

REEL NO 281-J

Start of Item

No

127

1 127

Einige Arbeiten aus der Paraffin-Oxydation.

Wir beschäftigten uns im verfloßenen Jahre zum überwiegenden Teil mit Problemen, die im engsten Zusammenhang mit dem Betrieb der Deutschen Petrolure-Werke standen. Probleme, die wir uns aus dem Betrieb holten, bzw. an uns herangetragen wurden. Es waren Fragen der Gatsch-Reinigung, der Oxydation, der Verseifung, Seifenzersetzung usw.

Wir versuchten Klarheit zu bringen ins das Dunkel der Reaktionen, die sich bei der Entfernung des UV aus den Seifen in der sogenannten UV-Anlage abspielen und sahen als großes Ziel vor allem die Verminderung des Anfalles an Vorlaufsettsuren und des Rückstandes vor uns. Letzteres Problem wird n.Ht. noch intensiv bearbeitet, einige erfolgversprechende Ansatzpunkte sind erkannt, eine endgültige Lösung steht allerdings noch aus. Wir beschäftigten uns weiterhin mit der Gewinnung und Verwertung der allzu reichlichen Nebenprodukte der P-O und versuchten, die Stoffverluste des Verfahrens zu erkennen und zu vermindern.

Ich möchte nun über einige wichtige Punkte dieses ausgedehnten Fragenkomplexes berichten und werde dabei entsprechend dem D.F.W.-Verfahren vorgehen. Dabei werde ich die Fragen des Betriebes und unsere Laboruntersuchungen, da dieselben nur schwer von einander zu trennen sind, nebeneinander behandeln.

Die D.F.W. verarbeitete im Jahre 1940

rund 24 007 t Gatsch und erzielten

ca. 19 317 t Rohfettsäuren

das ist eine Ausbeute von 80,5 %.

Die Schmelzsäure-Ausbeute, bezogen auf 100 kg Gatsch, zeigt im Jahre 1940 eine erfreuliche Entwicklung, sie steigt stetig an und erreicht im Dezember 85 %.

Die Schmelzsäure wurde in Witten und in Düsseldorf fraktioniert und ergaben die in Tabelle I aufgeführten Werte.

Die Gatsch-Verarbeitung erreichte im Jahre 1940, wie bereits erwähnt, nur etwa 24.000 t und zwar infolge Gatschmangels. Nach dem aus n. St. angeliefert wird, steht zu erwarten, daß im Jahre 1941 mit einer Verarbeitung von fast 40.000 t gerechnet werden kann.

Es wurden bisher in Witten ausschließlich Paraffin-K-We der Fischer-Synthese oxydiert und zwar zum Überwiegenden Teil Kohlenwasserstoffe aus der Normaldrucksynthese neben einem geringeren Teil von etwa 20 % aus der Mitteldrucksynthese. Die Paraffine aus der Mitteldrucksynthese werden im Gemisch mit hochmolek. Paraffin für die Oxydation nicht brauchbaren Kohlenwasserstoffe angeliefert. Dieses Material wird bei den I.P.W. und in Düsseldorf durch Destillation in etwa 65 % Gatsch und etwa 15 % Hartparaffin aufgetrennt. Während das Hartparaffin an die Benzinswerke zurückgeht, wird das Destillat als sehr geeignetes Material oxydiert. Die beiden Gatsche, d.h. die Kohlenwasserstoffe aus der Normal- und das Destillat aus der Mitteldrucksynthese unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung beträchtlich.

(Siehe Tabelle 2)

Wir erhofften durch die Verwendung des Mitteldruckgatsches eine bedeutende Erniedrigung der Vorlauffettsäure zu erreichen, was entgegen unserm Veranch im Labor und Betrieb nicht eingetreten ist. Wir verarbeiteten allerdings damals bei unseren ersten orientierenden Versuchen ein Material aus der Versuchsanstalt der Ruhrchemie, welches bezüglich des Anfalls von Vorlauffettsäuren und Destillationsrückstand günstigere Zahlen lieferte. Das technische Material, das vor allem von der Firma Hensch angeliefert wird, ergibt bei Oxydationsversuchen im Laboratorium und bei den D.F.W. eine höhere Ausbeute an Vorlauffettsäuren. Von wo diese Unterschiede beruhen, wird zur Zeit noch untersucht. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei dem Gatsch aus der Koksalsynthese, auch hier erhielten wir aus dem Gatsch der damaligen Versuchsanstalt der Ruhrchemie weniger Vorlauffettsäuren als aus dem Material, das später von den Brabagbetrieben geliefert wurde. Die Aufklärung dieses Problems steht noch aus.

