

REEL NO 281-J

Start of Item

No 130

Abteilung 51
Dr. Eitel / Lew.
6.7.1937
6 Bz.

Horren Dir. Funck/Obering. Borg
Dr. Grünthal
Dr. Engel
Dr. Lango
Dr. Mannes
Dr. Eitel.

2813

Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten in der Wittener
Modellanlage von Beginn an bis zur Stilllegung am 26.6.37.

Der besseren Uebersicht halber wird im folgenden über die einzelnen Phasen der Fabrikation von Rohfettsäuren aus Paraffin-Gatsch getrennt in chronologischer Reihenfolge berichtet. Ueber den zur Feststellung der Kapazität der Anlage durchgeführten "Leistungsversuch" vom 25. Januar bis 13. Februar 1937 ist bereits am 22. Februar 1937 gesondert berichtet worden.

Entwicklung der Oxydation zum heutigen Stand.

Anfänglich wurde mit sehr niedermolekularen, kaum feste Bestandteile enthaltendem Gatsch gearbeitet, den die M.S.J. schon längere Zeit vorher in verschiedenen Partien von der Gewerkschaft "Victor" in Castrop-Rauxel bezogen hatte. Als Katalysator wurden zunächst 0,2 %, später meist 0,05 % tranfettaures Mangan verwandt. Dieses mit "M" - Katalysator " bezeichnete Produkt war von der M.S.J. durch Fällen von Transeife mit Manganchlorür-Lösungen hergestellt worden. Es bestand aus einer dunklen, unangenehm nach Eisen riechenden Masse von zäh-klebriger Beschaffenheit, die erhebliche Mengen Wasser und feste Verunreinigungen enthielt und in heißem Gatsch nicht völlig löslich war. Die ersten 3 Oxydationsansätze bestanden aus Frischgatsch und mussten nach Anstellen der Luft ziemlich lange geheizt werden bis die Oxydation ansprang, d. h. bis die exotherme Reaktion in Gang kam. Die nachfolgenden, unter Verwendung des inzwischen angefallenen Rückgatsches angesetzten Oxydationen sprangen schon bedeutend schneller an. Die Oxydationsdauer dieser bei 115 - 120° und einem Luftaufwand von 14 + 20 m³/10. Std. durchgeführten Versuche war meist 55 + 65 Stunden. Der Anfall an öligen Kondensat aus der Ab-

luft war bei diesen Oxydationen erklärlicherweise hoch.

Die ziemlich unwirksamen Rührwerke der Oxydatoren wurden bei den Oxydationen nicht in Betrieb genommen. Die ursprünglich vorgesehene Reinigung der die Kühler vorlassenden Abluft durch Entschwern mittels Natronlauge, Trocknung mit Atskali und Entfernung neutraler Geruchsstoffe mit Aktivkohle musste bald aufgegeben werden. Die Natronlauge war sehr bald erschöpft, sodass CO_2 in Atskaliturm unter Bildung von Karbonatkrusten absorbiert wurde. Diese Krusten verhinderten die Trocknung der Abgase, was zur Folge hatte, dass die feucht werdende Aktivkohle die Geruchsstoffe nicht mehr aufnehmen konnte. Der Atskali- und der Kohleturm wurde daher bald abgeschaltet und zunächst nur mit dem Natronlagenturm gearbeitet. Bei der Waschung mit Natronlauge wurden ausserordentlich grosse Mengen davon verbraucht, da die Abluft einen erheblichen CO_2 -Gehalt hatte. Nachdem der Abluftkühler Nr. 1 entsprechend dem Gegenstromprinzip und der Kühler Nr. 2 zum Einspritzkühler umgebaut war, konnte auf die kostspielige Laugentbehandlung der Abluft verzichtet werden.

