

3445-30/5.01-64

000641

7. Referat: Dr. Roelen, Ruhrchemie.Synthetische Waschnittel, ausgehend von den Produkten
der Kohlenoxydhydrierung.

Die Herstellung von Waschnitteln aus den Produkten der CO-Hydrierung ist heute schon auf mehreren und ganz verschiedenartigen Wegen möglich, deren großtechnische Anwendung auch bereits mehr oder weniger weit fortgeschritten ist. Es kommen im wesentlichen 6 verschiedenen Arbeitsweisen in Betracht:

- 1.) Die Gewinnung der Primärfettsäuren, also derjenigen Fettsäuren, welche als Nebenprodukte bei der K_2 -Synthese unmittelbar primär entstehen:
 \times über Wege über die Oxo-Synthese.
- 2.) Die Paraffinoxydation.
- 3.) Die Sulfinierung von Primärolefinen oder Krackolefinen.
- 4.) Die Sulfochlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.
- 5.) \times Die Synthese von Fettsäuren aus Olefinen und Wassergas auf
- 6.) Die Synthese von Fettalkoholen aus Olefinen, CO und H_2 mittels der Oxo-Synthese.

Hier von wird die direkte Sulfonylierung von synthetischen Olefinen, soweit mir bekannt ist, zurzeit technisch nicht ausgeübt. Die Gründe hierfür liegen teils in den Eigenschaften der Produkte, teils in den mit dieser Art Sulfonylierung verbundenen Nachteilen. Ich möchte daher auf diese Arbeitsweise nicht weiter eingehen.

Über die Paraffinoxydation sowie über die Sulfochlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen liegen bereits eingehende Veröffentlichungen vor, sodaß ich mich auch bei diesen beiden Verfahren auf die Erwähnung derselben beschränken kann.

Wenig oder nichts ist dagegen bisher bekannt geworden über die Gewinnung ^{und} Weiterverarbeitung der höheren Primärfettsäuren. Angesichts der herrschenden Waschnittelknappheit ist aber das Interesse hierfür bei allen Synthesewerken sehr groß, zumal der Anfall dieser Fettsäuren durch Laugenwäsche zwangsläufig erfolgt.

Es hat sich nun gezeigt, daß es aus einer Reihe von Gründen nicht möglich ist, für die Gewinnung von brauchbaren Seifen aus diesen

Waschlaugen eine einheitliche Arbeitsweise anzugeben. Zunächst wird die Laugung auf den einzelnen Synthesewerken sehr verschiedenartig ausgeführt. Die einen laugen unmittelbar nach der Kondensation, also das Gemisch aller Molekülgrößen, und gewinnen dementsprechend Waschlaugen, welche unerwünschte niedere und die brauchbaren höheren Fettsäuren gleichzeitig enthalten. Die anderen ~~waschen nach der destillativen Trennung die verschiedenen Fraktionen gesondert.~~ Hierbei kann die ~~Waschlauge~~ der Dieselölfraction sogleich ein solches Fettsäuregemisch enthalten, daß eine Abtrennung von für Waschmittelzwecke unerwünschter niederer Säuren nicht mehr nötig ist. Dies ist z.B. bei ROH der Fall.

Diese verschiedene Art der Laugung beeinflusst aber nicht nur die Molekülgröße des gewonnenen Fettsäure-Gemisches. Sie scheint auch die Qualität desselben entscheidend zu beeinflussen. Die begleitenden Verunreinigungen scheinen beispielsweise nach Art und Menge erheblich gutartigen zu sein, wenn man vor der Destillation laugt. Derartige Säuren lassen sich dann leichter aufarbeiten, als Säuren aus Destillationsunterschfede, in der Beschaffenheit der Rohfettsäuren scheinen auch herzuführen von Verschiedenheiten in der Durchführung der Synthese. Näheres ist aber darüber noch nicht ermittelt worden. Ferner ist die Konzentration der angewandten Laugen nicht einheitlich. Die einen waschen mit relativ verdünnten Laugen und vermeiden teils bewußt die Bildung von Emulsionen. Die anderen waschen so, daß sich eine Emulsionsschicht bildet, in welcher Form dann bereits ein Seifenkonzentrat bequem gewonnen werden kann. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Primärfettsäuren fällt also in sehr verschiedenartiger Beschaffenheit an. Deshalb sind auch verschiedene Arten der Aufarbeitung erforderlich. Wenn diese Aufarbeitung zum Zwecke der Erzeugung von Seifen für Waschzwecke erfolgt, so besteht sie im wesentlichen aus zwei Teilen:

~~1. Aufreinigung des Rohmaterials~~

- 1.) aus der Entfernung der verunreinigenden Nebenbestandteile,
- 2.) aus der Fertigmachung eines brauchbaren Waschmittels.