Als neues Ausgangsmaterial für die P.O. soll nun im Laufe dieses Jahres T.T.H.Paraffin der Brabag Verwendung finden. Leider wird dieses Material ^{der} in D.F.W. nicht zur Verfügung stehen, sondern in der Anlage der I.G. auf Fettsäuren verarbeitet werden. Die Zusammensetzung dieses Paraffins ist, wie aus der Kurve hervorgeht, bedeutend günstiger und wird vermutlich in laufendem Betrieb nur ca. 8 - 10 % Vorlauffettsäuren liefern. Außerdem ist die Zusammensetzung der Fettsäuren der Hauptfraktion, d.h. der sogenannten Seifenfettsäuren ebenfalls günstiger als bei den Seifenfettsäuren aus Fischer-Gatsch.

da die Paraffine des T.T.H.Paraffins höher molekularer sind.

Wenn wir eine ähnliche Zusammensetzung bei unseren Gatschen schaffen wollten, müßten wir von dem Gatsch der Normal-Synthese etwa 50 %, und von dem Gatsch der Mitteldrucksynthese ca. 30 % Vorlauf abschneiden. Versuche, die so erzeugte hochmolekul. Gatsche im Vergleich mit T.T.H.Paraffin zu oxydieren, sind in Gange.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Angabe der I.G., daß der Fischer-Gatsch aus der Normal-Synthese 30 % Isoparaffine, Fischer-Gatsch aus der Mitteldruck- " % Isoparaffine, T.T.H.Paraffin % Isoparaffine enthalten. Auch aus diesen Zahlen geht die Überlegenheit des T.T.H.Paraffins hervor.

Die Oxydation wird, wie bekannt, unter Verwendung von Kaliumpermanganat als Katalysator durchgeführt. Wir haben nun das Katalysator-Problem erneut aufgegriffen und festgestellt, daß Kaliumpermanganat nach der Zugabe zum Gatsch einige Zeit braucht, bis es seine Katalysatorwirkung entfaltet, die, wie hier betont sei, nicht in einer Beschleunigung der Reaktion, sobald dieselbe einmal angesprungen ist, beruht, sondern in einer Verminderung der Bildung von höher oxydierten Fettsäuren, vor allen der Ketoduren. Es zeigte sich, daß lösliche Manganverbindung plus Alkali das Anspringen der Reaktion erleichtern und sofort ihre Wirksamkeit entfalten. Wir nehmen an, daß in Gegenwart von leicht oxydablen Verbindungen, wie Aldehyden, Alkoholen etc. wie sie im Rückgatsch vorliegen, das

zugeseetzte Kaliumpermanganat zunächst reduziert und dann nach Durchlaufen der 4-wertigen Stufe von vorhandenen Fettsäuren bzw. neu gebildeten Fettsäuren in Manganseife übergeführt wird, die dann erst ihre Wirksamkeit entfalten. Die hier vorliegenden Verhältnisse sind noch nicht klar übersichtlich. Es spielt in diesem Problem die Beschaffenheit des Gutes, vor allem die Verunreinigung mit Fremdstoffen, hinein. Im Betrieb wurde nämlich gefunden, daß einmal mehr, das nächste Mal weniger Mangan während der Oxydation in Lösung geht. Soviel ist jedenfalls klar, daß die Qualität der Fettsäuren von der Menge des gelieferten Mangans in Abhängigkeit steht.