Oxydationen mit höher siedendem Gutsch wurden vom 22.6. 1936 an betrieben, als eine kleinere Partie dieses Gutsches von der Gewerkschaft "Victor" in Castrop-Rauxel eingetroffen war. Die erste Oxydation damit sprang erst nach sehr langer Zeit an, die nachfolgenden verliefen besser. Das Material soll nach Angaben des Herrn Jmhausen ziemlich verunreinigt und "aus dem ganzen Betrieb zusammengkratzt" gewesen sein. Bei den letzten Oxydationen dieser Reihe wurden die Oxydate sofort nach dem Abstellen der Luft bei etwa 170° einige Stunden mit direktem Dampf geblasen. Herr Jmhausen versprach sich davon eine sofortige Zerstörung der organischen Peroxyde, auf deren Gegenwart er die nachträgliche Bildung von "Oxysäuren" zurückführt, die Abtreibung von Geruchsstoffen und damit eine Geruchsverbesserung der "Paraffinsäure". Der einzige Erfolg dieser Behandlung war eine Verminderung der Oxydat-Ausbeute um 4 % und eine Farbverschlechterung des Oxydats. Auch eine Beschleunigung einiger dieser Oxydationen durch Anwendung etwas grösserer Luftmen-

gen brachte nur eine Verschlechterung der Oxydate mit sich.

Inzwischen war in Düsseldorf aus dem noch vorhandenen Bestand an niedermolekularem Gatsch ein erheblicher Vorlauf abdestilliert worden. Die beabsichtigte Oxydations-Versuchsreihe mit dem dabei erhaltenen Destillationsrückstand konnte nicht mehr fertig durchgeführt werden, da inzwischen grössere Mengen eines hochmolekularen Gatsches aus Ruhland eingegangen waren, dessen Oxydation sofort in Angriff genommen werden sollte.

Da erhebliche Mengen an niedermolekularem Rückgatsch in Vorratsbehälter lagerten, wurden die ersten beiden Oxydationen (Nr. 11 und Nr. 12) unter Verwendung des neuen hochschmelzenden Frischgatsches aus Ruhland mit je etwa $1/3$ dieses Rückgatschs angesetzt. Die folgenden 3 Oxydationen wurden wieder aus mehr Rückgatsch und ausserdem jeweils unter Verwendung von etwas des in Düsseldorf bei 280° abgeschnittenen Gatschs zusammengesetzt. Von Oxydation Nr. 16 an wurde dann möglichst nur unter Verwendung von hochmolekularem Gatsch gearbeitet, und zu diesem Zweck der in den Behältern der Anlage vorhandene Bestand an niedermolekularem Frisch- und Rückgatsch in Wasser abgefüllt. In den folgenden Oxydationen wurde die Luftmenge von 16 auf $22 \text{ m}^3/\text{to. Std.}$ gesteigert, wodurch die Oxydationszeit von 50 auf 38 Std. verringert werden konnte. Die Oxydationen wurden damals mit V.Z. 115 + 120 abgebrochen, und die Ausbeuten betragen meist 100 % und darüber.

Vor Beginn der nun folgenden Oxydationen mit grossen Luftmengen (Schnell oxydation) waren in der Anlage grössere Umbauten vorgenommen worden, u. u. waren die Oxydatoren unten mit Mann-Löchern versehen worden, ausserdem war in den einen Oxydator ein Luftverteilerkasten mit aufgeschraubten Filterkerzen (Fritten) eingebaut worden. Der gleiche Oxydator war oben mit einer Schaumfangplatte mit Raschig-Ringen versehen worden. An dem anderen Oxydator war nur der Luftverteiler gewendet worden, sodass nun die Lochung nach oben stand. Da sich die Schaumfangplatte bewährte, wurde auch dieser Oxydator bald damit ausgerüstet.