Die Fertigmachung kann auf die längst bekannten und erprobten Methoden der Seifenindustrie zurückgreifen. Hier sind keine neuen Arbeitsweisen erforderlich. Man könnte meinen, daß ähnlich-es auch für die Entfernung

000643

der Verunreinigungen gelte, indem man z. B. die Erfahrungen der Paraffinoxydation benützt. Dies ist aber nicht ohne weiteres möglich, teils weil die zu verarbeitenden Mengen jeweils zu beschränkt sind, teils wegen der nicht unerheblichen chemischen Unterschiede z. B. gegenüber den Produkten der Paraffinoxydation. Anlässlich der Herstellung von Seifen aus Oxofettsäuren haben wir alle diese Arbeitsweisen geprüft und zum Teil weiterentwickelt, zum Teil neu ausgearbeitet.

Bevor ich einen Überblick hierüber gebe, möchte ich einiges über die Natur der verunreinigenden Begleitstoffe sagen. Zunächst handelt es sich um gelöste oder emulgierte Kohlenwasserstoffe, deren Menge im wesentlichen von der Konzentration der Lauge abhängt und beträchtlich sein kann. Diese Kohlenwasserstoffe müssen deswegen entfernt werden, weil sie die Taschwirkung herabsetzen. Sodann können wechselnde Mengen höherer Alkohole enthalten sein. Diese müssen so weit wie möglich entfernt werden, weil schon geringe Anteile in der fertigen Seife ein unangenehmes Ziehen auf der Haut verursachen. Sodann ist Eisen enthalten, welches die rote oder die braune Farbe bewirkt, sonst aber nicht stört. Die bösartigsten Verunreinigungen sind schließlich die ihrer Natur nach nicht näher bekannten Geruchsträger. Sie sind deswegen so unangenehm, weil sie einerseits bei den chemischen und physikalischen Trennungen meist hartnäckig mit den Fettsäuren vergesellschaftet bleiben, und weil andererseits noch geringste Spuren derselben auf der Haut oder in der Flasche einen widerlichen Geruch zurücklassen können. Die Aufarbeitung der Produkte der Paraffinoxydation erfolgt bekanntlich im wesentlichen mittels fraktionierter Destillation. Aber die Fettsäuredestillation ist technisch nicht einfach und erfordert saurefeste Baustoffe, welche zurzeit kaum beschaffbar sind. Hinzu kommt, dass zwar wohl das gelöste Eisen, nicht aber z. B. die unangenehmen Geruchsträger durch Destillation entfernt werden können. Man sucht daher möglichst ohne Destillation auszukommen, was auch durchaus möglich ist.

Anschließend wurden von dem Vortragenden die wichtigsten Methoden zur Aufarbeitung der Primärfettsäuren anhand eines Übersichtsschemas im einzelnen erläutert.

Wir haben heute noch eine weitere Möglichkeit um ausgehend von den Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung zu Waschmitteln zu kommen. Hierzu bedienen wir uns einer neuen Reaktion, welche im Jahre 1938 bei uns entdeckt wurde. Sie besteht in der Anlagerung von Wassergas an ole-

finische Doppelverbindungen, wobei die jeweils nächst höheren Aldehyde entstehen. Da unter geeigneten Bedingungen auch zwei Moleküle der an der Reaktion teilnehmenden Olefinen mit einem Molekül Kohlenoxyd zusammentreten können, so können auch Ketone nach dieser Reaktion erhalten werden. Sie stellt also einen allgemein anwendbaren Weg dar, um zu Oxo-Verbindungen zu gelangen.

