

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEBEN AM
20. JANUAR 1944

DEUTSCHES REICH



1847

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 744 136

KLASSE 12^o GRUPPE 11

I 67281 IVd/12 0

Dr. Emil Keunecke in Ludwigshafen-Oppau,
Dr. Alfred Kürzinger und Dr. Bernhard Weiß
in Ludwigshafen, Rhein,

sind als Erfinder genannt worden

I. G. Farbenindustrie AG, in Frankfurt, Main

Verfahren zur Trennung von Gemischen gerad- und verzweigt-kettiger
höhermolekularer Fettsäuren

Patentiert im Deutschen Reich vom 28. Juni 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. November 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Bei der Gewinnung synthetischer höher-
molekularer Fettsäuren, z. B. bei der Oxyda-
tion von Paraffinkohlenwasserstoffen, bei der
Alkalischnmelze von Alkoholen, die durch kataly-
tische Hydrierung von Kohlenoxyden ge-
wonnen wurden, oder bei der Oxydation der
durch Umsetzung von Olefinen mit Kohlen-
oxyd und Wasserstoff entstehenden Aldehyde,
erhält man meistens Gemische gerad- und
verzweigt-kettiger Säuren. Für viele Verwen-
dungszwecke ist ein Gehalt an verzweigt-ket-
tigen Fettsäuren sehr unerwünscht, und es
ist deshalb erforderlich, die verzweigt-kettigen
von den geradkettigen Fettsäuren abzu-
trennen.

Die verzweigt-kettigen Fettsäuren zeigen
z. B. häufig einen unangenehmen Geruch,
der ihrer Verwendung für Fein- und Toilette-
seifen hinderlich ist; die aus ihnen gewonne-
nen Seifen weisen auch öfters eine nicht ge-
nügende mechanische Festigkeit auf; vielfach
beobachtet man, daß sie sich beim Gebrauch
zu-schnell abnutzen. Vor allem sind die ver-
zweigt-kettigen Fettsäuren schädlich, wenn
das Säuregemisch zur Herstellung von Nah-
rungsfetten dienen soll. Die verzweigt-ket-
tigen Fettsäuren sind körperfremd, und es hat
sich bei zahlreichen Tierversuchen gezeigt,
daß synthetische Fette nur dann gern gefres-
sen werden und bekönnlich sind, wenn sie

keine verzweigt-kettigen Fettsäuren enthalten. Andererseits bieten verzweigt-kettige Fettsäuren für manche anderen Zwecke Interesse, so daß ihre Abtrennung aus dem Gemisch mit geradkettigen Fettsäuren auch aus diesem Grunde erwünscht sein kann.

Es wurde nun gefunden, daß man verzweigt-kettige höhermolekulare Fettsäuren aus ihren keine größeren Mengen von unverseiften, unverseifbaren oder in Benzin unlöslichen Beimengungen (in Oxysäuren und Dicarbonsäuren) enthaltenden Gemischen mit geradkettigen, höhermolekularen Fettsäuren in einfacher Weise abtrennen kann. Zu diesem Zweck werden innerhalb eines engeren Temperaturbereichs siedende Fraktionen derartiger Gemische mit solchen Mengen organischer Lösungsmittel für Fettsäuren behandelt, daß in der Kälte vorwiegend die verzweigt-kettigen Fettsäuren gelöst, die geradkettigen aber ungelöst bleiben. Es hat sich nämlich gezeigt, daß verzweigt-kettige Fettsäuren leichter löslich sind als geradkettige Fettsäuren von der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ester, wie Methylformiat oder Äthylacetat, Kohlenwasserstoffe, wie Benzin oder Petroläther, ferner Alkohole, Ketone und niedermolekulare Säuren, z. B. die sogenannten Vorlauf-fettsäuren der Paraffinoydation. Man kann auch Gemische verschiedener Lösungsmittel verwenden oder den Lösungsmitteln, soweit sie wasserlöslich sind, geringe Mengen Wasser zusetzen.

Man arbeitet zweckmäßig in der Weise, daß man die Gemische von verzweigt- und geradkettigen Fettsäuren bei erhöhter Temperatur in solchen Mengen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löst, daß beim Abkühlen sich vorwiegend die geradkettigen Säuren abscheiden. Die hierzu erforderlichen Lösungsmittelmengen sind durch Vorversuche leicht zu ermitteln. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Verdampfen des Lösungsmittels hauptsächlich verzweigt-kettige Fettsäuren.

