

5. Referat: Dir. Dr. Ohme, Hoesch-Benzin GmbH.

Die Gewinnung der Fettsäuren aus den
Neutralisationsabläuge.

Bei der Mitteldrucksynthese entstehen bekanntlich neben den Kohlenwasserstoffen auch gewisse Mengen Fettsäuren. Diese Fettsäuren sind in den aus den Öfen austretenden Endgasen dampfförmig enthalten. Durch die bei jeder Mitteldruckanlage durch indirekte Kühlung erfolgende Kondensation der Produkte und des Reaktionswassers würden die dabei mit kondensierten Fettsäuren zu starken Korrosionsschädigungen in der Kondensation und in den nachgeschalteten Anlageteilen führen. Aus diesen Grunde ist es unerlässlich, die geringen Fettsäuremengen vor der Kondensation in dampfförmigem Zustand zu neutralisieren. Dies erfolgt in der Weise, daß das Endgas mit Sodalösung berieselt wird, wobei die im Endgas enthaltenen Fettsäuren als fettsaure Natriumsalze in der ausgebrauchten Lauge anfallen. Aus betriebsbedingten Gründen, vor allem, um unnötige Alkaliverluste zu vermeiden, wird mit sehr verdünnten Lösungen von Soda gearbeitet. Ein Arbeiten mit konzentrierten Lösungen und mehrmaliges Einspritzen derselben, d. h. ein Laugeumlaufbetrieb, kommt ebenfalls nicht infrage, da dabei Schwierigkeiten in der Scheidung des Öles von der Lauge durch Emulsionsbildung auftreten. Es ist deshalb auf den Mitteldruckanlagen nicht zu umgehen, daß die Ablauge der Neutralisation stark verdünnte Sodalösungen darstellt, die in sehr niedrigen Prozentsätzen fettsaure Natriumsalze in Lösung enthält. Die Konzentration des unverbrauchten Alkalis in der Ablauge beträgt etwa bis zu 0,5 % und die Konzentration der Fettsäure etwa 0,5-1 %. Diese sehr verdünnten Seifenlösungen wurden bisher auf sämtlichen Werken einer weiteren Verwertung nicht unterworfen, da es im allgemeinen schien, daß die Gewinnung dieser Fettsäuren, wenn diese zum Teil auch gute Erlöse erbringen, wirtschaftlich nicht durchführbar sei.

Ogleich die Endgase mit Sodalösung neutralisiert werden, befinden sich immer noch gewisse Fettsäuremengen in den Kondensationsprodukten. Diese Restfettsäuren gehen zum Teil in das Reaktionswasser, zum Teil in das Kondensatöl und werden wohl heute im allgemeinen durch Laugenwäschen aus dem Kondensatöl entfernt. Die so mit Hilfe einer Laugenwäsche gewonnenen Fettsäuremengen werden wohl

praktisch heute überall einer Verwendung zugeführt. Diese Mengen sind jedoch im Verhältnis zu den in den Neutralisationsabläugen verlorengehenden Fettsäuremengen nur gering.

Angeregt durch die kriegsbedingte Verknappung der Fettsäuren wurden bei uns nunmehr Untersuchungen angestellt, auch aus den Endläugen die darin enthaltenen Fettsäuren zu gewinnen. Durch eingehende Prüfung der Verhältnisse wurde bei uns ein brauchbares Verfahren gefunden, das es gestattet, die Fettsäuren mit etwa 90 % Ausbeute auf wirtschaftliche Weise zu gewinnen. Die zunächst im Laboratorium durchgeführten Untersuchungen führten im Sommer vorigen Jahres zur Errichtung einer technischen Anlage, die seit September ununterbrochen in Betrieb ist und alle an sie gestellten Erwartungen erfüllt hat. Bevor ich jedoch zu einer eingehenderen Erläuterung dieses Verfahrens komme, möchte ich einige andere Möglichkeiten streifen, die eventuell auch zur Gewinnung der in der Ablauge enthaltenen Fettsäuren angewandt werden könnten. Ich muß jedoch gleich vorausschicken, daß diese Versuche zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt haben, da diese infrage stehenden Verfahren nur gestatten, einen kleinen Anteil der vorhandenen Fettsäuren zu gewinnen. Wir prüften im Zusammenhang mit der Fragestellung die Möglichkeit, aus den verdünnten Lösungen die Fettsäuren mit Kalk auszufällen. Wir mußten jedoch dabei feststellen, daß die Löslichkeit der fettsauren Kalksalze noch zu groß ist bzw. die Konzentration zu klein ist, um eine praktisch quantitative Abscheidung derselben zu erreichen. Auch bei mehrmaliger Fällung der Natriumsalze der Fettsäuren mit Kalk wurde keine restlose Ausfällung der Fettsäuren erreicht. Zum Beispiel erzielten wir bei einer Lauge, die rund 10 g Fettsäuren/l enthielt, durch 2-malige Fällung mit einem hinreichenden Kalküberschuß nur eine Ausfällung von 2,3 g Fettsäuren, d. s. also nur etwa 23 %. Allerdings zeigte sich bei der Untersuchung dieser auf diese Weise gewonnenen Fettsäuren, daß in erster Linie nur hochsiedende Fettsäuren ausgefällt worden waren. Es wurden dabei 72,2 % von C₈ an aufwärts gefunden. Eine wirtschaftliche Gewinnung auf diese Weise kam jedoch nicht in Betracht.