Beispielsweise erhält man aus Äthylen Propylaldehyd oder Diäthylketon, aus Cyclohexen Hexahydrobenzaldehyd, aus Ölsäure Oxomethylstearinsäure usw. Die Reaktionsbedingungen sind verhältnismäßig milde, nämlich Drücke oberhalb von 50 at, 100-200°, sowie die Gegenwart von Katalysatoren.

Zur Herstellung von Waschmitteln geht man aus von Olefinen der Molekülgröße C₁₁-C₁₈, d. h. von Primär- oder Krackolefinen des Dieselölbereichs. Aus diesen gewinnt man mittels der Oxydation die entsprechenden Fettaldehyde.

Zur Gewinnung von Seifen hat man nun nötig, diese Fettaldehyde mit Luft zu oxydieren und in bekannter Weise aus dem entstehenden Gemisch von Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen die letzteren abzutrennen und die Fettsäuren zu ver-

seifen. Werden die Fettaldehyde statt mit Luft oxydiert mit Wasserstoff hydriert, was bei Aldehyden bekanntlich sehr leicht durchführbar ist, so erhält man die entsprechenden Fettalkohole. Die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt hierbei zweckmäßig in der Weise, daß man die Ausgangsolefinen vor der Oxydation durch Fraktionierte Destillation in so enge Schnitte zerlegt, daß man später die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe von den gebildeten Fettalkoholen durch einfache Destillation abtreiben kann. Diese Synthese liefert nahezu chemisch reine Fettalkohole beliebiger Molekülgröße mit hoher Ausbeute z. B. mit Ausbeuten von 95 %. Die gebildeten Fettalkohole sind ausschließlich primäre Alkohole, was für ihre weitere Verwendung ein entscheidender Vorteil ist.

Zur Herstellung von Waschmitteln werden diese Fettalkohole in bekannter Weise sulfoniert und liefern dabei ein Produkt, welches dem aus natürlichen Fettalkohol hergestellten Pawa durchaus gleichwertig ist. Eine Großanlage zur Herstellung von Fettalkoholen aus den Primärolefinen der RCH befindet sich in Holten im Bau und wird voraussichtlich noch in diesem Jahr in Betrieb kommen. Ausgehend von den Fettalkoholen kann man auch auf dem Wege über die Alkalischnmelze zu Fettsäuren in an sich bekannter Weise gelangen. Großanlagen für diese Reaktion sind bekanntlich in Deutschland vorhanden. Die Oxo-Synthese bietet also den Vorteil, daß sie auf dem Wege über die Fettalkohole wahlweise

1939 730 T in schwierigen Verhandlungen beschafft. Hierbei ist zu bedenken, daß diese Menge bis dahin den halben Weltjahresverbrauch an Kobalt darstellte. Seit Kriegsausbruch konnte aus dem Auslande kein Kobalt zusätzlich erworben werden. Auch wurden in Finnland, Rußland, Belgien und Frankreich keine größeren Bestände gefunden. Die in Aussicht stehende Anlieferung von Kobalterzen aus Afrika ist ebenfalls unmöglich geworden.

In einer Sitzung im Rüstungsamt im November 1942 wurde über die Kobaltlage der gesamten deutschen Kobalt verarbeitenden Industrien beraten. Da die Synthesewerke noch einen Kobaltvorrat für etwa rd. 2 Jahre besitzen, besteht die Gefahr, daß das Reichsamt auf diesen Vorrat zurückgreift und ihn zum Teil unter die Stahlindustrie verteilt. Von Seiten der Ruhrchemie ist alles unternommen worden, um diese Aufteilung zu verhindern. Gleichzeitig aber müssen wir selbst uns die Aufgabe stellen, mit den Kobaltvorräten so sparsam wie nur möglich umzugehen. Für den Ersatz der Verarbeitungsverluste benötigte die Katalysatorfabrik der RCH bisher rd. 90-100 t Kobalt im Jahr. Vom Reichswirtschaftsministerium sind vorerst 7,5 t im Monat = 94 t zur Deckung der Verluste in allen drei Katalysatorfabriken freigegeben. Schon diese Tatsache zeigt, daß alles getan werden muß, um Kobaltverluste sowohl in den Katalysatorfabriken wie auch in den Synthesewerken zu vermeiden.