Der von den Werken gelieferte Gutsch ist teils stark, teils weniger stark mit Katalysatorschlamm aus der Synthese verunreinigt. Wir haben hier vor allem Kieselgur, Asbestfasern und dann Metalle, wie Eisen und Kobalt, gefunden. Es ist verständlich, daß Substanzen wie Kieselgur und Asbest den Katalysator der Oxydation niederschlagen und damit unwirksam machen können. Die Metalle wie Eisen und Kobalt scheinen ebenfalls eine ungünstige Wirkung auf die Oxydation auszuüben. Wir sind daher bei den D.P.W. dazu übergegangen, den Frischgutsch durch Zentrifugieren zu reinigen. Der Rückgutsch wird, wie Ihnen bekannt, ebenfalls vollständig zentrifugiert. Wie bisherige Laboruntersuchungen ergeben haben, stellt jedoch die beste Reinigung des Frischgutes die Destillation dar,

Nach diesen Problemen wird z. Zt. noch sehr intensiv bearbeitet und wir hoffen, gerade von diesen Versuchen besonderen Erfolg für die Gewinnung verbesserter Fettsäuren.

Die Oxydationszeit, d. h. die Chargendauer einer Oxydation, spielt bei der z. Zt. vorhandenen Anzahl von 32 Oxydatoren für die Kapazität des Betriebes eine bedeutende Rolle. Wir legen daher auf kurze Oxydationszeiten besonderen Wert. Die Entwicklung der durchschnittlichen Blaszeit für die verschiedenen Monate des Jahres 1940 geht aus dem nächsten Kurvenbild hervor. Zwischen der durchschnittlichen Blaszeit im Monat April und im Monat Dezember besteht eine Differenz von rund 7 Stunden. Dieses bedeutet, dass bei der gegebenen Anzahl von 32 Oxydatoren im Dezember rund 7 000 t Gatsch mehr verarbeitet werden können. Bei der Nachforschung nach den Ursachen für das Auftreten solcher Differenzen haben wir festgestellt, dass z. B. die einzelnen Oxydatoren ganz verschieden arbeiten (vgl. Kurve).

Bei der Nachforschung nach der Ursache für das verschiedenartige Funktionieren der Oxydatoren wurde festgestellt, dass Kuhlchlangen undicht waren und dass vor allem die Temperaturenstellen mehrere Grade fehl anzeigten. Bei einer Differenz von 4° , d. h. bei einer Temperatur von 104° , läuft aber die Oxydation schon bedeutend schneller als bei 100° . Dies steht vor allem damit in Zusammenhang, dass das gebildete Reaktionswasser bei 104° bedeutend besser durch die Abluft entfernt wird.

Die Kuhlchlangen zeigten vor allem an der Eintrittsstelle in den Oxydator Korrosionen und zwar Lochbildung, ohne dass die Schlange gleichmäßig angegriffen worden wäre. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse zu erwähnen, dass die Grup-

je von 8 Oxydatoren aus Romanit-plattiertem Eisen durchschnittlich Oxydationschargen mit 3 Stunden längerer Blaszeit als die Aluminium-Oxydatoren lieferten. Ein Grund für dieses verschiedene Verhalten haben wir bisher noch nicht auffinden können.

Bei der verschiedenen Arbeitsweise der Oxydatoren ist es natürlich schwer, den Einfluss der Gatschesqualität oder von Verschmutzungen etc. auf die Chargendauer festzustellen. Trotzdem kann man aus dem Kurvenbild ganz deutlich erkennen, dass Einflüsse vorhanden sind.

Ein weiteres sehr wichtiges Problem ist die Klärung der Verhältnisse, die sich in der UV-Anlage, d. h. in der Anlage, in der die Seife vom UV getrennt wird, abspielen. In dieser Anlage wird wie bekannt, die wasserhaltige Rohseife auf etwa 200° erhitzt und dann in einem Röhrensystem hinein entspannt, an welchem bei Temperaturen über 300° das Wasser und das UV verdampfen. Die übliche Temperatur, auf die bisher die Seifenschmelze in diesem Röhrensystem erhitzt wurde, betrug ca. 360 bis 365° . Diese hohe Temperatur wurde gewählt, um Fettsäuren mit möglichst niedrigen Estern und OH-Zahlen und UV-Gehalt zu erzeugen. Die M.S.J. lässt sogar die Fettsäuren, die sie zur Fettsynthese verwendet, auf Temperaturen von 390° und höher in der UV-Anlage erhitzen. Dass unter diesen Bedingungen die Seifen bzw. die Fettsäuren leiden, war uns von vornherein klar. Welche Reaktionen und welche Verluste dabei auftraten, war jedoch nicht bekannt. Um die Verluste, die in der UV-An-

