

FT

Fettmanufaktur G. z. Verbleib
Herrn Dr. Krenn
Dr. Kögler
Dr. Mautner
Dr. Pecherle

Dr. Schiller.

Über die Hydrierung von Oxydationsprodukten
und Rohseifen zwecks Verbesserung der Fett-
säuren.

100000074

gez. G. Wiesner

Über die Hydrierung von Oxydationsprodukten
und Rohseifen zwecks Verbesserung der Fett-
säuren.

Zur Gewinnung von Fettsäuren mit möglichst geringem Gehalt an Oxy- und Ketosäuren waren 1936/37 Versuche zur Hydrierung von Paraffinoxidationsprodukten durchgeführt worden, 1941/42 wurden diese Versuche auch auf die Hydrierung von Primärseifen ausgedehnt. Nachdem nun beabsichtigt ist, die damals nicht zu Ende geführten Arbeiten wieder aufzunehmen, sollen die früheren Resultate kurz zusammengestellt werden.

Bereits 1933 hatte Dr. v. Friedolsheim¹⁾ durch Hydrierung von Oxydationsprodukten bei 300° mit Ni-Katalysatoren eine Verbesserung der Fettsäuren erreicht. Bei der Wiederaufnahme solcher Versuche bestand die Absicht, die Veränderungen der Fettsäuren analytisch genauer zu erfassen. Die OH- und CO-Zahlen wurden an den Methyl-estern der Fettsäuren ermittelt.²⁾ Vor allem wurde der Einfluß der Hydrierzeit und der Temperatur auf die Ausbeute an Fettsäuren und deren Kennzahlen verfolgt; auch einige aktivere Ni-Katalysatoren wurden geprüft. Diese Versuche wurden in Autoklaven durchgeführt. Schließlich wurden in einem kontinuierlich arbeitenden Sumpfofen größere Mengen Oxydationsprodukt hydriert, um Anhaltspunkte für die technische Durchführung zu erhalten.

Die Ergebnisse der Autoklavenversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei F 3 - F 11 wurde ein Drehautoklav aus V2A von 2 Ltr. Inhalt verwendet und 1 kg Oxydationsprodukt eingefüllt, in das der vorher bei 450° reduzierte Katalysator eingebracht worden war; 150 Atm H₂ wurden aufgepreßt, dann aufgeheizt und durch Nachfüllen von H₂ nach Bedarf der Druck auf 200 Atm gehalten. Die Aufheizzeiten waren

1) vgl. Ber. an Dr. Hochschwender New York v. 4.8.33

2) vgl. auch Lab. Ber. 1446.

Tabelle 1

Ausgangsmaterial: O.P. aus Hebeckparaffin (Op. 143 v B) bei 115° hergestellt, mit Wasser gewaschen: v.z. 82 v.z. 1074 000000375

V. Nr.	Datum	Kal.	Hydrisbedingungen			Aufnahmet 250 - 300	Hydrisprodukt		Reineure Lacton- zahl	Kontrollen Kathylolster der Reineure		Universalreineure		Bemerkung.	
			Menge	Temp.	Zeit		Ausbeute	% Reineure		V.Z.	OHZ	OHZ	COZ		
Ausgangsmaterial nicht hydrisiert zum Vergleich															
F 3	24.2.30	H 101 ¹⁾	2 H	300°	2 Std.	2 1/2 Std.			25	203-16	57-51	8-11	17	20	1) H auf Reineure
F 6	13.3.	"	"	"	3 Std.	1 Std.	92 % ²⁾	35,5	29	205/27	27-23	0	11	20	2) Nach dem aufarbeiten mit Wasser
F 7	20.3.	"	"	"	3 Std.	3 3/4 Std.	91 %	35,7	5	200	11	0			
F 8	0.3.	"	"	"	4 Std.	1 1/4 Std.	93 %	28,5	17	205	11	0	6	8	
anderes Ausgangsmaterial: O.P. 44, gewaschen v.z. 76															
F 11 ³⁾	23.12.36	H 101	2 H	300°	3 Std.	1-2 Std.	ca. 90%	ca. 31	6-10	195	11-19	3-4			3) Mittel v. 3 Versuchen
F 18	25.11.36	691 ⁴⁾	2 H	300°	1 Std.	ca. 2 Std.	91 %	22	23	202	17	0	28	0	4) H auf Reineure mit Wasser washed
F 10	20.11.	"	"	"	2 Std.	"	85 %	22	23	202	7	0	17	0	
F 14	23.11.	"	"	"	3 Std.	2 1/2 Std.	78 %	18	73	191	9	0	11	0	
F 21	8.12.	692 ⁵⁾	2 H	300°	1 Std.	1 1/2 Std.	98 %	31	34	213	17	14	20	14	5) H auf Reineure mit Wasser
F 20	7.12.	"	"	"	2 Std.	1 1/2 Std.	85 %	21	37	222	9	10	6	0	
F 24	16.12.	"	"	"	3 Std.	1 1/2 Std.	82 %	30	14	194	11	11	11	11	
F 22	15.12.	693 ⁶⁾	2 H	280°	3 Std.	1 1/4 Std.	78 %	33	16	205	19	28	20	14	6) H - O ₂
F 23	23.12.	694 ⁷⁾	"	300°	"	1 Std.	83 %	29	36	189	31	6	8	14	7) H auf Reineure mit Wasser
F 27	22.12.	695 ⁸⁾	"	300°	3 Std.	1 1/2 Std.	90 %	29	36	208	2	0	8	14	8) H auf Reineure mit Wasser
F 25	21.12.	"	"	"	3 Std.	1 1/2 Std.	98 %	25,5	23	191	2	2	8	14	