Da das von der RCH beschaffte Kobalt Eigentum der einzelnen Werke ist und da der Vorrat bei einzelnen Werken vor allem den zuerst in Betrieb weiter aufgebraucht wurde als bei den jüngeren Werken, wird vorgeschlagen, die Kobaltreserve zusammenzulegen und gemeinsam zur Verlustdeckung einzusetzen. Auf diese Weise könnten sämtliche Werke bis Ende 1944 ohne Einschränkung ihrer Produktion in Betrieb gehalten werden.

Martin weist darauf hin, daß eine solche Ausnützung des Kobaltvorrats im Interesse der Reichsverteidigung liegt und daß sie, wenn wir sie nicht selbst vornehmen, von den Reichsstellen wahrscheinlich zwangsweise durchgeführt wird. Die Frage, ob Kobalt durch andere Metalle zu ersetzen ist, wurde und wird von der RCH, von KWIFK und der IG-Farben-Industrie bearbeitet. Die von uns ausgearbeiteten Eisenkontakte, die einen Ersatz des Kobalt darstellen, benötigen eine um 50° höhere Reaktionstemperatur und einen höheren Gasdruck, wenn man das Synthesegas mit ähnlichen Ausbeuten wie mit Kobaltkontakten aufarbeiten will. Es

1. gekommenen

Sulfonate oder Seifen aus ein und derselben Anlage herzustellen gestattet.

gez. Roelen

Martin: Diese Ausführungen Roelens sollen zeigen, wie man mit einfachen Mitteln gerade jetzt zur Kriegszeit die Fettsäuren vor allem für die Gefolgschaft verwerten kann, wobei besondere Sorgfalt auf die Neutralisation der Seifenlaugen angewandt werden muß, um Hautkrankheiten zu vermeiden. Ferner ist zu berücksichtigen, daß durch die Gewinnung der Fettsäuren auch der Grundmacher Korrosionserscheinungen beseitigt wird. Später soll über diese Fettsäureverwertung noch eingehender berichtet werden.

Braune fragt an, ob das Schäumungsvermögen ein Maß für die gute Reinigungswirkung der Seife ist und ob prinzipielle Unterschiede zwischen der Brauchbarkeit niedriger und hoher Fettsäuren bestehen.

Roelen betont, daß die niedrigen Fettsäuren gute Schaumbildner aber wenige gute Reinigungsmittel sind, während die höheren Säuren trotz des geringen Schäumens einen besonderen Wascheffekt ergeben. Thies weist darauf hin, daß der unangenehme Säuregeruch durch Erhitzen der Lauge auf 120-140° über 12-24 Stunden wesentlich zurückgedrängt werden kann. Roelen bestätigt dies und erklärt, daß die von ihm durchgeführte führte gleichzeitige Belüftung bei höheren Temperaturen besonders gut ~~wirkt~~ wirksam ist.

Martin bittet, eine kurze Erklärung über die Kobaltlage entgegenzunehmen. Laube führt hierzu aus:
Die Beschaffung von Kieselgur, Thorium und Magnesium bereitet zurzeit keinerlei Schwierigkeiten, dagegen ist ein Ersatz des Kobalt fast unmöglich geworden. Da die RCH als Treuhänderin der anderen Werke die Beschaffung der Rohmaterialien für die Kontaktherstellung übernommen hatte, war ihre besondere Aufmerksamkeit der Kobalteindeckung vor dem Kriege gewidmet. Gleichzeitig mit dem Bau der Synthesewerke wurde auch das Werk Letmate so ausgestaltet, daß es unseren monatlichen Bedarf decken konnte. Da die RCH aufgrund ihrer Divideneinkommen bei den Reichsstellen Vorratseinkäufe durchsetzen konnte, wurden bis

erscheint möglich, die Drucksynthese auf Eisenkontakte umzustellen, doch kann hierüber erst in einigen Monaten nach Inbetriebnahme eines Großofens näheres ausgeführt werden. Durch diese Umstellung der Drucksynthesen könnte ein Kobaltvorrat auf längere Zeit für die Normalsynthese geschaffen werden, da für die Normalsynthese bisher noch keine Lösung der Kobaltfrage gelungen ist. Alle Werke müssen in ihrem Synthesebetrieb durch Verlängerung der Lebensdauer des Kontaktes, durch Anpassung der Fahrweise und durch peinlichste Überwachung der Gasreinheit gegebenenfalls durch Erstellung einer Vorreinigungsanlage mittels Aktivkohle dieser Kobaltlage berecht werden. Von dieser Seite aus kann durch Erhöhung der Lebensdauer der Verlust in den Katalysatorfabriken erheblich eingeschränkt werden.