Die Versuche zur " Schnellloxydation " waren gekennzeichnet durch Arbeiten bei auf $120 + 125^{\circ}$ erhöhter Temperatur, Anwendung grosser Katalysatormengen und stark gesteigerter Luftmenge. Als Katalysatoren wurden Gemische von einerseits 3 - 4 kg $KMnO_4$ und andererseits 3 bis 10,5 kg ER-Katalysator (tranfettsaures Mangan) in 5 Versuchen, 6 bzw. 9 kg CR-Katalysator (rohfettsaures Kobalt) in 2 Versuchen und 3 kg ER-Katalysator (rohfettsaures Mangan) in einem Versuch auf meist etwa 3 000 kg Ansatz verwandt. Die Luftmenge wurde meist über $70 \text{ m}^3/\text{to. Std.}$, teilweise sogar über $80 \text{ m}^3/\text{to. Std.}$ gesteigert. Allerdings musste die Luft nach einiger Zeit stark gedrosselt werden, da die Oxydationen sonst Übergeschäumt wären, obwohl der Inhalt nur etwa 80 % der normalen Ansatzmengen betrug. Besonders stark schäumten die Oxydationen bei Verwendung von Fritten. Die zwischen 14 und 36 Stunden (mit 80 bzw. $26,5 \text{ m}^3/\text{to. Std.}$) dauernden Oxydationen wurden meistens bis zu Verseifungszahlen zwischen 135 und 140 getrieben. Am schnellsten verliefen die Oxydationen mit dem CR-Katalysator, zwischen den Oxydationen mit und ohne Fritte bestand kein Unterschied. Bei einigen Versuchen hatten die Fritten sich aus den Verschraubungen gelöst, sodass die Luft aus sehr grossen Öffnungen austreten konnte; auf die Beschaffenheit des Oxydats war das jedoch ohne Einfluss. Bei einigen Oxydationen dieser Reihe wurden die Oxydate nach Erreichung von V.Z. 135 + 140 unter kräftigem Kühlen weiter mit Luft behandelt, bis 50° erreicht war. Herr Jnhäuser versprach sich von diesen " Kaltblasen " eine Oxydation der vorhandenen Aldehyde zu Säuren und damit eine Geruchverbesserung der Fettsäure. Ein Erfolg war dieser Procedur natürlich nicht beschieden. Die Ausbeuten an Oxydat waren meist schlecht und fielen teilweise bis auf 86 %. Der Anfall an Kondensatöl war gleichzeitig sehr hoch, und es entstanden Schwierigkeiten, weil es in Gegensatz zu früher leicht erstarrte. Besonders unangenehm war das Auftreten von sehr viel Katalysator-Schlamm.

Da die Oxydate aus den " Schnellloxydationen " bei der Abscheidung des Unverseifbaren durch Verseifung und Extrak-

tion teilweise unüberwindliche Schwierigkeiten machten und weil die Umstellung der Extraktion von Perchloräthylen auf Benzin dringlicher war, wurden die Oxydationen vom 5.11.1936 an wieder mit wenig Luft und weniger Katalysator betrieben. Mit Ausnahme der Oxydation Nr. 29, die noch mit 0,2 % rohfettsaurem Mangan angesetzt war, wurde wieder Mf -Katalysator verwendet und bei 115 + 120 mit 15 + 20 $\text{m}^3/\text{to. Std.}$ Luft oxydiert.

Bei den Oxydationen 36 bis 40 wurde ohne Katalysator gearbeitet, im Ansatz waren nur 5 + 10 % Oxydat enthalten. Die Menge von 7 % Oxydat reichte aus, um die Oxydation ebenso schnell wie mit 0,05 % Mf - Katalysator zu beenden. Die Beschaffenheit der Oxydate war die gleiche wie früher, mit dem Unterschied, dass die Trennungen bei Verseifung und Extraktion infolge des Fehlens von Schwermetallseifen besser gelangen.

Die nachfolgenden Oxydationen wurden wieder bis zur Beendigung des Leistungsversuchs mit meistens 0,05 % Mf -Katalysator durchgeführt. Bei diesen Oxydationen mit hochmolekularem Gatsch wurde nun eine neue Störungsquelle beobachtet, deren Vorhandensein es bewirkt, dass die Oxydation sich verlangsamt und dass plötzlich die Verseifungszahl kaum noch ansteigt. Während bisher immer der Zutritt von Wasser zum Oxydationsgemisch durch Undichtwerden der Kühltrommel bedingt, diese Erscheinung hervorrief, konnte diese Erscheinung nun mehrmals auf zu starkem Alkaligehalt des Ansatzes zurückgeführt werden. Dieser erhöhte Alkaligehalt ist wahrscheinlich zum grossen Teil durch die erhebliche Löslichkeit von Seife im höhermolekularen Rückgatsch bedingt. Aus den Oxydaten derartiger gestörter Oxydationen liess sich das Unverseifbare schlecht abtrennen, der Rückgatsch daraus war besonders stark seifenhaltig. Wenn nun mit diesem Rückgatsch neue Oxydationen angesetzt wurden, so wuchsen diese Schwierigkeiten ausserordentlich stark an. Erst wenn in diesen Fällen der vorhandene Rückgatsch durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure vom Alkali befreit worden war, liessen sich wieder befriedigende Oxydationen durchführen.