von Einfluß, da die Reaktion schon bei etwa 250° einsetzte; da es bei den einzelnen Versuchen nicht möglich war, gleichmäßig schnell aufzuheizen, sind diese Zeiten in die Tabelle mit aufgenommen. Das Hydrierprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, meist unter Druck bei 150 - 160° verseift, das UV extrahiert und die Rohsäure wie üblich isoliert. Man sieht, daß die Qualitätsverbesserung der Fettsäure sich vor allem auf die Entfernung der Ketosäuren erstreckte, daß aber auch die OH-Zahl vermindert wurde. Vor allem fiel die helle Farbe der hydrierten Rohsäuren auf, die der Farbe einer nicht hydrierten destillierten Fettsäure entsprach. Erkauft wurde diese Verbesserung durch eine Ausbeuteverminderung. Die genaue Höhe des Verlustes war nur schwierig anzugeben. 100 g Oxydationsprodukt unhydriert lieferten z.B. 40 g Rohsäure, nach der Hydrierung ca. 32 g. Andererseits ergab die aus dem nicht hydrierten Oxydationsprodukt stammende Rohsäure je nach Art der Verseifung 22 - 30 % Weckerückstand, das hydrierte Produkt dagegen nur 6 - 15 %. Eine vollständige Bilanz mit Berücksichtigung aller Nebenprodukte und die Rückführung des UV in die Oxydation wäre erforderlich, aber natürlich nur bei Durchführung im Betrieb möglich.

Die folgenden Versuche zeigen die Wirkung anderer, aktivierter Katalysatoren. Diese Reihe wurde in kleineren Autoklaven (500 ccm) durchgeführt und 200 g Oxydationsprodukt angewendet. Der kleineren Einwaage entsprechend waren Manipulationsverluste von größerem Einfluß auf die Ausbeute. Verbesserungen brachten die vorgenommenen Änderungen an den Katalysatoren keine. Entfernung der Ketosäuren gelang nur mit den Ni-Kieselgurkontakten; allenfalls käme noch der Kontakt 695 in Frage, der die OH-Zahl am stärksten herabsetzt. Selbstverständlich sind auf dem Katalysatorgebiet noch vielfache Variationsmöglichkeiten vorhanden, die u.U. zu einer selektiveren Wirkung führen könnten.

Für die kontinuierliche Durchführung der Hydrierung stand ein kleiner Sumpfofen zur Verfügung, der aus einem V2A-Rohr von 4,5 cm ϕ und 6 m Länge (Inhalt 9,5 Ltr.), einem Vorheizler von 4,5 cm ϕ und 1,5 m Länge, sowie Kühler und Abscheider bestand. Eine Handpumpe diente zum Fördern des Produktes. Um eine Berührung des Katalysators

(Ni-Kieselgur reduziert) mit der Luft zu vermeiden wurde er mit Oxydationsprodukt im Verhältnis 1:1,5 heiß angeteigt und die abgekühlte feste Masse im richtigen Mengenverhältnis (2 % Kontakt) dem Oxydationsprodukt vor dem Einpumpen in den Ofen zugesetzt. In dem Einsauggefäß wurde die Mischung gerührt, um den Katalysator in der Schwebe zu halten. Alle 5' wurden 25 Pumpenstöße ausgeführt und hierdurch ca. 2 kg/Std. Produkt in den Ofen gebracht. Durch die elektrische Beheizung von Vorwärmer und Ofen wurde die Temperatur auf 270 - 300° gehalten. Das Ergebnis der ersten beiden Versuche von je ca. 40 Std. (F 50/51) befriedigte nicht, wie die folgende Übersicht zeigt.

