

REEL No 281-J

Start of Item

No

121

Witten, den 24. Oktober 1939.

1225
L 26. OKT. 1939

121

2721

Einheitsverfahren zur Herstellung synthetischer Fettsäuren durch Oxydation von Paraffinen nach der zur Zeit in Witten angewandten Arbeitsmethode.

I. Ausgangsmaterial:

Feste und/oder flüssige Paraffine der Benzinsynthese. Feste Paraffine sind den flüssigen vorzuziehen.

Paraffine - Weich- und Hartparaffin - aus Erdöl, Braunkohlenteer usw. in raffinierter Form. Bei Verwendung von Roh- bzw. schlecht gereinigten Paraffinen ist eine Entfernung anorganischer und organischer Verunreinigungen, wie z.B. Metalle, Metallverbindungen, Kontaktmassen, Aromaten, Phenole, Naphtene usw. unerlässlich, sofern dieselben für die Herstellung von Seife oder Speisefetten verwendet werden.

Bei anorganischer Verschmutzung genügt im allgemeinen Zentrifugieren. Bei organischen Verunreinigungen kommen spezielle Raffinations-Methoden in Frage, die von Fall zu Fall zu entscheiden sind. Zur Oxydation eignet sich am besten ein Gemisch von möglichst unverzweigten Paraffinen mit einer Kettenlänge von 20 - 30 C-Atomen.

Als Ausgangsmaterial in Witten dienen KW-Stoffe, ausschließlich aliphatischer Struktur, wie z.B. das bei der Benzinsynthese nach Fischer anfallende Paraffin, TTH-Paraffin u. dergl., mit Siedegrenzen zwischen 320 - 450°C. Das Paraffin soll aschefrei sein. Evtl. vorhandenes Wasser und mechanische Verunreinigungen müssen entweder durch Absitzen oder Zentrifugieren entfernt werden.

II. Die Oxydation:

Das in Tanks gespeicherte Fischerparaffin wird von hier aus über ein Meßgefäß durch Vorwärmer, in denen es auf ca. 120 - 130°C erhitzt wird, in die Oxydatoren gepumpt. Hier wird unter Einblasen von Luft am Boden des Oxydatore der Katalysator von oben zu dem heißen Paraffin gegeben.

Der Katalysator besteht aus einer 20 %igen Kaliumpermanganatlösung, die 70°C heiß gehalten wird. Zu jeder Oxydationscharge werden 0,2 % Kaliumpermanganat, auf Paraffineinsatz berechnet, zugegeben.

Außer Kaliumpermanganat können auch andere Mangan- und Alkaliverbindungen, wie z.B. Manganstearat, als Katalysator verwendet werden.

Nach Zusatz des Katalysators wird die Temperatur des Oxydatore auf 104°C und die eingeblasene Luftmenge auf 50 m³ pro Stunde und Tonne Paraffin eingestellt. Diese Bedingungen werden während der ganzen Oxydation eingehalten. Die Oxydation wird solange fortgesetzt, bis die Verseifungszahl des Oxydationsproduktes ca. 130 - 150 beträgt. Das Oxydat enthält dann ungefähr 30 - 35 % analytisch erfassbares Verseifbares und 57 - 62% Unverseifbares. Die Differenz zu 100 sind vornehmlich wasserlösliche Verbindungen. Da das eingesetzte Paraffin nur zum Teil in Fettsäuren verwandelt worden ist, so bezweckt der nun folgende Arbeitgang die Trennung der gebildeten Fettsäuren von unveränderten Paraffin.

Das unveränderte Paraffin wird nach seiner Abtrennung wieder in die Oxydation zurückgeführt. Die einzelnen Oxydationschargen werden anfangs solange mit nur Fischerparaffin angesetzt, bis sich ein genügender Vorrat an zurückgewonnenem Paraffin angesammelt hat. Von da ab wird bei jeder Charge ein Gemisch von Frisch- und Rückparaffin verwendet. Das in dem Gemisch einzuhaltende Verhältnis von Frisch- zu Rückparaffin wird durch den Oxydationsgrad und die bei dem Arbeitgang eintretenden Verluste bestimmt. Bei den oben angegebenen Endverseifungszahlen besteht das Gemisch aus rd. 1 Teil Frischparaffin und 2 Teilen Rückparaffin.