Am 22. 2. 1937 begannen dann die Oxydationen mit KMnO_4 als Katalysator und Temperaturen um 100° . Die beiden ersten Ansätze erhielten nur 0,02 % und 0,05 % KMnO_4 als Katalysatormenge. Die Oxydationsdauer bis zur Erreichung von ungefähr V.-Z. 130 war mit 125 bzw. 94 Std. sehr lange. Durch Zusatz von Soda musser der mit 0,02 % KMnO_4 gewählten Katalysatormenge, liess sich in einigen der folgenden Fülle die Oxydationszeit deutlich verkürzen. Dabei wurde aber auch einmal, wahrscheinlich durch Anwendung von zuviel Soda, überhaupt kein Effekt erzielt. Die kleinen KMnO_4 -Mengen wurden vor dem Zusetzen stets in einem kleinen Anteil des Ansatzes angeführt, wobei ein erheblicher Teil davon sich sofort nach dem Umrühren wieder absetzte.

Da die aus diesen Oxydationen anfallenden Fettsäuren nicht wesentlich besser waren, als die bisher erzeugten, wurden die folgenden Oxydationen mit erheblich mehr KMnO_4 angesetzt. Zunächst kamen 0,2 % zur Anwendung und das KMnO_4 wurde in der 6 + 11 fachen Menge oxydat angeführt. Dieses "Auflösen" des Permanganats war sehr unangenehm, weil das Gemisch sehr stark und langdauernd unter Schäumen und Rauchentwicklung reagierte. Die Oxydationen verliefen trotz Anwendung von Luftmengen zwischen 16 und 23 $\text{m}^3/\text{to. Std.}$ bis auf eine ziemlich langsame. Wahrscheinlich war die Menge des Gesamtalkali (auf Na_2O berechnet 0,1 % und darüber) zu hoch. Die aus den bei diesen Versuchen anfallenden Oxydaten gewonnenen Fettsäuren waren recht hochwertig. Auch die bei den nun folgenden Versuchen mit 0,1 % KMnO_4 erhaltenen Oxydate lieferten die gleiche hochwertige Rohfettsäure. Bei diesen Versuchen konnte immer mehr erkannt werden, dass bei Oxydationen im Grossen der Alkaligehalt des Ansatzes unter Einrechnung des von KMnO_4 stammenden Anteils auf Na_2O berechnet 0,05 bis höchstens 0,07 % nicht überschreiten darf.

In einigen anschliessenden Versuchen wurde bestätigt, dass es bei dieser Art der Oxydation nicht auf die Art des Mangan-Katalysators, sondern nur auf seinen Verteilungsstand im Ansatz ankommt. Eine mit einer leicht löslichen Manganseife und 0,05 % Na_2O angesetzte Oxydation benötigte bei gleich geringer, auf Gewichts- und Zeiteinheit bezogener, Luftmenge eine wesentlich kürzere Oxydationsdauer als eine

gleich viel Mangan und Alkali enthaltende, mit KMnO_4 angesetzte Oxydation. Eine Oxydation mit der doppelten Menge an Manganseife und Alkali ging nicht zu Ende, wahrscheinlich weil dadurch zu viel Alkali vorhanden war. Ein grosser Vorteil stellte sich beim Arbeiten mit Manganseife anstelle von KMnO_4 heraus, nämlich die sehr geringe Schlamm-Bildung. Bei einer schliesslich nach einem Vorschlag der J.G. mit einer wässrigen Lösung von KMnO_4 angesetzten Oxydation fiel zwar noch ziemlich viel Schlamm an, aber der Schlamm war, im Gegensatz zu dem bei der bisherigen Anwendungsform des KMnO_4 auftretenden zähen und festhaftenden Ablagerungen locker und leicht weg zu spülen. Worauf die schlechte Ausbeute bei dieser Oxydation und die Schwierigkeiten beim Verarbeiten des Oxydats zurückzuführen sind, lässt sich nicht sagen. Vermutlich handelt es sich um zufällige Brackeinungen.