F 50	Menge einschl. Kat.	% Rohsäure	Lactonzahl	Methylester		
				% UV	VZ	OHZ COZ
Ausg. Mat.	81,6 kg	30,6 %	48	54	194	43 39
Hy. Prod.	79,7 kg	25 %	37		211	14 28
					205	20 22

Da die Ketosäuren nicht beseitigt waren, wurde bei einem weiteren Versuch (F 52, 28/30.6.37) die Temperatur im Ofen an einzelnen Stellen auf 300 - 320° gesteigert; eine einheitliche Temperatur auf der ganzen Rohrlänge war nicht zu erzielen. Bei etwa gleicher Durchsatzgeschwindigkeit (1,75 kg/Std., einer Verweilzeit von ca. 5 Std. entsprechend) wurde jetzt ein ketosäurefreies Produkt erhalten.

Ausg. Mat.	137 kg + 2,6 kg H 101	in 80 Std. durchgesetzt	32,6 % Rohsäure
Hy. Prod.	134,6 kg einschl. Kontakt	erhalten	21 % Rohsäure
Methylester der Rohsäure aus dem Hy. Prod.		V.Z.	OHZ COZ
		147	3 0

Die Hydrierung war also etwas zu weit gegangen, eine Folge der zu hohen Temperatur. Der Versuch zeigt aber, daß - eine etwas vollkommene Hydrierapparatur vorausgesetzt - die Durchführbarkeit des Verfahrens als erwiesen gelten kann.

Allerdings wäre diese Arbeitsweise sehr teuer und zwar ist der Hauptposten der Preis des Hydrierkatalysators. Man braucht zur Hy-

drierung von 100 kg Oxydationsprodukt (entsprechend 25 kg Rohsäure) 2 kg Kontakt H 101, pro kg Rohsäure also 0,08 kg Kontakt. Hierdurch würde der Fettsäurepreis/kg, von allen anderen Kosten abgesehen, mit ca. 25 - 30 Pfg. belastet werden. Die Hydrierung könnte also nur bei Anwendung fest eingebauter und genügend beständiger Katalysatoren praktisch in Frage kommen. Solche Versuche wären vor allem bei höheren Drucken (500 - 1000 Atm) von Interesse.

Während die Hydrierung des Oxydationsproduktes eine zusätzliche Operation im Gang der Fettsäureherstellung bedeuten würde, könnte u.U. eine Hydrierung der Primärseife mit der Abdestillation des UV kombiniert werden und somit ohne erhebliche zusätzliche Kosten durchführbar sein. Bedeutung hätte dieser Weg besonders dann, wenn man zu einer verbesserten direkt verkäuflichen Primärseife gelangen würde. Aus diesen Erwägungen heraus wurden 1940/41 Versuche auf diesem Gebiet angestellt.

Als Ausgangsmaterial wurde die trockene aus dem Hardeofen kommende Primärseife verwendet. Diese wurde gepulvert, in einen in den Autoklaven passenden Glaseinsatz gefüllt und aus diesem mit CO_2 die Luft verdrängt; der reduzierte Katalysator wurde dann zugesetzt. Nach guter Durchmischung des Inhaltes unter Luftabschluß wurde der Glaseinsatz in den Autoklav gestellt, wo das Wasser zugesetzt wurde. Die Hydrierung wurde bei einem Gesamtdruck bis 290 Atm durchgeführt und bei Temperaturen von 250 - 300°. Der Partialdruck des H_2 betrug dementsprechend 200 - 250 Atm. Ein Teil der Versuche wurde mit 50 g Primärseife in Autoklaven von 500 ccm Inhalt, weitere mit 300 - 500 g Primärseife in einem 3 ltr. Drehautoklav durchgeführt. Nach Abscheidung des Kontaktes wurde die Fettsäure freigesetzt und die Kennzahlen wie früher festgestellt.

Eine Verbesserung der Rohsäuren war zu erkennen, wenn auch die Qualität nicht an die aus hydriertem Oxydationsprodukt stammenden Säuren heranreichte.

Die günstigsten Resultate (geringe CO_2 , helle Farbe, wenig Neubildung von UV) wurden bei den in der folgenden Tabelle angeführten Bedingungen erhalten:

Vers. Nr.	Dat.	Temp.	% Kont. H ₂ O = Ni-Kieselgur	g H ₂ O 100 g Seife	Zeit	Rohsäure		Methylester		
						g/100 g Seife	% UV	VZ	OHZ	COZ
						74	1,9	240	29	21
11		255°	4	10	6	68	2,0	240	35	6
12		250°	4	10	4 1/2	68	2,8	244	34	5
16		255°	2	80	4 1/2	60		225	27	7
17		285°	4	80	3 1/2	64	2,8	219	22	7
21		285°	2	40	4	60	2,8	239	29	9

Da somit bei ziemlich heterogenen Versuchsbedingungen etwa gleichwertige Resultate erzielt wurden, ist anzunehmen, daß die Aktivität des Kontaktes einen ausschlaggebenden Einfluß ausübt, daß diese aber bei der oben ausgeführten Versuchstechnik nicht immer gleichmäßig war.

