

REEL NO 281-J

Start of Item

No

123

123

2733

Einheitsverfahren zur Herstellung synthetischer Fettsäuren
durch Oxydation von Paraffin - Kohlenwasserstoffen.

I. Ausgangsmaterial:

Als Ausgangsmaterial dienen Kohlenwasserstoffe von aliphatischer Struktur, wie a.B. der bei der Benzinsynthese mit oder ohne Druck anfallende Paraffingatsch mit Siedegrenzen von 320 - 450°. Der Gatsch muß aschfrei sei. Vorhandenes Wasser und mechanische Verunreinigungen müssen durch Zentrifugieren entfernt werden.

II. Die Oxydation:

Der in Tanks gespeicherte Gatsch wird von hier aus über ein Meßgefäß durch Vorwärmer, in denen er auf ca. 120 - 130° erhitzt wird, in die Oxydatoren gepumpt. Hier wird die Luft an Boden des Oxydatore eingeblasen und gleichzeitig der Katalysator von oben zu dem heißen Gatsch gegeben.

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

Nach Zusatz des Katalysators wird die Temperatur des Oxydatore auf 104° und die eingeblasene Luftmenge auf 50 m³ pro Stunde und Tonne Gatsch eingestellt. Diese Bedingungen werden während der ganzen Oxydation eingehalten. Die Oxydation wird solange fortgesetzt, bis die Verseifungszahl des Oxydationsproduktes ca. 130 - 150 beträgt. Das Verseifbare im Oxydat beträgt dann, soweit es analytisch bestimmbar ist, 30 - 35%, hierzu kommen 57 - 62 % Unverseifbares.

Die Differenz zu 100 sind vornehmlich wasserlösliche Verbindungen. Da der eingesetzte Gatsch nur zum Teil in Fettsäuren verandelt worden ist, so bezweckt der nun folgende Arbeitsgang die Trennung der gebildeten Fettsäuren vom unveränderten Paraffin und den neutralen Oxydationsprodukten.

Das gesamte Unverseifbare wird nach seiner Abtrennung wieder in die Oxydation als sogenannter Rückgatsch zurückgeführt. Die einzelnen Oxydationschargen werden anfangs solange mit nur Frischgatsch angesotzt, bis sich ein genügender Vorrat an Rückgatsch angesammelt hat. Von da ab wird bei jeder Charge ein Gemisch von Frisch- und Rückgatsch verwendet. Das in dem Gemisch einzuhaltende Verhältnis von Frisch- zu Rückgatsch wird durch den Oxydationsgrad und die bei dem Arbeitsgang eintretenden Verluste bestimmt. Bei den oben angegebenen Endverseifungszahlen besteht das Gemisch aus rd. 1 Teil Frischgatsch und 2 Teilen Rückgatsch.

Das bei der Oxydation in den Abluftkühlern anfallende Kühleröl und Kühlerwasser kommt für einen Wiedereinsatz in die Oxydation nicht in Frage. Die Abluft kann wegen ihres unangenehmen Geruches nicht ohne weiteres ins Freie strömen. Sie wird entweder verbrannt oder desodorisiert.

III. Aufarbeitung des Oxydationsproduktes:

A. Oxydatwäsche:

Nach beendeter Oxydation wird das Oxydationsprodukt, kurz Oxydat genannt, in Wäsche gepumpt und hier mehrmals mit 90 - 100° heißem Zentrifugenwasser aus der U.V.-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.) Sodaversoifung:

Von der zu versoifenden Oxydatmenge wird die Säurezahl bestimmt und die danach berechnete Sodamenge als 30 %ige heiße wässrige Lösung im Verseifer vorgelegt. Zur Sodabereitung wird unter dauerndem Heizen mit indirektem Dampf und kräftigem Rühren das Oxydat vorsichtig hineingepumpt. Die Temperatur soll dabei möglichst nicht unter 95°C sinken. Nach beendetem Oxydatzusatz wird noch unter ständigem Heizen mindestens 30 Minuten weiter gerührt. Die Temperatur steigt dabei auf $100 - 104^{\circ}\text{C}$.