Entwicklung der Verseifung des Oxydats zum heutigen Stand.

Das anfallende Oxydat wurde von Anfang bis Ende der Versuche mit wässriger Sodalösung und Natronlauge verseift. Die Sodamenge wurde auf Grund der zuvor bestimmten Säurezahl berechnet und meistens in gesättigter heisser Lösung angewandt. Bei den ersten 6 Verseifungen wurde das Oxydat vorgelegt und dann die Sodalösung eingerührt. Da aber das Oxydat durch Ablösung des Rostes aus dem Verseifer erhebliche Eisenmengen aufnahm, wurde später immer die Sodalösung vorgelegt und das Oxydat nach und nach eingetragen. Nach völliger Zugabe von Oxydat und Sodalösung, wurde durchweg eine Stunde unter indirekter Beheizung gerührt, um die Umsetzung zu vervollständigen. In letzter Zeit wurde zum Schluss öfters noch etwas Luft von unten durch die Charge geblasen, um abgesetzte Soda aufzuwirbeln und um CO_2 auszutreiben.

Die Natronlauge wurde auf Grund der Esterzahl berechnet, und ausglich einen in verschiedenen Stadien der Versuchsarbeiten variierten Ueberschuss ziemlich schnell eingerührt. Dabei trat stets eine Wärmetönung und fast immer eine Dunkelärbung der Charge auf. Der ursprünglich angewandte Ueberschuss betrug $10 + 20\%$ und konnte schliesslich auf

5 + 10 % beschränkt werden. Wenn versehentlich zu wenig Lauge zur Verseifung zugeben wurde, konnten dabei meist Störungen im Absetzen des Unverseifbaren beobachtet werden. Ein Zuviel an Lauge bewirkt in einigen Fällen die Bildung einer Unterlauge. Diese Unterlaugen bewirkten leicht Störungen bei den nachfolgenden Extraktionen.

Nach Zugabe der Natronlauge wurde anfänglich so lange gerührt, bis nach Verdampfung von viel Wasser die Temperatur auf $106 + 100^{\circ}$ gestiegen war. Sehr bald wurde aber nur noch eine Stunde nach dem Laugezusatz in der Siedehitze gerührt. Diese Arbeitsweise wurde bis zuletzt beibehalten. Um die Abscheidung des nicht in der Seife gelösten Anteils des Unverseifbaren zu ermöglichen, mussten empirisch jeweils die Konzentrationen ermittelt werden, bei denen diese Abscheidung am besten gelang. Bei den anfänglich verarbeiteten niedermolekularen Gattungsarten wurde nach der Verseifung teilweise sehr stark mit Wasser verdünnt. Solange noch mit Perchloräthylen gearbeitet wurde, ließen sich die Seifen in diesen Verdünnungen anstandslos extrahieren. Nach der fast gleichzeitigen Umstellung auf hochmolekularen Gattungsarten und auf Benzolextraktion wurde zunächst weniger stark verdünnt. Nachdem die in Gefolge der "Schnelloxydation" bei Verseifungen und Extraktionen aufgetretenen schweren Störungen zu einer Umkehr zur alten, schonenderen Oxydationsform geführt hatte, musste eine der Benzolextraktion angepasste Konzentration der Verseifung gefunden werden. Als besonders geeignet für die spätere Extraktion mit Benzol erwies sich eine Konzentration, bei der die abgesetzte Seife neben gelöstem Unverseifbarem noch etwa 15 bis 18 % Wasser enthält. Bei dieser Konzentration setzt sich ziemlich viel Rückgattsch in kurzer Zeit ab. Die Einhaltung dieser Konzentration hat sich auch nach Verbesserung der Seifeneigenschaften, als Folge der "Tiefemperatur-Oxydation" mit vorwiegend MnO_2 als Katalysator, bewährt, soweit es die Abtrennung von nicht gelöst bleibenden Rückgattsch betrifft.