Für den Erfolg des Trennungsverfahrens ist es wesentlich, daß die zu trennenden Fettsäuregemische sich in der Molekülgröße nicht allzusehr unterscheiden. In der Technik fallen nun bekanntlich häufig Gemische von gerad- und verzweigt-kettigen Fettsäuren an, die aus Säuren der verschiedensten Kettenlänge bestehen, die also zugleich sehr leicht und sehr schwer flüchtige Säuren enthalten. Wenn man z. B. Kohlenoxydhydrierungs-erzeugnisse vom Siedepunkt 250 bis 450° oxydiert und die hierbei erhaltenen Säuren abtrennt, so erhält man Gemische von Fettsäuren mit einem bis zu etwa 25 Kohlenstoffatomen. Wenn man ein solches Säuregemisch

mit Lösungsmitteln behandelt, so bleiben die höhermolekularen Säuren ungelöst, während sowohl verzweigt-kettige als auch alle niedermolekularen Fettsäuren in Lösung gehen; eine einwandfreie Trennung von gerad- und verzweigt-kettigen Säuren ist also in diesen Fällen nicht möglich. Um auch bei solchen Säuregemischen eine Trennung in gerad- und verzweigt-kettige Säuren zu erzielen, muß man sie vor der Lösungsmittelbehandlung durch Destillation in niedriger-, höher- und hochsiedende Anteile zerlegen und die einzelnen Fraktionen gesondert umlösen. Die Trennung wird naturgemäß um so schärfer, je enger die Siedebereiche der einzelnen Fraktionen sind.

Die Behandlung mit Lösungsmitteln kann auch mehrfach wiederholt werden.

Man hat bereits durch Behandlung mit Lösungsmitteln eine Trennung von Mono- und Dicarbonsäuren bzw. eine Trennung flüchtiger, flüssiger von nichtflüchtigen, festen Fettsäuren aus Paraffinoydationsprodukten erzielt. Ferner ist es bekannt, mit Hilfe von Lösungsmitteln eine Zerlegung von Paraffinoydationsprodukten in Säuren einerseits und unverseifbare Anteile oder von Rohsäuren in Säuren und harzartige Anteile andererseits zu bewirken. Im vorliegenden Falle handelt es sich darum, auf beliebige Weise gewonnene Gemische gerad- und verzweigt-kettiger Fettsäuren, die keine größeren Mengen unverseifbarer Bestandteile, Dicarbonsäuren und anderer in Benzin unlöslicher Verbindungen enthalten, in geradkettige Säuren einerseits und verzweigt-kettige andererseits zu zerlegen. Aus den bekannten Verfahren war nicht zu schließen, daß eine Zerlegung von Gemischen gerad- und verzweigt-kettiger Fettsäuren mit Lösungsmitteln in so einfacher Weise zu erreichen ist.

Beispiel 1

200 kg eines Gemisches von Fettsäuren mit 12 bis 17 Kohlenstoffatomen im Molekül, das durch Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff und anschließende Oxydation der erhaltenen Aldehyde gewonnen wurde, werden in 300 l Methylformiat der Wärme gelöst. Man kühlt die Lösung auf 0° ab, filtriert die ausgeschiedenen Anteile ab und verdampft aus dem Filtrat das Methylformiat. Der ausgeschiedene Anteil hat einen Erweichungspunkt von 38°, der Extrakt einen solchen von 12,5°.

Um die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Anteils und des Extraktes festzustellen, wurden beide durch Destillation in je 9 gleiche Fraktionen zerlegt; von jeder Fraktion wurde die Verseifungszahl bestimmt und daraus die durchschnittliche Anzahl von Koh-

lenstoffatomen pro Molekül (C-Zahl) ermittelt. Ferner wurde der Erstarrungspunkt (E.P.) der einzelnen Fraktionen festgestellt.

5 Fraktion	Ausgeschiedenes		Extrakt C-Zahl	E.P.
	C-Zahl	E.P.		
1	12,6	20°	11,9	1,5°
10 2	12,8	25°	12,4	8,5°
3	13,5	30°	12,8	12°
4	14,1	35°	13,3	13°
5	14,5	37°	13,9	13,5°
15 6	14,9	41°	14,3	15°
7	15,2	43°	15,0	17°
8	16,2	46°	15,5	18°
9	16,8	50°	16,2	19°

20 Die Tabelle zeigt, daß die im Extrakt enthaltenen Säuren wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt haben als die im Ausgeschiedenen enthaltenen. Da sich gerad- und verzweigt-kettige Fettsäuren bekanntlich stark im
25 Schmelzpunkt unterscheiden, indem verzweigt-kettige Säuren wesentlich niedriger schmelzen als geradkettige, ergibt sich, daß die Behandlung mit dem Lösungsmittel eine
30 Trennung der beiden Klassen von Fettsäuren bewirkt hat.

Beispiel 2

Ein durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Verwendung eines Kobaltkatalysators erhaltenes Paraffin vom Erweichungspunkt 36° wird nach dem Verfahren der Patentschrift 626 787 oxydiert. Die hierbei erhaltenen Fettsäuren werden durch Destillation gereinigt. Fraktionen des so erhaltenen Fettsäuregemisches werden durch Behandeln mit Methylformiat gemäß Beispiel 1 in einen vorzugsweise aus gerad- und einen vorzugsweise aus verzweigt-kettigen Fettsäuren bestehenden Anteil zerlegt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Trennung von Gemischen gerad- und verzweigt-kettiger höhermolekularer Fettsäuren, die keine größeren Mengen von unverseifbaren, unverseiften oder in Benzin unlöslichen Beimengungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man innerhalb eines engeren Temperaturbereiches siedende Fraktionen derartiger Gemische mit solchen Mengen organischer Lösungsmittel für Fettsäuren behandelt, daß in der Kälte vorwiegend die verzweigt-kettigen Fettsäuren gelöst, die geradkettigen aber ungelöst bleiben.