Löpmann berichtet über die Erfahrung, die die Chem. Werke Ess. Steinkohle sowohl mit der Vorreinigung des Gases wie mittels Aktiv-Kohle wie auch mit diesem Werk eigenen Betriebsweise gemacht hat. Durch die Entfernung der Harzbildner und eines Teils der organischen Schwefelverbindungen in der Aktivkohle-Vorreinigung gelang es wohl, eine wesentliche Einsparung an Feinreinigermasse und eine erhöhte Schwefelreinheit des Synthesegases zu erreichen, ohne aber hierdurch die Lebensdauer des Kontaktes, da vorher schon 8 Monate betragen hatte, weiter erhöhen zu können. Nach Löpmanns Ansicht ist die Fahrweise der beiden Synthesestufen, wie sie bei den Chem. Werken Ess. Steinkohle durchgeführt wird, allein dafür verantwortlich zu machen, daß diese langen Laufzeiten und damit eine Verminderung der Kobaltverluste erreicht werden könnte. Löpmann weist nochmals auf seine Ausführung zu dieser Fahrweise vom 18.4.42 hin, die über die RCH sämtlichen Synthesewerken zugeleitet wurden. Martin bittet über diese Darstellung hinaus einen eingehenden Bericht vor alle. unter Berücksichtigung der neueren Erfahrungen den einzelnen Werken zuzustellen. Diese sollen dann prüfen, inwieweit sie in der Lage sind, die Fahrweise der Ess. Steinkohle in ihrem Betrieb durchzuführen. Löpmann stellt einen schriftlichen Bericht hierüber in Aussicht.

Martin dankt noch einmal sowohl den Referenten für ihre interessanten Ausführungen wie auch für die in den Diskussionen vorgebrachten Gedanken, die sicherlich in manchen Fällen die Arbeiten weiter befruchten werden.

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

Die Gewinnung der Fettsäuren aus den
Neutralisationsablaugen.

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 diesem 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 aus- gebrauchten 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.

Obgleich 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 November 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. Z. B. erhielten 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. h. 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 Kalksals auch bei der Austreibung mit Kohlen-säure außerdem erhebliche Mengen Säure einestells 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. Salzsäuren oder Schwefelsäure, in Freiheit gesetzt worden sind, durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel zu gewinnen. Eine all-gemeine Anforderung an das Lösungsmittel ist die, daß es praktisch keine Löslichkeit in Wasser besitzt, damit die Verluste mit dem Abwas-ser in tragbaren Grenzen bleiben, da es sich immerhin bei der Extrak-tion um erhebliche Wassermengen handelt. Als geeignetes Extraktions-mittel 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 fettsäure-haltige Lösungsmittel ~~mixtur~~ 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 zwei-ter Weg besteht darin, daß diese fettsäurehaltige Extraktionsmittel mittels einer Natronlaugewäsche von den Fettsäuren befreit wird. Die Natronlauge kann dann mit Fettsäure praktisch beliebig weit angerei-chert werden, aus welcher die Fettsäuren dann wieder durch Mineral-säure frei gemacht werden. Der zweite Weg erscheint auf den ersten Blick etwas umständlicher. Wir haben uns jedoch aus verschiedenen Grün-den 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 Be-rührung kommen, keine Korrosionsangriffe von seiten der Fettsäuren zu erwarten sind, da das Lösungsmittel praktisch kontinuierlich von den darin enthaltenden Fettsäuren durch Alkali befreit wird. Eine destil-lative 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 Scheidemöglichkeit in dieser enthalten sind, in die Fettsäuren gelangen. Es würde dann in den abdestillierten Fettsäuren stets ein erheblicher Teil Unversäufbares 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 6-5,5, angesäuert und dann im kontinuierlichen Betrieb mit dem in der Synthese selbst anfallenden Leichtbenzin extrahiert. Dieses ~~xxxxxxx~~ 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 normale Benzinlaugung üblich ist, sodaß für die Umwälzung des ~~Ben~~ 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 Ablagemenge 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 gleichgütig 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 zunutze machen, wenn man die Fettsäuren für einen bestimmten Verwendungszweck verwenden will. Soll z. B. aus bestimmten Gründen der Anteil der niederen Fettsäuren möglichst klein gehalten werden, so werde ich dementsprechend mit kleinen Benzinmengen extrahieren. Liege 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 z. B. 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 0,2-03 % 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 ersicht