Mit anderen Katalysatoren wurden nur wenig bessere Resultate erzielt, wie folgende Übersicht zeigt.

Vers. Nr.	Dat.	Temp.	Kontakt	g H ₂ O 100 g Seife	Zeit	Rohsäure		Methylester		
						g/100 g Seife	% UV	VZ	OHZ	COZ
33		285	4,5 K 732a (Ni-Mg)	40	3 Std.	51	1,9	206	36	6
42		285	"	"	"	52	2,9	209	27	3-4
38		285	4,5 K 733 (Ni-Al ₂ O ₃)	"	"	52	3,4	209	29	3

Die Farbe der Rohsäuren war hierbei etwas heller; selbstverständlich wären noch weitere Kontakte, vor allem Skelettkontakte zu versuchen.

Es wurde noch versucht, die hydrierten Rohseifen durch Aussalzen in gebrauchsfähige Seifen überzuführen. Durch diese Maßnahme sollten die zu Waschzwecken ungeeigneten niedermolekularen Anteile entfernt werden. Die vorgenommenen Handversuche führten allerdings zu keinem bemerkenswerten Ergebnis.

Schließlich wurde noch in einem Hydrierofen in Op. 140 ein kontinuierlicher Versuch über einem fest eingebauten Kontakt durchge-

führt (12/20.I.42 Ofen III). Als Katalysator dienten 100 ccm einer oberflächlich mit 10 %iger NaOH angesätzten NiAl-Legierung (40 : 60), die auf 2-4 mm Korngröße zerkleinert war.

Die Seifenlösung (7-10 g/100 Wasser) wurde von unten her in das Kontaktröhr eingebracht und lief oben über, so daß das Kontaktröhr ganz mit Flüssigkeit gefüllt war, H_2 wurde ebenfalls von unten her durchgeleitet. Die entspannte Seifenlösung wurde nun auf Farbe und UV-Gehalt untersucht. Bei 290° und einem Durchsatz von ca. 10 g Seife/Std. war eine Farbaufhellung schon an der Seifenlösung zu erkennen, jedoch stieg das UV in der Rohsäure auf ca. 4 %. Bei 300° war das UV wesentlich stärker angestiegen (10 - 12 %), es schied sich auch zeitweise eine Ölschicht auf der Seifenlösung ab. Unterhalb von 260° war die Einwirkung nur gering. Der Katalysator war nach dem ca. 3-tägigen Gebrauch nur wenig zerfallen. Dieser Versuch hat nur orientierenden Wert, weitere Versuche waren zugunsten anderer Arbeiten zurückgestellt worden.

Da die Neubildung von UV auch bei der Hydrierung von Seifen anscheinend unvermeidlich ist, wäre es am zweckmäßigsten, diese Operation nicht an den fertigen Rohseifen hinter der Harderstufe, sondern an den noch gelösten UV enthaltenden Rohseifenlösungen (nach Abtrennung des sich freiwillig abscheidenden UV) vor der Harderstufe zu versuchen.

Für die beabsichtigten neuen Versuche wären demnach folgende Versuchsbedingungen von Interesse:

- 1) Hydrierung von Oxydationsprodukt über fest eingebauten Ni-Kontakten bei 200 Atm und höheren Drucken.
- 2) Hydrierversuche an den Rohseifenlösungen, wie sie jetzt in den Harderöfen eingepumpt werden unter ähnlichen Bedingungen.
- 3) Hydrierung definierter Oxy- und Ketosäuren zur Ermittlung der entstehenden Produkte und Klärung der Frage, ob stets mit Bildung von neutralen Reduktionsprodukten zu rechnen ist.

Zusammenfassung.

Oxydationsprodukte aus der Paraffinoxydation wurden mit Nickelkontakten bei ca. 300° unter 200 Atm hydriert. Die aus den Hydrierprodukten isolierten Fettsäuren waren heller gefärbt und ergaben weniger Destillationsrückstand. Die Ketosäuren konnten völlig entfernt werden, Oxysäuren und Lactone zum Teil. Ein Teil der Fettsäuren ging in neutrale Reduktionsprodukte über. Die Hydrierung wurde auch mit angeteigtem Kontakt im Sumpfofenverfahren kontinuierlich durchgeführt.

Unter ähnlichen Bedingungen konnten auch wässrige Lösungen der Primärseifen hydriert werden; die hydrierten Produkte waren ebenfalls heller gefärbt, in den Fettsäuren waren die Oxy- und Ketosäuren verändert, jedoch trat auch hier eine Neubildung von UV ein. Ein Vorversuch zur kontinuierlichen Durchführung der Seifenhydrierung über fest eingebauten Kontakt liegt vor.

Die Versuche wurden mit großen Unterbrechungen 1936/37 und 1941/42 durchgeführt.

gez. Schiller