

000446

- 73 -

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

Die Herstellung von Waschmitteln 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 sechs verschiedene Arbeitsweisen in Betracht:

- 1.) Die Gewinnung der Primärfettsäuren, also derjenigen Fettsäuren, welche als Nebenprodukte bei der KW-Synthese unmittelbar primär entstehen
- 2.) Die Paraffinoxydation.
- 3.) Die Sulfonierung von Primärolefinen oder Krackolefinen.
- 4.) Die Sulfoclorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.
- 5.) Die Synthese von Fettsäuren aus Olefinen und Wassergas auf dem Wege über die Oxo-Synthese.
- 6.) Die Synthese von Fettalkoholen aus Olefinen, CO und H₂ mittels der Oxo-Synthese.

Hiervon wird die direkte Sulfonierung 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 Sulfonierung verbundenen Nachteilen. Ich möchte daher auf diese Arbeitsweise nicht weiter eingehen.

Über die Paraffinoxydation sowie über die Sulfoclorierung 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 Waschmittelknappheit 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 Waschlagen 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 Waschlagen, 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 RCH 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 gutartiger zu sein, wenn man vor der Destillation laugt. Derartige Säuren lassen sich dann leichter aufarbeiten, als Säuren aus Destillaten. Unterschiede 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 Waschw Zwecke erfolgt, so besteht sie im wesentlichen aus zwei Teilen:

- 1.) aus der Entfernung der verunreinigenden Nebenbestandteile,
- 2.) aus der Fortigmachung 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 Ähnliches auch für die Entfernung der Verunreinigungen gelte, indem man z.B. die Erfahrungen der Paraffinoxydation benutzt. 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 neue 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 Waschwirkung herabsetzen. Sodann können wechselnde Mengen höherer Alkohole enthalten sein. Diese müssen soweit 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 braune Farbe bewirkt, so nat 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 Wäsche 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 säurefeste 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 Übersichtschemas 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 neuer Reaktion, welche im Jahre 1938 bei uns entdeckt wurde. Sie besteht in der Anlagerung von Wassergas an olefinische Doppelverbindungen, wobei die jeweils nächst höheren Aldehyde entstehen. Da unter geeigneten Bedingungen auch zwei Moleküle der an der Reaktion teilnehmenden Olefine 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 C_{11} - C_{18} , d.h. von Primär- oder Krackolefinen des Dieselölbereichs. Aus diesen gewinnt man mittels der Oxo-Synthese 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 verseifen.

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 Ausgangsöle vor der Oxo-Synthese durch fraktionierte Destillation in so enge Schmitte 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 Fewa 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 Alkalischmelze 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 Sulfonate oder Seifen aus ein und derselben Anlage herzustellen gestattet.

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 Grund mancher 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 höher Fettsäuren bestehen. Roelen betont, dass die niedrigen Fettsäuren gute Schaumbildner aber weniger 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 $120-140^{\circ}$ über 12-24 Stunden wesentlich zurückgedrängt werden kann. Roelen bestätigt dies und erklärt, dass die von ihm durchgeführte gleichzeitige Belüftung bei höheren Temperaturen besonders gut 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 Kontakt-herstellung übernommen hatte, war ihre besondere Ausmerksamkeit der Kobalteindeckung vor dem Kriege gewidmet. Gleichzeitig mit dem Bau der Synthesewerke wurde auch das Werk Letmate so ausgestattet, dass es unseren monatlichen Bedarf decken konnte. Da die RCH aufgrund ihrer Deviseneinkommen bei den Reichsstellen Vorratseinkäufe durchsetzen konnte, wurden bis 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 müssen aber 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 tate 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 gekommenen 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 erscheint möglich, die Drucksynthese auf Eisenkontakte

umzustellen, doch kann hierüber erst in einigen Monaten nach Inbetriebnahme eines Crossofens 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 gerecht 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. Steinkohlesowohl mit der Vorreinigung des Gases wie mittels Aktivkohle wie auch mit der 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, das vorher schon acht 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 allem 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.

000452

Niederschrift

über die

Arbeitstagung der Synthesewerke in Berlin

am 8. Januar 1943