lich, 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. Z. B. 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 verwandt 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 Neutralisationsabläugen 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 .

6. Referat: Dir. Dr. Ohme, Hoesch-Benzin G.m.b.H.Die Alkoholgewinnung aus dem Abwasser
der AK-Anlage.

Ich möchte im Anschluß hieran gleich das weitere Problem behandeln, das ebenfalls die Gewinnung von Nebenprodukten der Fischer-Synthese zum Gegenstand hat. Genau so wie gewisse Mengen Fettsäuren als Primärprodukte entstehen, bilden sich auch gewisse Mengen Alkohole, Aldehyde, und Kantone. Diese nicht sauren sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe haben alle einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt und werden in der Hauptsache nicht in der Kondensation, sondern erst in der A.K.-Anlage abgeschieden. Beim Ausdämpfen der Aktivkohle gelangen diese Kohlenwasserstoffe in das Kondensat und gehen wohl bisher überall im Abwasser verloren. Wir haben schon vor einigen Zeit Untersuchungen darüber angestellt, um welche Größenordnung es sich bei diesen Stoffen handelt und in großen Zügen versucht, festzustellen, welche sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Wir konnten auf unsere Anlage feststellen, daß in dem Abwasser im Durchschnitt etwa 0,4 % Alkohole, Aldehyde und Ketone enthalten sind. Wenn ich im folgenden von Alkoholen spreche, so ist darunter stets das Gemisch von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen zu verstehen. Bei Untersuchungen des Scheidewassers zu verschiedenen Zeiten einer Ausdampfung konnte festgestellt werden, daß, wie zu erwarten, im ersten Teil der Ausdampfung der Anteil der leichtsiedenden Alkohole überwiegt, während im zweiten Teil der Anteil der hochsiedenden ~~größere Anteile~~ größer ist. Ebenfalls ist der absolute Betrag während des ersten Teils der Ausdampfung höher. Wir konnten Werte bis zu 0,7 % ermitteln. Auch die Durchschnittswerte sind gewissen Schwankungen unterworfen. Wenn wir einen Wert von 0,4 % für den Durchschnitt angeben, so ist das etwa die unterste Grenze, die wir festgestellt haben. Wir haben jedoch zeitweise auch im Durchschnitt höhere Werte beobachtet und zwar konnten wir einen gewissen Zusammenhang mit dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis im Synthesegas feststellen. Diese Variation ist jedoch wohl nur bei der Drucksynthese möglich, da bei Normaldruckanlagen das CO:H_2 Verhältnis ziemlich fest liegt. Wird jedoch bei einer Druckanlage das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis, vor allem in der I. Stufe, stark abgesenkt, so kann ein gewisser Anstieg in der Menge der erzeugten Alkohole beobachtet werden.

Die Werte gehen dann etwa herauf bis zu 0,6 %.