lage entstehen, zu messen, bedienten wir uns, da bei den D.F.W. kontinuierlich gearbeitet wird und weder die in die UV-Anlage gesteckten Rohseifen noch der gewonnene Seifenleim genau gemessen wird, auf Vorschlag von Herrn Dr. Blaser folgende Methode, die auf folgende Ueberlegung beruht. Es ist ohne weiteres anzunehmen, dass der Na_2O -Gehalt der Seifen innerhalb der UV-Anlage in keiner Weise verändert wird, d.h., das gesamte Na_2O , was in die Anlage eingeführt wird, muss ohne Verlust wieder hinter der Anlage erscheinen. Ferner tritt innerhalb der UV-Anlage kein Verlust an Fettsäuren auf, so muss auch das Verhältnis von Na_2O : Fettsäuren in den Rohseifen und im Seifenleim konstant bleiben. Tritt jedoch eine Zersetzung von Fettsäuren ein, so muss sich dieses im Verhältnis Na_2O : Fettsäuren des Seifenleims gegenüber den Rohseifen ausrechnen und aus dem Vergleich dieses Verhältnisses in beiden Seifen ist dann der Fettsäureverlust, der in der UV-Anlage entstanden ist, zu errechnen. Das Ergebnis der vielen und mühsamen Versuche in dieser Richtung zeigt die nächste Tabelle

Die grossen Schwankungen, die bei diesen Versuchen in den Ergebnissen auftraten, konnten nicht restlos aufgeklärt werden. Es kann sein, dass sich die Fettsäurequalität während der Versuchszeit - die Versuche erstreckten sich über eine längere Zeit - geändert hat und Fettsäuren in der Oxydationsstufe erzeugt wurden, die weniger zersetzlich waren. Es kann aber auch sein, dass die Schwankungen in der Schwierigkeit, circumferente Proben zu entnehmen, begründet sind. Dieser Verdacht liegt deshalb besonders nahe, da festgestellt werden konnte, dass häufig unaufgelöste Soda durch mangelhafte Verseifung ungleichmässig verteilt in die Rohseife gelangten und

damit das Na_2O -Rohfett säureverhältnis in unkontrollierbarer Weise beeinflusste. Die Versuche wurden daher zunächst aufgegossen.

Um uns trotzdem Klarheit über die Verhältnisse zu schaffen, haben wir dann im Laboratorium Wittener Fettsäuren, die wir durch die Extraktion aus den Rohseifen vor der UV-Anlage gewannen, im Autoklaven auf verschiedene Temperaturen erhitzt und die hierbei auftretenden Verluste bestimmt. In der gleichen Weise haben wir Wittener Fettsäuren, die bereits die UV-Anlage durchlaufen hatten und Palmitinsäure als Seifen einer Hitzebehandlung im Autoklaven unterworfen. Das Ergebnis der Versuche ist aus der Tabelle zu entnehmen. Während die Palmitinseife bei Temperaturen bis 360° praktisch stabil ist, sind die Extraktionsfettsäuren und die Fettsäuren, die bereits die UV-Anlage durchlaufen haben, in fast gleicher Weise instabil.

Dieselben vergleichenden Versuche haben wir nun mit denselben Fettsäuren in Form von wässrigen Seifenlösungen ausgeführt. Auch bei diesen Versuchen ist der Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Fettsäuren deutlich ersichtlich - vergl. Tabelle -. Wie aus der vorhergehenden Tabelle zu erschen, ist aber auch die Palmitinseife bei Temperaturen von 390° nicht mehr stabil. Sie zersetzt sich unter Bildung von unverseifbaren Bestandteilen und die zurückgewonnene Fettsäure zeigt neben einem bedeutenden Materialverlust eine höhere Verseifungszahl als die Ausgangssäure. Während das neugebildete Unverseifbare vor

allen aus Paraffin und Olofinkohlenwasserstoffen neben geringfügigen Mengen Ketonen besteht, zeigt das Siedeverhalten der zurückgewonnenen Fettsäure einen eigentümlichen Verlauf. Wie aus dem Kurvenbild hervorgeht, bestehen nur noch etwa 55 % der Fettsäure aus Palmitinsäure, 17 % bestehen aus $C_5 - C_{15}$ -Säuren. Ca. 13 % besitzen einen Siedepunkt über C_{16} -Säuren und rund 14 % sind in ein nicht destillierbares Harz verwandelt worden.