Desweiteren versuchten wir, Fettsäuren durch Austreiben mit Kohlensäure aus den angesäuerten verdünnten Lösungen in Freiheit zu setzen. Wenn bei einer Temperatur von 95° der Kohlensäurestrom durch die Säurelösung hindurchtrat, konnten aus der Ausgangslauge,

die wieder etwa 10 g/l enthielt, immerhin 3,6 g/l = 36 % gewonnen werden. Auch hierbei war die Ausbeute, d.h. die Gewinnungsmöglichkeit zu gering, als daß sie wirtschaftlich hätte durchgeführt werden können, zumal bei der Fällung mit Kalk als auch bei der Austreibung mit Kohlensäure außerdem erhebliche Mengen Säure einesteils zum Spalten der Kalksalze, andererseits zum Ansäuern der Lösungen benötigt wurden.

Ich komme nunmehr dazu, das eigentliche Verfahren, wie es bei uns in Anwendung ist, zu erläutern. Wir prüften zunächst die Möglichkeit, die Fettsäuren, nachdem diese in den Endlaugen durch Säuren z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, in Freiheit gesetzt worden sind, durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel zu gewinnen. Eine allgemeine Anforderung an das Lösungsmittel ist die, daß es praktisch keine Löslichkeit in Wasser besitzt, damit die Verluste mit dem Abwasser in tragbaren Grenzen bleiben, da es sich immerhin bei der Extraktion um erhebliche Wassermengen handelt. Als geeignetes Extraktionsmittel konnten wir z. B. Trichloräthylen oder auch das in der Synthese selbst anfallende Leichtbenzin verwenden. Es gelingt dann durch die Extraktion bei geeigneter Wahl der Betriebsverhältnisse, praktisch die gesamten Fettsäuren in dem Lösungsmittel anzureichern. Das fettsäurehaltige Lösungsmittel kann dann wiederum nach verschiedenen Methoden aufgearbeitet werden. Entweder können die Fettsäuren auf destillativem Wege gewonnen werden, wobei an das Lösungsmittel die Bedingung zu stellen ist, daß der Siedepunkt desselben unterhalb des Siedebeginns der niedrigsten zu gewinnenden Fettsäuren liegt. Ein zweiter Weg besteht darin, daß dieses fettsäurehaltige Extraktionsmittel mittels einer Natronlauge von den Fettsäuren befreit wird. Die Natronlauge kann dann mit Fettsäuren praktisch beliebig weit angereichert werden, aus welcher die Fettsäuren dann wieder durch Mineralsäure frei gemacht werden. Der zweite Weg erscheint auf den ersten Blick etwas umständlicher. Wir haben uns jedoch aus verschiedenen Gründen für dieses Verfahren entschieden. Die Vorteile der Gewinnung der Fettsäuren durch eine Laugenwäsche aus dem Lösungsmittel liegen darin, daß zumindest in den Anlageteilen, die mit den Lösungsmitteln in Berührung kommen, keine Korrosionsangriffe von seiten der Fettsäuren zu erwarten sind, da das Lösungsmittel praktisch kontinuierlich von den darin enthaltenen Fettsäuren durch Alkali befreit wird. Eine destil-

