

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Journal-Auszug Nr. 296  
19.9.1944

62.  
296

FT

*fettsäure Op.*

*z. Verbleib*

Dr. Nebe.

100000336

Versuche zur Aufarbeitung des bei der Paraffinoxyda-  
tion anfallenden Oxydationsschlammes.

G. Wietzel

Versuche zur Aufarbeitung des bei der Paraffinoxydation anfallenden Oxydationsschlammes.

In Oppau wird bekanntlich das Oxydationsprodukt aus den Oxydationsöfen in Zwischenbehälter ohne Rührer oder Umlauf abgelassen, passiert darauf einen Waschturm, in dem es mit Wasser gewaschen wird, dessen Verluste zwar laufend ergänzt werden, das aber nur etwa zweimal im Jahre abgelassen wird und gelangt von da aus in den Behälter für gewaschenes Oxydationsprodukt.

Das Oxydationsprodukt enthält vor bzw. nach dem Waschen folgende Mengen an anorganischen Bestandteilen:

Tabelle 1.

	Metallgehalt des O.P. ungewaschen	Oxydationsprodukt O.P. gewaschen
Mn	0,0094 %	0,0042 %
Al	0,0060 %	0,0035 %
Fe	0,0019 %	0,0009 %

Da dem Paraffin bei der Oxydation 0,15%  $KMnO_4$ , das sind 0,053% Mn, zugegeben werden, sind in diesem Falle im ungewaschenen noch 17,8% und im gewaschenen Oxydationsprodukt noch 8,0% des zugesetzten Mangans enthalten. Der weitaus größte Teil scheidet sich in den Oxydationsöfen, im Waschturm und in den Behältern in Form eines braunen Oxydationsschlammes von z.B. folgender

Zusammensetzung ab:

Tabelle 2.

Zusammensetzung des Oxydationsschlammes.

SZ	VZ	H <sub>2</sub> O	Mn	Alkali	Al	Fe
250	400	20%	7,2%	2,1%	0,80%	0,14%

Das Waschwasser enthält nur wenig Mangan (etwa 1,5 g/Ltr.). Offenbar stellt sich also ein Gleichgewicht zwischen Oxydationsprodukt, Waschwasser und Oxydationsschlamm ein.

Es wurden verschiedene Versuche zur Aufarbeitung dieses Oxydationsschlammes vor allem im Hinblick auf die Rückgewinnung des Mangans gemacht. Ein Teil des Schlammes - ca 50% - löst sich in Wasser auf, wobei im Rückstand eine Anreicherung des Mangans stattfindet, jedoch enthält auch die Lösung noch beträchtliche Mengen davon. Der unlösliche Rückstand ist in diesem Falle eine teigige, schmierige Masse, die sich nur schwer von der Lösung trennen läßt. Schon aus diesem Grunde würde sich eine derartige Aufarbeitung in größerem Maßstabe schwer durchführen lassen.

Dagegen erhält man bei der Behandlung des Schlammes mit Methanol einen pulvrigen, trockenen Rückstand, der sich gut abtrennen läßt. So wurden z.B. aus 300 g Oxydationsschlamm durch Extraktion mit Methanol im Extraktionsapparat 146 g Rückstand und nach Abdampfen des Methanols 94 g Extrakt folgender Zusammensetzung gewonnen:

Tabelle 3. Zusammensetzung bei Methanolbehandlung

	Mn	Al	Fe	Alkali	C	H
Rückstand	13,97%	1,16%	0,27%	3,19%	31,03%	3,16%
Extrakt	1,38%	0,10%	0,042%	1,65%	53,23%	8,11%

Einerseits enthält also der Rückstand noch organische Substanz, andererseits der Extrakt noch ca 10% des Mangans. Der Extrakt hatte folgende Kennzahlen: SZ = 194, VZ = 366, COZ = 85, JZ = 12. Aus dem Methanol-Rückstand konnten durch Ätherextraktion noch 13% in Methanol nicht löslicher, neutraler Bestandteile (SZ = 9, VZ = 36) entfernt werden. Der so erhaltene Ätherrückstand wurde nach Ansäuern mit Äther extrahiert und aus dieser Ätherlösung 9% (bezogen auf den ursprünglichen Methanol-Rückstand) mit der SZ = 313 und der VZ = 431 gewonnen. Im Methanol-Rückstand läßt sich durch Verglühen das Mangan anreichern. Aus obigem Rückstand wurde z.B. ein Glührückstand mit 37,5% Mn erhalten.

In dem Bestreben anorganische und organische Bestandteile möglichst vollständig voneinander zu trennen, wurde nun versucht, durch Behandlung mit Lauge eine vollständige Trennung zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, daß bei der Verwendung wässriger Lauge der Extrakt auch noch Mangan enthält. So wurden aus 100 g Oxydationsschlamm durch Neutralisation mit zehnpromzentiger Natronlauge, Abfiltrieren des Niederschlages und gründliches Auswaschen 69 g Extrakt und 35 g Rückstand folgender Zusammensetzung erhalten:

Tabelle 4. Zusammensetzung bei Behandlung mit wässriger Lauge.

	Mn	C	H
Extrakt	2,01%	28,62%	5,06%
Rückstand	16,54%	28,93%	4,29%

Erst die Verwendung methylalkoholischer Lauge ergibt einen fast manganfreien Rückstand. So ergaben z.B. 1000 g Oxydationsschlamm nach Neutralisation mit zehnpromzentiger <sup>methylalkoholischer</sup> Kalilauge 500 g Extrakt und 530 g Rückstand folgender Zusammensetzung:

Tabelle 5. Zusammensetzung bei Behandlung mit methanolischer Lauge.