Wir entnehmen aus diesem Versuchsergebnis, dass die CC -Bindungen der Kohlenstoffkette von Fettsäuren, sobald dieselben als Seifen auf Temperaturen über 360° erhitzt werden, instabiler sein können als die Bindung der Karboxylgruppe an die C -Kette. Ueber den Mechanismus, der bei dieser Zersetzungsreaktion sich bildenden hochmolekularen Fettsäuren, können noch keine Aussagen gemacht werden. Vielleicht entstehen bei der Cracking der C -Kette ungesättigte Fettsäuren, die sich dann mit Paraffinen oder Olefinen in irgendeiner Weise kondensieren oder polymerisieren. Eine eingehende Untersuchung der Zusammensetzung der hochmolekularen Fettsäuren und des Rückstandes steht noch aus. Fest steht jedoch, dass diese hochmolekularen Fettsäuren neben einem geringen Anteil von Dikarbonsäuren vor allem aus Monokarbonsäuren bestehen.

In diesem Zusammenhang sei auch auf Versuche hingewiesen, die zeigen, dass Fettsäuren, wie Laurinsäure und Palmitinsäure, beim Erhitzen als freie Säuren unter normalem Druck und unter Sauerstoffausschluss auf Temperaturen über 300°

sich langsam unter Bildung von Ketonen zersetzen.

Bei der Untersuchung der Betriebsdestillation von Wittener Fettsäuren, bei welchem Prozess die Fettsäuren bis etwa auf 320° erhitzt werden, stellten wir dann fest, dass eine Neubildung von etwa 100 % des vorhandenen UV eintritt. Da die zur Destillation eingesetzte Rohfettsäure im allgemeinen nur 2 % UV enthält, ist die Neubildung von UV mengenmässig nicht bedeutend; aber es ist doch interessant, dass selbst im Vacuum eine Zersetzung von Fettsäuren eintritt. Die Zersetzung der Fettsäuren beginnt bereits bei einer Temperatur weniger über 200° und wird immer stärker je höher die Flüssigkeitstemperatur steigt. Die Hauptmenge des neugebildeten UV reichert sich vor allem im Destillationsrückstand an.

Ich will nun kurz auf die Gewinnung und Verwertung der Nebenprodukte der P.-Oxydation eingehen. Dieses Problem besitzt für die Wirtschaftlichkeit der Paraffinoxidation eine grosse Bedeutung.

In der Tabelle 5 finden sie eine Zusammenstellung über die Menge und den C-Gehalt der bei dem Wittener Verfahren anfallenden und zum grössten Teil verlorengehenden Nebenprodukte. Wie man sieht, ist die Menge des C-Gehaltes in dem Kühleröl und in den Abwässern ungefähr gleichmässig verteilt. Während das Kühleröl bisher mit dem Oxydat zusammen auf Fettsäuren-wird verarbeitet wird, gehen alle anderen Nebenprodukte, abgesehen von kleinen Mengen Kühlerwasser, die bei der Firma Böhme Verwendung finden, restlos verloren.

Auch die Verarbeitung des Kühleröls zusammen mit dem Oxydationsprodukt auf Fettsäuren halten wir für nicht zweckentsprechend. Das Kühleröl, das aus der Abluft als öliger Bestandteil niedergeschlagen wird, besteht in der Hauptsache aus niederen, z. T. wasserlöslichen Fettsäuren und UV. Die niederen, wasserlöslichen und leicht flüchtigen Verbindungen des Kühleröls gehen aber bei dem üblichen Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Fettsäuren verloren.

Nachdem wir die Zusammensetzung des Kühleröls festgestellt hatten, haben wir ein Verfahren zur Verarbeitung des Kühleröls in Vorschlag gebracht, das darin besteht, dass zuerst die niederste Fraktion des Kühleröls als sogenannter Kühlerölvorlauf durch Destillation entfernt wird und dann der höhersiedende Anteil nach Verseifen mittels UV-Anlage in Fettsäuren und UV getrennt wird. Die Ausbeuten, die nach diesem Verfahren an diesen einzelnen Fraktionen erhalten werden, sind aus der Tabelle 6 ersichtlich.