2.) Laugenversoifung:

Nach beendeter Sodaversoifung wird unter weiterem Heizen und Rühren die nach der Estersahl berechnete handelsübliche Natronlauge zugegeben. Vom Laugenzusatz ab wird noch 30 Minuten weiter versoift. Die ca. $104 - 106^{\circ}\text{C}$ heiße Seife soll ein 1,15 mal so großes Volumen einnehmen wie das eingesetzte Oxydat. Dieses Volumen wird nötigenfalls mit heißem Zentrifugenwasser aus der U.V.-Anlage oder Kondenswasser eingestellt.

Das fertige Seifengatschgemisch wird nun der Ruhe überlassen. Bereits nach kurzer Zeit scheidet sich als obere Schicht ungefähr die Hälfte des nicht zu Säuren oxydierten Gatsches als Rückgatsch (U.V.1) ab, der nach Abtrennung von der Seife der Oxydation wieder zugesetzt wird. Die vom Rückgatsch 1 befreite Seife enthält noch ca. 30 % Unversoifbares, Rückgatsch 2 genannt. Sie wird zur Entfernung desselben der Seifenabdestillationsanlage zugeleitet.

C. Abtrennung des Rückgatsch 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 (U.V.2) als sogenannter Autoklavgatsch ab, der mit Hilfe eines Schwimmerventils abgezogen wird.

Die den Autoklav verlassende Seife wird durch ein Regulierventil in ein heisbares Röhrensystem, das in einer Vorlage mündet, entspannt und dabei auf 360°C erhitzt. Während die 360°C heiße flüssige Seife in den Sumpf der Vorlage fällt, verlassen die Gatsch- und Wasserdämpfe durch das Brückenrohr die Vorlage und kommen zunächst in den Wärmeaustauscher. Der hier noch nicht kondensierte Teil gelangt in einen Oberflächenkühler, wo bis auf einen Rest von nicht kondensierbaren Zeretzungs gasen alle Dämpfe niedergeschlagen werden. Das gesamte hier anfallende Unverseifbare (U.V.3) wird zusammen mit dem U.V.2 und U.V.1 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 von Wasser, Seifen und mechanischen Verunreinigungen getrennt wird. Es fließt der Oxydation zu, während das Wasser, wie bereits vorstehend erwähnt, zur Oxydatwäsche oder zum Verdünnen der Seife verwendet wird.

Durch die im 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. 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 Röhrenschnecke für ständiges Offenhalten des Rohres sorgt. Sie fällt am Ende des Rohres in den Vorleimer, wo sie durch ständig zufließendes Frischwasser unter Rühren verleimt wird. Der Wasserauflauf wird so reguliert, daß der ablaufende Seifen-

lein ca. 90°C heiß ist.

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

D. Seifensetzungs

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

E. Paraffinsäuredestillation

Die Rohsäure, die ungefähr 1,5 - 2 % Unverseifbares enthält, wird einer Fraktionierung im Vakuum (2 - 10 mm Hg) unterworfen. Sie wird getrennt in Vorlauf (C_4 - C_9), Hauptfraktion (C_{10} -ca. C_{20}), Nachlauf (über C_{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 Eraffineinsatz berechnet, liegt bei 55 - 60 % und ist in gewissen Grenzen abhängig von der eingesetzten Paraffinqualität.

V. Vorgesehene Änderungen des Verfahrens:

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

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 Skurospaltung der in der U.V.-Anlage von 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.) zweckmäßigere Verwertung des Kühleröls,
- 8.) Gewinnung der in den Abgasen befindlichen Bestandteile,
- 9.) Abschneiden des Rückgutes, um die durch Krackung gebildeten zu niedrigmolekularen Anteile auszuschalten,
- 10.) Abtrennung der niedrigmolekularen Anteile durch Destillation des Oxydates zwecks rationellerer Gewinnung der Vorlauf- und wasserlöslichen Skuron.

Die Apparatur des Einheitsverfahrens.I. Ausgangsmaterial.

Für die Reinigung des in schmiedeeisernen Kesselwagen oder Tanklastzügen ankommenden Gatsches werden normale Trenn- und Schlammzentrifugen verwendet. Schmiedeeisernerne Tanks, welche mit Heizschlangen ausgerüstet und isoliert werden, dienen als Speichereinlage für Gatsch.

