 12
Jodzahl 2.

Die Fettsäuren lassen sich bis auf einen Rückstand von 4% destillieren und ergeben vorzügliche Seifen.

Zum Vergleich sind nachfolgend die Kennzahlen der Fettsäuren angegeben, die aus der nicht hydrierten Kohlenwasserstofffraktion auf genau die gleiche Weise gewonnen werden und die ein tief dunkelbraunes Aussehen zeigen:

Säurezahl 153
Verseifungszahl 209
Esterzahl 56
Hydroxylzahl 63
Carbonylzahl 25
Jodzahl 7.

Bei der Destillation dieser Fettsäuren verbleiben Rückstände von 16%.

Beispiel 2

Ein über 450°/760 mm siedendes Paraffin aus der Reduktion von Kohlenoxyd unter Druck nach Fr. Fischer wird in einer Destillierblase aus Eisen bei einem Vakuum von 100 mm und einer Temperatur von 370 bis 420° der siedenden Flüssigkeit mit einer Ge-

schwindigkeit von 10 kg Destillat/90 Minuten überdestilliert. Unter diesen Bedingungen wird ein Gemisch von flüssigen und festen Produkten in einer Ausbeute von 96% neben 5 4% gasförmigen Kohlenwasserstoffen gewonnen. Die flüssigen und festen Produkte bestanden aus:

- 10 23% bis 320° siedenden Kohlenwasserstoffen,
58% von 320 bis 450° siedenden Kohlenwasserstoffen,
19% über 450° siedenden Kohlenwasserstoffen.

15 Die von 320 bis 450° siedende Kohlenwasserstofffraktion zeigt folgende Kennzahlen:

Molekulargewicht 305
Jodzahl 48,5.

Sie läßt sich durch Erhitzen mit Wasserstoff 20 bei einem Anfangsdruck von 20 atü und Verwendung eines Nickelkatalysators im Autoklaven bei 50 bis 150° bis auf eine Jodzahl von 2 härten.

Das Paraffingemisch läßt sich in der 25 gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, ohne Schwierigkeit zu wertvollen Fettsäuren oxydieren.

PATENTANSPRUCH: 30

Verfahren zur Herstellung eines Paraffingemisches aus hochmolekularen Paraffinen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese, insbesondere die bei der Kohlenoxydhydrierung gewonnenen, bei etwa 350 bis 420° spaltet und die zwischen 320 und 450° siedenden Spaltprodukte hydriert.