Aus dem Vorlauf, der sich aus niederen Fettsäuren bis zur Buttersäure und aus UV, bestehend aus Alkoholen, Ketonen, Aldehyden etc. zusammensetzt, lässt sich auf Grund der Arbeiten des Herrn Dr. E n d r e s ein brauchbares Lacklösungsmittel in Form des Intrasolvanesters herstellen.

Die bei der Auftrennung des über 170° siedenden Kühleröls anfallenden Fettsäuren sollen in Richtung der Vorlaufettsäuren Verwendung finden. Die Zusammensetzung der Kühlerölfettsäuren geht ebenfalls aus der Tabelle 6 hervor.

Das UV, das in einer Ausbeute von ca. 44 % aus dem Kühleröl gewonnen wird, enthält neben Kohlenwasserstoffen sehr viel Alkohole und in geringerer Menge Ketone. Es soll durch Destillation in eine Fraktion von 170 bis 300° und in einen über 300° siedenden Rückstand zerlegt werden. Aus dem Destillat, das etwa 2/3 des UV ausmacht, können Sulfonate gewonnen werden, die zur Verwendung in Ata und für ähnliche Zwecke geeignet sind. Zur Beseitigung des Geruches und Ueberführung der Ketone in sek. Alkohole wird zweckmässig diese UV-Fraktion vor der Sulfonierung hydriert. Die Sulfonierung lässt sich bei 20 Atü Wasserstoffdruck unter den Düsseldorfer Betriebsverhältnissen durchführen. Die in dieser Fraktion vorhandenen Kohlenwasserstoffe lassen sich nach der Sulfurierung aus dem sauren Schwefelsäureester zu etwa 90 % abscheiden. Es sind noch Versuche im Gange, den Sulfiergrad zu erhöhen; er beträgt bisher nur etwa 70 bis 75 %. Die Zusammensetzung und die Verteilung der Alkohole nach der Hydrierung des UV-Destillats ist aus der Tabelle 7 zu ersehen. Die Fraktion 170 bis 300° enthält etwa 45 bis 50 % prim. Alkohole und etwa 15 % Ketone, die durch Hydrieren in sek. Alkohole übergeführt werden.

Der UV-Rückstand (über 300°) stellt ein flüssiges vaselineartiges Material dar, das nach einer Untersuchung von Herrn Dr. Gieser zur Herstellung von Lederpflegemittel gut Verwendung finden kann. Wir haben weiterhin versucht, das Kühleröl über 170° der Hochdruckhydrierung zu unterwerfen. Die Zusammensetzung des so gewonnenen Produktes ist ebenfalls aus der Tabelle 7 zu entnehmen.

Der Anfall an Kühleröl beträgt bei den D.F.W. etwa 160 - 170 t^{für/} / Monat. Da un^{für/} / die HMlfte des Anfalls die Verarbeitungsgenehmigung von der Rif erteilt ist, erblicken wir in dem Kühleröl einen wertvollen Rohstoff für unsere Gruppe und hoffen, dass trotz noch bestehender Patentschwierigkeiten und Verarbeitungsschwierigkeiten bald eine brauchbare Verwertung für dasselbe gefunden ist. Bei einer Verarbeitung von 80 t Kühleröl/ Monat in oben angegebener Weise, könnten ca. 14 t Kühlerölvorlauf zwecks Herstellung von Lacklösungsmittein

- ca. 23 t Kühlerölfettsäuren,
- " 25 t Neutralölfraction 170 - 300° und daraus
- " 10 - 15 t 100 %iges Sulfonat oder
- " 25 - 35 t 40 %iges Sulfonat und
- " 7 t UV-Rückstand

gewonnen werden.

Ich möchte ferner bei dieser Gelegenheit auf die Versuche von Herrn Dr. E n d r o s hinweisen, die beweisen, die Alkohole des Kühleröls auf Weichmacher zu verarbeiten. Ausserdem versucht die Firma Böhme aus dem Kühleröl Staufferfett herzustellen und die Lederabteilung derselben Firma zeigt besonderes Interesse an der UV-Fraktion 170 - 300°.