Nachdem diese immerhin verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen ermittelt waren, wurde geprüft, ob es wirtschaftlich möglich ist, aus diesen verdünnten Lösungen diese Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Es sei hierbei zunächst daran erinnert, daß die gesamten Alkohole aus den Sulfitablaugen aus Lösungen von etwa 0,25 - 0,5 % stammen. In der Sulfitablaugerei ist es eine Selbstverständlichkeit, aus diesen verdünnten Lösungen die Alkohole zu gewinnen. Die Gewinnung erfolgt in allen Fällen wirtschaftlich. Es mußte also möglich sein, aus unseren vorliegenden Abwässern die Alkohole wirtschaftlich zu isolieren. Bei Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Alkoholgewinnung aus diesen verdünnten Lösungen kommt noch hinzu, daß bei den Sulfitablaugen im allgemeinen überwiegend Äthylalkohol vorliegt, während die Alkohole des Abwassers der Synthesenanlagen von C₁ bis zu C₅ reichen. Die Erlöse für die höheren Alkohole, insbesondere Propylalkohol, Butylalkohol, liegen jedoch wesentlich höher als die für Äthylalkohol, sodaß die Wirtschaftlichkeit der Gewinnung der Alkohole aus Syntheseabwässern wesentlich günstiger ist als aus Sulfitablaugen.

Die quantitative Untersuchung und Identifizierung der in dem Alkoholgemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe bereitete außerordentliche Schwierigkeiten. Infolge der Unmöglichkeit einer restlosen Entwässerung der Alkohole auf destillativem Wege bilden sich stets azeotrope Gemische. Die Unübersichtlichkeit wird noch gesteigert durch die gleichzeitige Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen, die auch wieder azeotrope Gemische liefern. Wir haben bisher noch nicht die langwierige Arbeit und Mühe aufwenden können, um sämtliche Komponenten zu identifizieren.

Wir haben nur in groben Zügen die Untersuchungen angestellt. Im Gesamtprodukt konnten etwa 15-20 % Aldehyde und Ketone festgestellt werden, der Rest besteht aus Alkoholen und zu einem gewissen Anteil aus Estern, vor allem Methyl- und Äthylester der Essigsäure. Eine Übersicht über die Siedelage des Gesamt-Produktes wurde durch mehrmalige Feinfraktionierung erhalten. Die gleichen Proben wurden auch von anderen Stellen untersucht, u.a. von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, die für das Produkt Interesse hat. Eine dritte neutrale Stelle untersuchte ebenfalls das Alkoholgemisch. Leider ergaben sich zwischen diesen drei Untersuchungs-

stellen beträchtliche Differenzen bei der prozentualen Aufteilung in bestimmte Fraktionen. Der Anteil -70° , der in der Hauptsache aus Methylalkohol, Aceton und Essigsäure-Methylester besteht, wurde von den drei Untersuchungslaboratorien zwischen ~~9,2~~ 9,2 und 13,7 % gefunden. Die Äthylalkoholfraktion, d. h. zwischen 70° - 80° siedend, wurde von der Reichsmonopolverwaltung zu 15 % ermittelt, während wir etwa 30 % und die dritte Stelle etwa 37 % ermittelten. Der Anteil der C_3 -Fraktion lag bei den einzelnen Stellen zwischen 15-28 %, der Anteil an C_4 -Alkoholen wurde zwischen 20-45 % ermittelt, während die höheren Alkohole 10-15 % betragen. Es zeigt sich aus der großen Differenz der Ergebnisse daß eine eindeutige Trennung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Jedoch schon diese obige Aufteilung des Gemisches entsprechend seiner Siedelage genügt bereits, um zu erkennen, daß es wünschenswert wäre, diese Produkte ~~abzugewinnen~~ zu gewinnen. Von besonderem Interesse wäre die Anwesenheit von Iso-Propanol und Methyl-Äthyl-Carbinol gewesen. Diese Stoffe konnten jedoch nur in untergeordneten ~~Stellen~~ Mengen von etwa 5 bzw. 15 % bezogen auf das Gesamtprodukt festgestellt werden. Die Reichsmonopolverwaltung hatte jedoch schon aufgrund der ersten orientierenden Untersuchung einer eingesandten Probe größeres Interesse daran, sodaß sie uns bei der Beschaffung einer geeigneten Anlage behilflich war. Wir haben uns nunmehr entschlossen, die Gewinnung der in dem Abwasser der A.K.-Anlage enthaltenen Alkohole großtechnisch zu betreiben.