relative Abtrennung der Fettsäuren aus dem Extraktionsmittel würde auch an die Destillationsanlage erhebliche Anforderungen bezüglich der Korrosionsfestigkeit stellen. Außerdem ist es dabei notwendig, auf ein genaues und möglichst niedriges Siedende des Extraktionsmittels Wert zu legen, da die niedrigsten Fettsäuren immerhin einen Siedepunkt wie z. B. die Essigsäure von 118° aufweisen. Ein weiterer Nachteil der destillativen Abtrennung besteht darin, daß durch die Extraktion mit einem Lösungsmittel auch noch gewisse Restmengen Öl aus der Lauge, die infolge der beschränkten Scheidungsmöglichkeit in dieser enthalten sind, in die Fettsäuren gelangen. Es würde dann in den abdestillierten Fettsäuren stets ein erheblicher Teil Unverseifbares enthalten sein. Auch diese Unannehmlichkeit wird durch Neutralisation der Fettsäuren aus dem Lösungsmittel mit Hilfe von Natronlauge vermieden.

Unter Berücksichtigung dieser geschilderten Tatsachen haben wir deshalb die bei uns laufende Anlage etwa folgendermaßen errichtet:

Die Endlaugen der I., II. und III. Stufe werden gegebenenfalls mit Hilfe einer einfachen Dosiervorrichtung durch Schwefelsäure bzw. Salzsäure bis zu einem bestimmten p_H -Wert, etwa 6-6,5, angesäuert und dann im kontinuierlichen Betrieb mit dem in der Synthese selbst anfallenden Leichtbenzin extrahiert. Dieses Leichtbenzin befindet sich stets in einem in sich geschlossenen Kreislauf. Zur Erzielung einer ausreichenden Extraktion des Wassers ist nur eine außerordentlich einfache Apparatur notwendig, die praktisch nur aus einem Mischrohr und einem Scheider besteht. Das durch die Extraktionsvorrichtung hindurchgedrückte Extraktionsbenzin wird nach der Extraktion sofort noch durch eine Natronlaugewäsche gedrückt, wie sie für die normale Benzinlaugung üblich ist, sodaß für die Umwälzung des Benzins überhaupt nur eine Pumpe notwendig ist.

Die Natronlauge wird ebenfalls im Kreislauf geführt und nach der gewünschten Anreicherung mit Seifen ausgewechselt. Nach Auswechslung der mit Natronseifen angereicherten Natronlauge wird diese mit Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die Fettsäuren, da sie nunmehr in konzentrierter Form vorliegen, als scharfe Schicht abtrennen. Die leicht zu befürchtende Emulsionsbildung des Benzins mit der Seifenlösung kann durch kleine Kunstgriffe restlos beherrscht werden.

Als eine interessante Erscheinung der Extraktion der Abwässer mit Benzin sei hier mitgeteilt, daß es durch geeignete Wahl des Verhältnisses von Ablauge : Benzin möglich ist, die Zusammensetzung der erhaltenen Fettsäuren in gewissen Grenzen zu beeinflussen. Bei hohem Benzinüberschuß über die Ablaugomenge ist es möglich, auch die niederen Fettsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, restlos zu extrahieren, während bei niedrigen Benzinüberschüssen diese wasserlöslichen Fettsäuren nur bis zu einem gewissen Grade mit extrahiert werden. Da die niederen Fettsäuren praktisch im Benzin und im Wasser gleich gut löslich sind, verteilen sich diese Fettsäuren entsprechend ihren Verteilungskoeffizienten auf Benzin und Lauge. Je mehr Benzin ich anwende, desto mehr werde ich von diesen Fettsäuren auswaschen können. Diese Tatsache kann man sich zu nutze machen, wenn man die Fettsäuren für einen bestimmten Verwendungszweck gewinnen will. Soll z. B. aus bestimmten Gründen der Anteil der niederen Fettsäuren möglichst klein gehalten werden, so werde ich dementsprechend mit kleinen Benzinmengen extrahieren. Lege ich jedoch Wert darauf, sämtliche Fettsäuren zu gewinnen, so wende ich eben einen entsprechend größeren Benzinüberschuß an. Die bei uns im Betrieb mit verschiedener Benzinmenge erzielten Fettsäurezusammensetzungen sind zum Beispiel folgende:

Bei einem Fall I wurden auf ein Teil Lauge 0,5 Teile Benzin angewandt. Es ergab sich dabei, daß bis einschließlich C_4 nur 7,5 % enthalten waren, während der Rest höhere Fettsäuren waren. Bei einem Fall II, bei dem auf ein Teil Lauge 4 Teile Benzin in Anwendung waren, war der Anteil der niederen Fettsäuren bis einschließlich C_4 29,6 %. Bei Anwendung dazwischenliegender Benzinmengen lagen auch die Anteile der niederen Fettsäuren zwischen den angegebenen Grenzen.