In diesem Zusammenhang möchte ich auf eine weitere Alkoholquelle hinweisen. Im sogenannten Rückgatsch der Paraffin-Oxydation befinden sich ebenfalls prim. Alkohole und Ketone - vergl. hierzu die Tabelle 8 -. Destilliert man aus dem

Rückgatsch die bis 320° siedenden Anteile heraus, so erhält man eine Fraktion mit einem Alkoholgehalt von ca. 25 %. Die Kettenlänge der Alkohole beträgt etwa $C_9 - C_{16}$ im Mittel ca. C_{11} =. Wie nun gefunden wurde, kann man mit Hilfe von 85 %igem Methanol oder 85 %igem Aceton in einfacher Weise für unsere Zwecke in ausreichendem Masse aus dem Vorlauf-Rückgatsch oder auch aus dem Destillations-Rückgatsch die Alkohole und Ketone extrahieren. Man erreicht auf diese Weise eine Alkoholkonzentration im Konzentrat von etwa neben etwa Ketonen. Werden die Alkohole sulfoniert, so ergeben sich recht brauchbare Waschmittel, wenn sie auch in ihren Eigenschaften an Fewa nicht ganz herankommen.

Nach vorsichtiger Schätzung beträgt die bei einer Verarbeitung von 40 000 t Gatsch aus dem anfallenden Rückgatsch zu gewinnende Menge Alkohole 3 bis 4 000 t/Jahr.

Wir beschäftigten uns ferner mit der Verwertung des sogenannten Kühlerwassers. Es fällt in Witten neben Kühleröl als Kondensat aus der Abluft an, besitzt einen Säuregehalt von ca. 23 bis 28 %, berechnet auf Essigsäure - vgl. Tabelle 9 -.

Nachdem wir die Zusammensetzung des Kühlerwassers erforscht hatten, trugen wir nach verschiedenen eigenen Versuchen das Kühlerwasser über die Kalziumsälze oder durch Extraktion zu konzentrieren, das Problem der Degussa vor.

Zunächst machte die Lösung des Problems durch die Versuche der Degussa, das Kühlerwasser in derselben Weise wie Holzessig zu konzentrieren, grosse Fortschritte. Inzwischen hat sich aber durch eingehendere Untersuchungen das Problem erheblich kompliziert. Es war vorgesehen, das Kühlerwasser durch Extraktion mittels Essigester zu konzentrieren. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass beim Abtreiben des Essigesters aus dem Säurekonzentrat eine beträchtliche Umesterung unter Bildung von Aethylformiat eintritt. Das Aethylformiat hat aber folgende zwei unangenehme Eigenschaften:

- 1) Es wird sehr schnell und sehr leicht verseift.
- 2) Schleppt im Gegensatz zu Essigester das Wasser, das in der Miscella gelöst ist, beim Abtreiben nicht mit, sodass ein wasserhaltiges Säurekonzentrat anfällt. Es ist aber nicht möglich, ein wasserhaltiges Säurekonzentrat auf einheitliche Säurefraktionen auseinander zu trennen. Die Fraktionierung geht erst mit befriedigendem Resultat, sobald das Konzentrat wasserfrei ist. Bei einer Extraktion mit Aethylformiat ist es also möglich notwendig, dass Wasser aus dem gewonnenen Säurekonzentrat mit Hilfe eines weiteren organischen Lösungsmittels azeotropisch abzudestillieren. Auf der Suche nach neuen Lösungsmitteln als Ersatz für Essigester - vergl. die Tabelle 10 - schlugen wir die Diisopropyläther vor. Leider kommt derselbe, wie die Untersuchung der Degussa ergeben hat, wegen seines schlechten Lösungsvermögens für Essigsäure und Ameisensäure nicht in Frage.

Wir untersuchen zur Zeit in Düsseldorf Isopropylformiat und Isobutylformiat und hoffen, vielleicht in diesen beiden Estern geeignete Lösungsmittel für die Extraktion

~~8.5.36~~ 2793

gefunden zu haben. Wie weit sich die hohe Verseifungsgeschwindigkeit der beiden Ester ungünstig auf die Extraktion auswirkt, muss noch in weiteren Versuchen geklärt werden. Auf jeden Fall hat sich bis jetzt noch kein befriedigendes Verfahren zur Konzentrierung der Kühlerwassersäuren finden lassen.

REEL NO 281-J

End of Item

No

127