Da das Problem der Alkoholgewinnung aus derartig verdünnten Lösungen, wie schon gesagt, bereits anderweitig gelöst ist, war es bei uns nur notwendig, auf die dort gemachten Erfahrungen zurückzugreifen. Das Abwasser wird in einer Kolonne mit 50 Böden einer Vorkonzentrierung unterworfen, wobei etwa ein Alkoholgehalt im Destillat von 70 - 75 % erzielt wird. Eine noch weitgehendere Entwässerung durch einfache Destillation ist nicht möglich, da die azeotropisch siedenden Gemische z. B. von Äthylalkohol noch 4,4 % Wasser, von n-Propylalkohol 28,3, von n-Butylalkohol 42,5 % Wasser enthalten. Eine weitergehendere Entwässerung erfolgt daher in einer Entwässerungskolonne, die mit einem wasserentziehenden Mittel, wie z. B. Benzol oder Benzol-Benzin-Gemisch oder ~~Trichlor~~ Trichloräthylen arbeitet. Das Entwässern mit Trichloräthylen, das sogenannte Drawinol-Verfahren, bietet gewisse Vorteile in Bezug auf den Wassergehalt des ferneren Gemisches, das als Kopfprodukt anfällt, sodaß wir nach diesem Verfahren unsere Produkte aufarbeiten werden.

Die vorkonzentrierten Alkohole werden in den oberen Teil einer Kolonne eingespeist, bei Gegenwart von Trichloräthylen wird das Wasser in Form des ternären Gemisches, Alkohol, Wasser, Trichloräthylen, am Kopf der Kolonne entweichen und über einen Kondensator und Kühler in einen Abscheider gelangen. In dem Abscheider scheidet sich eine wasserreiche und wasserarme Schicht ab, wobei die wasserarme, die vorwiegend Trichloräthylen enthält, wieder in die erste Kolonne zurückgelangt, während die wasserreiche Schicht einer zweiten Kolonne zugeführt wird. An dem Kopf dieser zweiten Kolonne wird ein binäres Gemisch von Alkohol-Trichloräthylen abgezogen, das vorwiegend aus Alkohol besteht, während das Wasser am Boden dieser zweiten Kolonnen abgeführt wird. Das Kopfprodukt der zweiten Kolonne, das binäre Alkohol-Trichloräthylengemisch, gelangt ebenfalls wieder in die Hauptkolonne zurück. Die wasserfreien Alkohole werden in der Hauptkolonne am Boden abgezogen und dann mit Hilfe eines Blasengerätes in die einzelnen Fraktionen zerlegt.

Auf unserer Anlage wird in diesem Monat eine Kolonne für die Vorkonzentrierung der Alkohole aufgestellt werden, die uns von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein zur Verfügung gestellt worden ist. Das Vorkonzentrat mit einem Alkoholgehalt von 70 % wird dann zur Aufarbeitung auf die wasserfreien Alkohole einer Verwertungsstelle der Reichsmonopolverwaltung zugeführt, wo die Aufarbeitung im Lohn für uns erfolgt. Der Äthylalkohol bleibt dann selbstverständlich in Händen der Reichsmonopolverwaltung, während die anderen Alkohole uns zur Verfügung gestellt werden. Insgesamt sind wir dann in der Lage, täglich etwa 600 Kg Alkoholgemisch zu gewinnen, was monatlich etwa 20 t beträgt. Obwohl auch diese Mengen absolut betrachtet wiederum nur gering sind, besteht jedoch sowohl bei der Reichsmonopolverwaltung als auch bei der Reichsstelle für Wirtschaftsausbau starkes Interesse, auch diese Mengen zu gewinnen.

gez. O h m e .

Martin empfiehlt, da diese Untersuchungen von Ohme nur in einer Drucksynthese durchgeführt wurden, diese auch auf die Normalsynthese auszuweiten. Grimme macht darauf aufmerksam, daß durch die direkte Kondensation der Ölfractionen in der Normalsynthese durch das umlaufende Kühlwasser die Alkohole zum größten Teil ausgewaschen werden, sodaß ihre

Konzentration in den Aktiv-Kohle-Dampfkondensaten bei diesen Anlagen sehr gering sein dürfte. Ebenso ist die Säurekonzentration durch die direkte Kühlung ebenfalls äußerst gering, zumal bei der Normalsynthese nur etwa 2-3 gr Säure je Liter Reaktionswasser gegen rd. 10 gr. bei der Drucksynthese gefunden werden.