II. Oxydation.

Die zur Oxydation notwendige Luft muß staub- und ölfrei sein. Sie wird mit Hilfe von Turbogebbläsen durch im Freien stehende Filter angesaugt und in die Oxydatoren eingeblasen. Zur Messung der Luftmenge sind für jeden Oxydator Meßinstrumente eingebaut. Das Ansetzen des Katalysators wird in mit Dampfheizschlangen ausgerüsteten Rührwerksbehältern vorgenommen. Unter Zwischenschaltung von mit Preßluft betriebenen Druckmeßgefäßen gelangt der Katalysator durch schmiedeeiserne Leitungen in die Oxydatoren.

Für das Füllen der Oxydatoren mit Frisch- bzw. Rückgatsch stehen Kreiselpumpen, Meßgefäße oder Scheibenzähler, die automatisch geschaltet sind, um eine genaue Bestimmung des Mischungsverhältnisses zu ermöglichen, zur Verfügung.

In den den Oxydatoren vorgeschalteten schmiedeeisernen Vorwärzern wird der Gatsch vorgewärmt.

Der Oxydator ist ein aufrecht stehendes, zylinderförmiges Gefäß, dessen Durchmesser zur Höhe sich wie 1 : 4,5 verhält. Der obere, etwa 1/6 der Gesamthöhe betragende Teil, der Brückenraum, besteht aus V2A-Stahl, während der übrige Teil

mit allen seinen Einrichtungen aus Aluminium von 99,5 % Reinheit hergestellt ist. In der Mitte des nach unten gewölbten Bodens befindet sich der Ablauf. Dicht über dem Boden ist der Luftverteiler, ein mit vielen kleinen Löchern versehener linsenförmiger Kasten, in wagerechter Stellung angebracht, durch den die Luft eintritt und den darüber stehenden Gatsch durchperlt. Zwischen Luftverteiler und Oxydator - Boden ist eine Heißechlange angebracht. Etwa in Höhe des mittleren Gefäßdrittels befindet sich eine mehrteilige Kühlschlange. In der Ecke des V2A - Aufsatzes sind die Ein- bzw. Austritte der Gatschfüll-, der Katalysator- und der Abluftleitung. Der Oxydator ist außerdem versehen mit Deckenbeleuchtung, Schauglas, Temperaturmeßstellen, Probekühnen und Mannloch.

Die Abluftleitung aus V2A-Stahl führt zunächst zu einem Oberflächenkühler, der ebenfalls aus V2A-Stahl besteht. An den Oberflächenkühler schließt sich ein mit säurebeständigen Steinen ausgekleideter und mit Steinsaug-Raschigringen gefüllter Tropfenkühler an, hinter dem die Abluft durch eine Leitung aus Chromnickelstahl dem Kesselhaus zur Verbrennung unter dem Vorderrast des Kessels angeführt wird. Das aus dem Oberflächenkühler und aus dem Tropfenkühler anfallende Kondensat gelangt in ausgewerzte Behälter.

Alle Leitungen und Behälter, mit denen diese Flüssigkeiten in Berührung kommen, sind aus Chromnickelstahl oder aus Eisen mit säurebeständigem Material ausgekleidet.

III. Aufarbeitung des Oxydations-Produktes.

A. Oxydatorkocher:

Die Oxydatorkocher wird in einem Gefäß, das mit säurefesten Steinen ausgemauert ist, vorgenommen. Der Behälter ist ausgestattet mit einer Heißechlange für direkte Dampfführung, entweder mit einem mechanischen oder Luft-Rührwerk, Heißwasseranschluss und Brüdenleitung. Der Deckel, an dem Schaugläser und Beleuchtung angebracht sind, besteht aus Eisen mit Chromnickelstahlblechverkleidung. Das in den ablaufenden

Waschwässern noch enthaltene Oxydat wird in ausgemauerten schmiedeeisernen Scheidekästen von den Waschwässern getrennt.

Für eine kontinuierliche Wäsche stehen Waschtürme, welche aus Eisen hergestellt, mit säurefestem, keramischem Material ausgemauert und mit Füllkörpern ausgefüllt sind, zur Verfügung. Die Säurezahl des Waschwassers, welches sich im Umlauf befindet, wird mit Hilfe von Meßinstrumenten, welche eine Zuführung von Frischwasser ermöglichen, dauernd konstant gehalten. Die Leitungen, durch welche das Umlaufwasser sowie das Abwasser geführt werden, sind sämtlich aus Kupfer, während die Rohrleitungen für das gewaschene Oxydat wieder aus Deuro 9 SS hergestellt werden.