Die von Zeit zu Zeit stärker auftretenden Zwischenschichten zwischen Seife und Rückgattsch, die vor allen bei der Extraktion sehr stören, wurden meist auf Anwesenheit von Katalysatorschlamm zurückgeführt. Dass diese Zwischenschichten besonders übel zur Zeit der "Schnelloxydation" auftraten,

sprach für diese Annahme. Da bei der Verseifung der " Tief-
temperatur-Oxydate " wohl infolge der Anwesenheit von
viel Mangenverbindungen wieder stärkere Zwischenschichten
auftraten, wurden von P. 4. 1937 an nur noch Oxydate
verseift, die vorher mit verd. Schwefelsäure ausgewaschen
worden waren. Trotz starker Erniedrigung der Ver-seifungs-
zahlen durch das Waschen um 15 + 20 Einheiten, wurde das
alte Auffüllvolumen beibehalten, was sich wenigstens in
Beziehung auf die Abscheidung bei der Verseifung selbst
sehr bewährte. Das Auswaschen des Oxydate hat zweifellos
das Auftreten von Zwischenschichten stark verringert. Ob
die noch auftretenden Zwischenschichten auf beim Auswaschen
nicht erfassten Mangan zurückzuführen sind, oder ob andere
Ursachen vorliegen, konnte nicht entschieden werden. Nicht
zu übersehen ist der Umstand, dass bei der jetzt ausgear-
beiteten und von der Grossanlage auch befolgten Arbeits-
weise etwa die Hälfte des Wassers wieder abgedampft werden
muss, das in Form von Natronlauge und Sodablösung in den
Ansatz gelangte.

Entwicklung der Extraktion zum jetzigen Stand.

In der Extraktion wurde zuerst als Lösungsmittel
Perchlorkäthlen benutzt. Den ersten Extraktionen waren An-
gaben aus dem Labor der I.J.J. zu Grunde gelegt, die sich
in der Praxis meist nicht bewährten. So war anfänglich ver-
langt worden, dass mindestens 100° heisse Perchlorkäthlen
auf die siedende Seife zu pumpen. Die Folge war natürlich,
dass bis zur Erreichung der Mischsiedetemperatur von 85 +
90° erhebliche Mengen Wasser und Lösungsmittel aus den
damals noch ohne Rückflusskühler betriebenen Extraktoren
abknapften. Eine weitere Forderung war, die GesamtLösungs-
mittelmenge für 3 Aufgüsse in Verhältnis von 43 + 28,5 :
28,5 aufzuteilen und den ersten Aufguss mit der grössten
Menge durchzuführen. Die Erfüllung dieser Forderung erschwer-
te die Verwendung der schwächer angereicherten Miszellen
2 und 3 zum 1. und 2. Aufguss der folgenden Extraktion. Spü-
ter wurden die einzelnen Aufgüsse mit bestem Erfolg mit
gleichgrossen Lösungsmittelmengen durchgeführt. Etwa gleich
seitig wurde damit begonnen, mit der gleichen Gesamtmenge

an Lösungsmittel in 4 gleichmässig grossen Aufgüssen zu extrahieren. Von da war es nur noch ein Schritt, nur die erste Miscelle abzulassen und dabei zu messen, die folgenden aber nach dem Absetzen sofort auf die nächste Seife zu pumpen. Die Gesamtmenge an Lösungsmittel verteilt auf die einzelnen Aufgüsse war ursprünglich 350 %, schliesslich 400% der in die entsprechende Verseifung eingesetzten Oxydatmenge, d. h. bei Verwendung der Miscellen 2, 3 und 4 für die ersten, zweiten und dritten Aufgüsse der folgenden Extraktionen kamen zuletzt 100 % der eingesetzten Oxydatmenge an frischem Perchloräthylen für den vierten Aufguss in Anwendung. Bei den Extraktionen kam es in einigen Fällen zu Emulsionen, die meistens durch Zugabe von Natronlauge oder Alkohol getrennt werden konnte. Bei 2 Extraktionen traten unzerstörbare Emulsionen auf, nach Abdampfung des Perchloräthylens wurden die Seifen als Fehlschlagen aus der Weiterverarbeitung genommen. Die Extraktionsergebnisse waren mit Perchloräthylen ziemlich befriedigend, das Unverseifbare konnte meistens auf 4 + 5 % in der resultierenden Fettsäure gesenkt werden.