Das bei der Oxydation in den Abluftkühlern anfallende Kühleröl und Kühlerwasser wird getrennt vom Oxydat anderer Verwertung zugänglich gemacht. Über eine zweckmäßige Verwertung der Abluft sind zur Zeit Versuche im Gange.

III. Aufarbeitung des Oxydationsproduktes:

A. Oxydatwäsche:

Nach beendeter Oxydation wird das Oxydationsprodukt, kurz Oxydat genannt, in Wäscher gepumpt und hier mehrmals mit 90 - 100°O heißem Zentrifugenwasser aus der UV-Anlage oder Kondenswasser gewaschen. Es ist geplant, die Oxydatwäsche kontinuierlich zu gestalten.

B. Verseifung:

Das gewaschene Oxydat wird nun verseift und zwar der Säurezahl entsprechend mit Soda, anschließend der Esterzahl entsprechend mit Lauge.

1.) Sodaverseifung:

Von der zu verseifenden Oxydatmenge wird die Säurezahl bestimmt und die danach berechnete Sodamenge als 30 %ige heiße wässrige Lösung im Verseifer vorgelegt. Zur Sodauflösung wird unter dauerndem Heizen mit indirektem Dampf und kräftigem Rühren das Oxydat vorsichtig hinzugepumpt. Die Temperatur soll dabei möglichst nicht unter 95°O sinken. Nach beendetem Oxydatzusatz wird noch unter ständigem Heizen mindestens 30 Minuten weitergerührt. Die Temperatur steigt dabei auf 100 - 104°O.

2.) Laugenverseifung:

Nach beendeter Sodaverseifung wird unter weiterem Heizen und Rühren die nach der Esterzahl berechnete, handelsübliche Natronlauge zugegeben. Vom Laugenzusatz ab wird noch 30 Minuten weiter verseift. Die ca. 104 - 106°O heiße Seife soll ein 1,15 mal so großes Volumen einnehmen wie das eingesetzte Oxydat und wird nötigenfalls mit heißem Zentrifugenwasser aus der UV-Anlage oder Kondenswasser eingestellt.

Die fertige Seife wird nun der Ruhe überlassen. Bereits nach kurzer Zeit scheidet sich als obere Schicht ungefähr die Hälfte des nicht oxydierten Paraffins als Unverseifbares (U.V. 1) ab, das nach Abtrennung von der Seife der Oxydation wieder zugesetzt wird. Die vom U.V. 1 befreite Seife enthält noch ca. 30% Unverseifbares. Sie wird zur Entfernung desselben der Seifenabdestillation (U.V.-Anlage) zugeleitet.

C. Abtrennung des U.V.2 und 3 aus der Seife in der U.V.-Anlage:

In der U.V.-Anlage, die kontinuierlich arbeitet, wird die Seife mit einer Hochdruckpumpe durch einen Wärmeaustauscher und Vorwärmer in einen Autoklav gepumpt und hier bei einer Temperatur von ca. 180°C unter einem Druck von ca. 30 Atmosphären gehalten. Durch die Einwirkung von Druck und Temperatur scheidet sich im Autoklav bereits ein Teil des Unverseifbaren als sogenanntes Autoklav-Paraffin (U.V.2) ab, das mit Hilfe eines Schwimmerventils abgezogen wird.

Die den Autoklav verlassende Seife wird durch ein Regulierventil in ein heizbares Röhrensystem, dass in einer Vorlage mündet, entspannt und dabei auf 360°C erhitzt. Während die 360°C heiße flüssige Trockenseife in den Sumpf der Vorlage fällt, verlassen die Paraffin- und Wasserdämpfe durch das Erdlenrohr die Vorlage und kommen zumhöchst in den Wärmeaustauscher und weiterhin der hier noch nicht kondensierte Teil in einen Oberflächekühler, wo bis auf einen Rest von nicht kondensierbaren Zersetzungsgasen alle Dämpfe niedergeschlagen werden.

Das gesamte hier anfallende Unverseifbare (U.V.3) wird zusammen mit dem U.V. 2 über Zentrifugen geleitet, wo mit Hilfe von 20 %igen Salzwasser (ca. 1 - 2 Vol.%) bei einer Temperatur von $80 - 90^{\circ}\text{C}$ das Unverseifbare vom Wasser getrennt wird. Es fließt der Oxydation zu und das Wasser wird, wie bereits vorstehend erwähnt, zur Oxydatwäsche oder zum Verdünnen der Seife verwendet.