B. Verseifung:

Für die Verseifung des gewaschenen Oxydates dienen Rührwerksbehälter, welche ganz in Eisen ausgeführt werden. Sie gleichen in der Konstruktion den unter Abschnitt Oxydatwäsche beschriebenen Gefäßen, nur sind sie mit einem Intensiv-Rührwerk ausgerüstet.

Die für die Verseifung notwendigen Soda- und Natronlaugen werden über Maßgefäße bzw. über Scheibensühler den Rührwerksbehältern zugeführt. Die gleiche Ausführung der Rührwerksbehälter ist auch für eine kontinuierliche Verseifung vorgesehen, wobei man das Oxydat sowie die Natron- und Sodalaugen durch automatisch geschaltete Meßinstrumente genauestens dosiert. Sämtliche Apparate und Rohrleitungen innerhalb der Verseifungsanlage sind ganz aus Eisen.

C. Abdestillationsanlage:

Die Abdestillationsanlage besteht im wesentlichen aus einer Röhrendestillation. Die Seife wird, nachdem sie vorher unter Druck gesetzt worden ist, durch ein Röhrensystem entspannt und dabei mit Hilfe einer Umwälzpumpe auf die gewünschte

Destillationstemperatur gebraucht, die notwendig ist, um das in der Seife vorhandene Wasser und den vorhandenen Rückgatsch II und III in Dampfform zu überführen. Die Seife macht dabei den Weg der Reihe nach durch die nun folgende Apparatur:

Mit Hilfe einer Zentrifugal- oder Kolben-Hochdruckpumpe wird die Seife mit ca. 30 Atmosphären Druck zunächst durch einen Wärmetauscher geleitet, wo die Kondensationswärme der von der Destillation kommenden Wasser- und Gatschbrüden ausgenutzt wird. Dann wird die Seife durch den Vorwärmer geführt, der zusammen mit dem eigentlichen Destillationsröhrensystem in einem Umwülgasfeuerungs-ofen eingebaut ist. Der Vorwärmer wird von den Heißgasen umspült, die das Destillationssystem bereits passiert haben. Er besteht aus hitzebeständigem Stahl, während der Wärmetauscher aus Eisen hergestellt ist. Nach dem Vorwärmer gelangt die Seife in einen Autoklav. Durch ein Schwimmerventil, welches am Autoklav angebracht ist, wird bereits ein Teil des Rückgatsches II unter Druck aus dem Autoklaven abgezogen. Die gesamte Apparatur bis zum Autoklav einschliesslich steht unter demselben Druck von ca. 30 Atmosphären und wird auch als Druckstufe bezeichnet. Kurz hinter dem Autoklav wird die Seife mittels eines Reglers entspannt. In diesem System findet durch Zuführung von Wasserdampf die Abdestillation des Rückgatsches aus der Seife statt. In dem den Destillationssystem nachgeschalteten Abscheider werden Rückgatsch II, Dampf und Trocken-seife getrennt. Dampf und Rückgatsch kondensieren, nachdem sie einen Teil ihrer Wärme in Wärmetauschern an die Rohseife abgegeben haben, in Röhrenkühlern, während die Trocken-seife in ein Rührwerkgefäß abgeführt wird, in welchem die Verleimung der Seife mit Wasser stattfindet. Das Röhrendestillationssystem sowie der Abscheider sind aus hitzebeständigem Chromstahl, während Kühler und Verleimgefäß aus normalen Schmiedeeisen hergestellt sind. Das Röhrensystem ist in einen Ofen eingebaut und wird von einer Umwülgasfeuerung geheizt. Der Abscheider wird

ebenso wie der Vorwärmer von den Hoisgasen umspült. Für eine dauernde Zirkulation der Hoisgase sorgt ein Umwälzgasgebälde.

Das gesamte Kondensat, bestehend aus Wasser und mechanisch abgetrenntem Rückgatsch I aus der Verseifung und dem abdestillierten Rückgatsch II fließt in einen hoisbaren Sammelbehälter aus Eisen und läuft von hier aus zusammen mit Salzwasser einer Zentrifuge zu. Das Salzwasser gelangt aus einem mit Steinen ausgemauerten Rührwerksbehälter durch eine Eisenleitung in den Sammelbehälter. Hinter der Zentrifuge läuft der gereinigte Gatsch einerseits, sowie das abgeschleuderte, schwach seifen- und salzhaltige Wasser andererseits, jedes für sich, einem eisernen Sammelbehälter zu.