Benzin - Extraktion.

Vor Aufnahme der Benzineextraktion waren die Extraktöre mit intensiver wirkenden Rührwerken und mit Rückflusskühlern ausgestattet worden. Als Extraktionsmittel diente zuerst ein niedrigsiedendes Benzin (80 + 110°).

Die ersten Extraktionsversuche fielen in die Zeit der " Schnellloxydate " und waren durch die schwankende und von früher abweichende Oxydatbeschaffenheit stark behindert. Hauptmögliche Störungsmomente waren der hohe Gehalt an Katalysatorschlamm und der Mangel an niedermolekularen Fettsäuren, die durch die übergrossen Luftmengen ins Kondensat getrieben worden waren. Extrahiert wurde ursprünglich mit der 2,2-fachen Gesamtmenge an Lösungsmittel, auf Oxydat bezogen, in 5 gleichen Aufgüssen. Bis zum Ende der " Schnellloxydationsperiode " wurde die Gesamtbenzinenmenge auf das 3-fache von eingesetzten Oxydat erhöht und auf 4 gleiche Aufgüsse verteilt. Die Extraktionsergebnisse waren sehr schlecht, das Unverseifbare konnte meistens nur auf 10 + 17 % gedrückt werden.

Die nun folgende Versuchsreihe diente dazu, die zur Verseifung und Extraktion möglichst gleichmäßig geeignete Konzentration der abgesetzten Seife zu ermitteln. Es blieb daher zunächst bei der Verwendung der 3-fachen Gesamtmenge an Lösungsmittel, bezogen auf eingesetztes Oxydat, verteilt auf 4 gleiche Aufgüsse, wovon aber nur der vierte mit Frischbenzin, die anderen mit entsprechenden Miscellen angesetzt wurden. Die Seifen wurden dabei jeweils bei $75 + 60^{\circ}$ (Miscelsiedepunkt) auf das Lösungsmittel gepumpt, was etwa $8 + 15$ Minuten dauerte. Die Nachrührdauer wurde zwischen 10 und 60 Minuten variiert, wobei 30 Minuten als ausreichend erkannt wurden. Schließlich wurde gefunden, dass eine konzentrierte abgesetzte Seife mit etwa $15 + 18\%$ Wassergehalt am geeignetsten für die Extraktion ist. Da die Miscellen klarer und schneller absetzten, konnte auch mehr Unverseifbares entfernt werden. Bei der hohen Konzentration der Seife traten öfters Verstopfungen der von der Perchloräthylen-Extraktion her beibehaltenen Brausen in den Extraktoren auf, diese wurden daher entfernt.

Weil der Gehalt der resultierenden Fettsäure an Unverseifbarem nach Erreichung der günstigsten Seifenkonzentration noch zu hoch war, wurde die Benzinnmenge noch einmal gesteigert. Die Gesamtmenge an Lösungsmittel erreichte das 3,5-fache der eingesetzten Oxydatmenge, ebenfalls auf 4 gleiche Aufgüsse verteilt. Frisches Benzin wurde nur beim vierten Aufguss gebraucht, und zwar zufällig etwa das gleiche Gewicht wie das der zur Extraktion kommenden Rohseife. Durch die Erhöhung der Benzinnmenge wurde der Gehalt an Unverseifbarem in der resultierenden Fettsäure nur noch wenig verlessert. Das Unverseifbare konnte meistens nicht tiefer als auf $6 - 7\%$ gesenkt werden.