Man kann auch durch diese Fahrweise eine getrennte Gewinnung von vornehmlich höheren und vorwiegend niederen Fettsäuren erreichen, wenn man mit 2 getrennten Extraktionsbenzinkreisläufen arbeitet, dabei werden in dem Umlaufbenzin der ersten Extraktion vornehmlich die hohen Fettsäuren extrahiert, während in dem zweiten Kreislauf anschließend die niederen Fettsäuren gewonnen werden. Man kann auf diese Weise mit zwei Extraktionsstufen oder auch bei entsprechend größerem Benzinüberschuß in einer Extraktionsstufe mühelos 95 % der vorhandenen Fettsäuren gewinnen.

Absolut betrachtet sind diese Fettsäuremengen allerdings immerhin verhältnismäßig klein, sie machen auf die Gesamt-Primärerzeugung nur 0,2-0,3 % aus, sodaß sie bei Betrachtung einer Gesamtanlage kaum ins Gewicht fallen. Wenn man allerdings die außerordentliche Knappheit der Fettsäuren berücksichtigt und außerdem noch bedenkt, daß der Zusatz an Fettsäuren für bestimmte Fertigerzeugnisse oft verhältnismäßig niedrig ist, so wird ersichtlich, daß durch die Gewinnung auch dieser kleinen Fettsäuremengen eine ganz beträchtliche Mehrerzeugung an daraus herstellbaren Produkten möglich wird.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Gewinnung dieser Fettsäuremengen, auch dieser kleinsten Mengen, in jedem Falle wirtschaftlich durchgeführt werden kann, da die Anlagekosten und die Bedienungskosten derart niedrig sind, daß sie kaum ins Gewicht fallen. Bedienungspersonal ist praktisch überhaupt nicht notwendig, daß die erforderlichen zwei Pumpen ohne weiteres in einem anderen Pumpenhaus mit untergebracht werden können, wie es bei uns der Fall ist. Die reinen Betriebskosten an Säure und Alkali liegen auch so, daß sie in jeder Weise tragbar sind, wenn es auch auf den ersten Blick so scheinen möchte, als ob der Aufwand an Säure und Alkali entsprechend den großen zu verarbeitenden Wassermengen doch zu teuer würde. Zum Beispiel liegen bei uns die Betriebsmittelkosten der Anlage pro kg Fettsäure bei etwa 0,15 - 0,17 RM.

Diese Kosten sind ohne weiteres tragbar, da der Handelspreis für Fettsäuren von C_{10} an aufwärts bei etwa 0,74 RM/kg liegt. Der Anteil der Fettsäuren von C_{10} - C_{20} liegt etwa zwischen 55-60 % der gewonnenen Fettsäuren.

Wie schon gesagt, sind die Anlagekosten außerordentlich niedrig, da wir für die gesamte Anlage normales Eisen verwendet haben. In normalen Zeiten würde man wahrscheinlich die Rohrleitungen und Scheider aus säurebeständigem Material erstellen. Wir haben es jedoch vorgezogen, mit Rücksicht auf die Schnelligkeit der Fertigstellung, eventuell Korrosionsangriffe in Kauf zu nehmen und gegebenenfalls einen Krümmer oder ähnliche Teile, die besonders beansprucht werden, ab und zu auszuwechseln. Bisher haben wir jedoch keinerlei schwerwiegende Korrosionsschäden feststellen können. Für die Förderung der angesäuerten Lauge haben wir eine Pumpe mit Preßstoffgehäuse in Benutzung.

Ich kann demnach zusammenfassend sagen, daß es mit nur kleinen Mitteln in kurzer Zeit möglich ist, eine Anlage zu errichten, die es gestattet, die Fettsäuren, die in den Neutralisationsabläufen der Drucksynthese anfallen, praktisch restlos zu gewinnen und damit auf diesem Gebiet alle Möglichkeiten auszuschöpfen, die die Fischer-Synthese bietet.

gez. O h m e .