	Mn	C	H
Extrakt	0,068%	33,50%	5,38%
Rückstand	16,41%	22,83%	2,99%

Auffällig ist, daß auch bei Laugebehandlung, zumal in wässriger Lösung, der Extrakt noch Mangan, vielleicht in Form komplexer Verbindungen, enthält. Der Rückstand ist auch in diesem Falle nicht frei von organischen Verbindungen, die wie bei der Methanolbehandlung als nichtsaure Bestandteile und in Form schwer zersetzlicher Schwermetallsalze vorliegen. Infolge der schleimigen Beschaffenheit der ausgefällten Metallhydroxyde ist der Rückstand sehr schwer von der Lösung abzutrennen.

Um diese letzteren Schwierigkeiten, die sich vor allem bei der technischen Ausführung störend bemerkbar machen würden, zu umgehen, wurde der Oxydationsschlamm schließlich mit Sodalösung behandelt. Dabei werden die Schwermetalle als Karbonate ausgefällt, die sich leicht abfiltrieren lassen. Aber auch bei dieser Behandlung geht das Mangan nicht vollständig in den Rückstand, sondern bleibt zu etwa zehn Prozent im Extrakt, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 6. Zusammensetzung bei Behandlung mit Sodalösung.

	Mn	Fe	Al	Alkali	C	H
Extrakt	1,97%	0,44%	0,0%	-	-	-
Rückstand	22,69%	1,21%	0,11%	0,99%	36,85%	5,42%

Die organischen Bestandteile des Rückstandes bestehen auch hier wieder zum größeren Teil aus Unverseifbarem. So konnten aus obigem Rückstand z.B. durch Extraktion mit Äther 27 Prozent von der SZ = 16 und der VZ = 67 abgetrennt werden. Der dabei verbleibende Ätherrückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther extrahiert. Es wurden dabei 5 Prozent Extrakt (bezogen auf den ursprünglichen Rückstand) mit der SZ = 178 und der VZ = 223 gewonnen.

Zur Untersuchung der im Oxydationsschlamm enthaltenen Säuren wurden die nach der Behandlung mit Lauge oder Sodalösung erhaltenen Extrakte mit Schwefelsäure angesäuert und darauf extrahiert. Dabei zeigte sich, daß sich beim Ansäuern der verdünnten Lösungen der Natriumsalze fast nichts ausschied, die enthaltenen Säuren also wasserlöslich sind. Zur Gewinnung der Säuren wurden deshalb die konzentrierten Salzlösungen im Extraktionsapparat angesäuert und kontinuierlich extrahiert. So wurden z.B. 1 kg Oxydationsschlamm mit 3 Ltr. zehnpromzentiger Sodalösung gefällt, vom Niederschlag (355 g mit 21,94% Mn) abfiltriert, und das Filtrat nach Ansäuern mit Schwefelsäure <sup>mit Essigester</sup> extrahiert. Es wurden 393 g Extrakt mit der SZ = 350 und der VZ = 568 erhalten. Diese extrahierten Säuren lösen sich fast vollständig in Wasser, sind dagegen in Benzin nahezu unlöslich. Sie bestehen zum größten Teil aus niederen wasserlöslichen Monokarbonsäuren, Oxyensäuren - wie bei den Kennzahlen ersichtlich ist - und sich aus dem Gemisch ausscheidenden, festen Dikarbonsäuren. Extrahierte man die angesäuerte Lösung anstatt mit Essigester mit Äther, so gingen nur 67% der Säuren in Lösung (SZ = 445, VZ = 543), während die restlichen 33% erst in Essigester löslich waren (SZ = 354, VZ = 639). Die Ätherlöslichen Säuren stellen ein Gemisch dünnflüssiger Säuren und sich daraus abscheidender fester Dikarbonsäuren dar, während aus der anschließenden Essigester-Extraktion dickflüssige, dunkelbraune Produkte erhalten wurden. Wie aus den Kennzahlen ersichtlich ist, stellen die letzteren wahrscheinlich vorwiegend Oxyensäuren bzw. deren Kondensationsprodukte dar. Die Versuche zur Isolierung einzelner Individuen aus den Säuregemischen werden

fortgesetzt. Ebenso sind Versuche im Gange, um das in den Extraktionsrückständen enthaltene Mangan wieder in Verbindungen überzuführen, die als Katalysatoren bei der Paraffinoxydation eingesetzt werden können. Aussichtsreich erscheint es, die manganhaltigen Rückstände gegebenenfalls nach einer Behandlung mit Reduktionsmitteln mit Fettsäuren umzusetzen und diese Manganseifen als Katalysatoren zu verwenden.

#### Zusammenfassung.

Das ungewaschene Oxydationsprodukt enthält noch ca 18% und das gewaschene noch ca 8% des bei der Oxydation als Katalysator zugesetzten Mangans. Die Hauptmenge scheidet sich in Form eines braunen Oxydationsschlammes ab. Die Aufarbeitung dieses Schlammes zur Trennung des Mangans von den organischen Bestandteilen ergab folgende Resultate: Die beste Trennung und ein manganfreier Extrakt wurde bei der Extraktion mit methylalkoholischer Lauge erzielt. Bei der Behandlung mit wässriger Lauge, mit Sodalösung und mit Methanol gehen einerseits etwa 10% des Mangans in den Extrakt, andererseits enthält der Rückstand noch etwa 20% an Unverseifbarem und organischen Säuren.

Die in den Extrakten enthaltenen Säuren stellen vorwiegend niedere, wasserlösliche Fettsäuren, Oxysäuren und Dikarbonsäuren dar. Versuche zur Isolierung einzelner Individuen sind im Gange. Ebenso wird versucht, die manganhaltigen Rückstände nach Umsetzung mit Fettsäuren wieder als Katalysatoren für die Paraffinoxydation nutzbar zu machen.

gez. Nebe  
" Reibnitz