Fast am Boden der Vorlage befindet sich ein Verteiler für zugeführten überhitzten Dampf, über dem eine Haube mit Absaugrohr nach außen angebracht ist. Der mit Hilfe dieses Dampfes ausgetriebene Rückgatsch III kondensiert in nachgeschalteten Kühlern und trennt sich von dem Wasser in Scheidakäten. An der untersten Stelle der Vorlage ist das schräg aufwärts führende Auslaufrohr der Seife angebracht, in welchem eine Schmecke eingebaut ist. Die Trockenseife kann nun auf einer Kühlwalze erstarren bzw. in einem Rührwerksgefäß mit Wasser verleimt werden. Die Kühlwalze, ganz aus Eisen hergestellt, muß gasdicht ummantelt sein. Das Verleimgefäß ist mit einem Rührwerk ausgestattet und erhält außerdem Wasser- und Dampfanschluß. Die verleimte Seife wird durch einen Überlauf abgeführt.

Verleimgefäße, Wärmetauscher und Oberflächenkühler sind an einen gemeinsamen Wasserstrahler angeschlossen. Die nicht kondensierbaren Dämpfe bzw. Gase werden der Gasfeuerung zur Verbrennung zugeführt.

D. Seifensetzungs:

Die Zersetzung der Seife wird mit Schwefelsäure in Rührwerksgefäßen vorgenommen, die in der Ausführung den Behältern bei der Oxidationsphase vollständig gleichen. Auch hier sind die Behälter ausgemauert, die schmiedeeisernen Teile mit Kupfer bzw.

Chromnickelstahl bekleidet; sämtliche Leitungen, durch welche die Schwefelsäure, die zum Spalten der Seife dient, geführt wird, sind aus Blei.

Die Waschwässer, die noch schwach mineralisauer sind, werden über ausgemauerte, schmiedeeiserne Scheidebehälter geleitet, um hier von der evtl. mitgerissenen Fettsäure getrennt zu werden. Das Nachwaschen der Fettsäure geschieht auch in einem Waschturm, der dem Zersetzungsgefäß nachgeschaltet ist. Der Waschturm ist, wie bei der Oxydatwäsche, aus Eisen, mit säurefesten Steinen ausge-mauert und mit Raschigringen gefüllt. Auch sind geeignete Meßinstrumente vorgesehen, um die Einhaltung der gewünschten Betriebszahlen zu gewährleisten. Eine kontinuierliche Zersetzungs-anlage, die dem kontinuierlich arbeitenden Waschturm vorgeschaltet ist, wird demnächst aufgestellt.

E. Fettsäure-Destillation (System Lurgi):

Für die fraktionierte Destillation wird eine Vakuum-Apparatur verwendet. Die Anlage arbeitet kontinuierlich. Die Apparatur be-
steht aus dem Vortrockner und 4 Destillierblasen mit den dazugehörigen Kühlern und Vorlagen. Das Vakuum wird mit Hilfe von Dampfstrahlern erzeugt. Während Blase 2 - 4 einen gemeinsamen Dampfstrahler besitzen, hat die Blase 1 einen eigenen. Als Kühlflüssigkeit für die Kühler wird Glycerin verwendet. Die Heizung der Blasen 1 - 3 geschieht mit Hilfe von 3 voneinander getrennten Heizwasseröfen. Blase 4 wird durch einen Diphenyldampfkegel beheizt. Die Destillierblasen sind aus säurefestem und hoch hitzebeständigem Siliziumguß hergestellt, während die Kühler und Vorlagen aus Aluminium bestehen. Zwischen Destillierblasen und Glycerinkühlern sind aus Roststahl angefertigte Kreisstoßabscheider eingebaut. Die Blase 1, in der der Vorlauf abdestilliert wird, ist zur möglichst scharfen Abtrennung desselben mit einer Fraktionskolonne ausgestattet. Die kontinuierliche Arbeitsweise der Anlage wird durch eingebaute Hannerann-Schwimmerventile geregelt.

REEL NO 281-J

End of Item

No

123