Durch die in Sumpf der Vorlage befindliche Seife, die noch geringe Mengen Unverseifbares enthält, wird überhitzter Dampf von ca. 400°C geleitet und damit bewirkt, dass noch ein Teil des restlichen Unverseifbaren abdestilliert wird und gleichzeitig die Esterzahl der Rohsäure auf ein Minimum absinkt. Die Dämpfe aus der Sumpfdestillation können durch eine Vorrichtung gesondert aufgefangen werden.

Die Seife läuft von der tiefsten Stelle des Sumpfes durch ein schräg aufwärts führendes Rohr ab, wobei eine Räum-schnecke für ständiges Offenhalten des Rohres sorgt. Sie fällt am Ende des Rohres in den Verleimer, wo sie durch ständig zufließendes Frischwasser unter Rühren verleimt wird. Der Wasseraufluß wird so reguliert, daß der ablaufende Seifenleim ca. 90°C heiß ist.

Der Verleimer sowie der Wärmeaustauscher und der Oberflächenkühler sind an einen gemeinsamen Wasserstrahler angeschlossen, durch den vorhandene unkondensierbare Restgase abgesogen und durch Einblasen in die Feuerung vernichtet werden.

D. Seifensetzungs:

Der von der U.V.-Anlage kommende Seifenleim wird mit 60°Bé starker Schwefelsäure versetzt und die in Freiheit gesetzte Rohsäure mit heißem Frischwasser mineral säurefrei gewaschen.

E. Fettsäuredestillation:

Die Rohsäure, die ungefähr 1,5 - 2 % Unverseifbares enthält, wird einer Fraktionierung im Vakuum (2 - 10 mm Hg) unterworfen. Sie wird getrennt in Vorlauf (0 4 - 0 9), Hauptfraktion (0 10 - 0 20), Nachlauf (über 0 20) und Rückstand. Der Vorlauf wird bei 120°C im Vakuum von 2 mm Hg abgeschnitten. Der Nachlauf, in dem sich das Unverseifbare angereichert hat, wird wieder der Verseifung zugeführt. Selbstverständlich ist es möglich, dem jeweiligen Zweck entsprechend, die Fraktionen der Rohsäure bei anderen Temperaturen abzuschneiden.

IV. Die Ausbeute:

Die nach dem vorstehenden Verfahren erhaltene Ausbeute an Rohsäure beträgt durchschnittlich 76 - 78 % mit einem Gehalt von 95 - 96 % an Verseifbarem. Die Ausbeute an Hauptfraktion, auf Paraffineinsatz berechnet, liegt bei 55 - 60 % und ist in gewissen Grenzen abhängig von der eingesetzten Paraffinqualität.

Vorgesehene Änderungen des Verfahrens:

Es ist beabsichtigt, das Verfahren vor allem in folgenden Punkten zu erweitern bzw. zu ergänzen:

Aufbereitung des Oxydates:

Es ist vorgesehen:

- 1.) das Waschen des Oxydates mit Wasser kontinuierlich im Gegenstrom durchzuführen.
- 2.) Die Verseifung kontinuierlich zu gestalten.
- 3.) Die durch die Nachdestillation im Sumpf entfernten Kohlenwasserstoffe getrennt aufzufangen und für sich zu verwerten.
- 4.) Eine kontinuierliche Säurespaltung der in der U.V.-Anlage vom U.V. befreiten Seife vorzunehmen.
- 5.) Die bei dem Oxydationsprozess und bei der Aufbereitung anfallenden Ab- und Waschwässer zu verwerten.
- 6.) Eine Zurückgewinnung des als Katalysator verwendeten Mangans.
- 7.) Zweckmäßiger Verwertung des Kühleröls.
- 8.) Als vorübergehende Lösung des Problems der Beseitigung des unangenehmen Geruches die Abgase zu verbrennen.
- 9.) Gewinnung der in den Abgasen befindlichen Bestandteile durch einen chemischen Prozess.

REEL NO 281-J

End of Item

No 121