Als es durch "Tiefenperatur-Oxydation" mit genügenden Katalysatorzugaben gelang, hochwertigere Seifen zu erzeugen, stiegen die Schwierigkeiten bei der Extraktion sehr stark. Das Auftreten von Zwischenschichten konnte durch Verseifung gewaschener Oxydate ziemlich verhindert werden. Trotz dem traten noch öfters schlechte Trennungen auf. Es musste dazu übergangen werden, die Seifen vor der Extraktion mit etwa $4 + 7\%$ Wasser zu verdünnen. Diese Verdünnung konnte

nicht schon beim Verseifen eingehalten worden, da sonst dort die Trennungen gestört wurden. Durch diese Verdünnung ließen jedoch nicht völlig befriedigende Extraktionen erreichen, besonders beim 4. Aufguss machte die Trennung oft Schwierigkeiten. Das Ergebnis der Extraktion war infolge der verbesserten kolloiden Eigenschaften der Rohseifen natürlich verschlechtert. Das Unverseifbare in den resultierenden Fettsäuren schwankte meist zwischen 9 u. 12 %.

Nach Angaben des Laboratoriums der H.S.J. sollten die Ergebnisse der Extraktion erheblich durch Anwendung eines höher siedenden Benzins verbessert werden. Diese Angaben wurden in der Modellanlage nachgeprüft und konnten nicht bestätigt werden. Die Extraktionen konnten bei etwas höherer Temperatur durchgeführt werden, da der Siedepunkt der Mischung Benzol-Wasser um $8 + 10^{\circ}$ höher liegt. Emulsionen und schlechte Trennungen traten aber ebenfalls öfters ein. Der Gehalt an Unverseifbarem an den damit erzeugten Fettsäuren war meist ebenso schlecht. Worauf es zurückzuführen ist, dass in seltenen Fällen $7 + 8$ % Unverseifbares erreicht werden konnte, ließ sich nicht feststellen.

Der Lösungsmittelverlust ließ sich in allen Fällen auf etwa 3,5 % vom durchgesetzten Reins Lösungsmittel herabsetzen, wobei unter Reins Lösungsmittel auch das wiedergewonnene verstanden ist. Auf die erzeugte Fettsäure bezogen, beträgt der Verlust etwa 10 %. Der auf die Fettsäure bezogene Verlust würde noch mehr ansteigen, wenn man versuchen wollte, durch Mehraufwand an Lösungsmittel das Unverseifbare noch mehr zu drücken. Nach den Erfahrungen in der Modellanlage wäre der Erfolg dieses Arbeitens mit einem Mehr an Lösungsmittel ausserdem nur gering.

Abdampfen des Perchloräthylens aus der Seife.

Das Abdampfen des Perchloräthylens aus der Seife musste meistens des starken Schäumens wegen in kleinen Partien vorgenommen werden. Das Schäumen war in der Zeit der Verarbeitung von niedermolekularem Gatsch noch in erträglichen Grenzen. Nachdem aber hochmolekularer Gatsch zur Oxydation kam, wurden durch das starke Schäumen die Destillationszeiten so unerträglich lang, dass die Abdampfung des

Lösungsmittels aus der Seife aufgegeben werden musste.

Abscheidung der Fettsäure aus den abgedampften Seifen.

Die Zersetzung der abgedampften Seifen wurde im verbleiten Rührwerkbehälter durch Zugabe von etwa 77 %iger Schwefelsäure (60° B_é) in kleinem Ueberschuss bei 50 + 100° bewirkt. Die Zersetzung war meist in 5 + 10 Minuten durchgeführt. Die freigemachte Fettsäure setzte sich ziemlich schnell auf dem Sturwasser ab. Beim Auswaschen der Mineralsäure musste den Waschwässern stets Glaubersalz zugefügt werden, da sonst Emulsionen auftraten. Der Bleibehälter des Behälters wurde ziemlich stark angegriffen, vermutlich wirkten dabei die niederen Säuren besonders schädlich. Die neutral gewaschenen Fettsäuren waren meist sehr wasserhaltig.

Zersetzung Lösungsmittelhaltiger Seifen.

Diese Form der Zersetzung wurde gewählt, nachdem in der Anlage ein V-A-Verdampfer aufgestellt worden war, in dem das Lösungsmittel aus der Lösungsmittelhaltigen Fettsäure abgedampft werden konnte. Diese Zersetzungen wurden zunächst ebenfalls im verbleiten Rührwerk durchgeführt. Da aber bald die Verbleiung der Wandungen und des Rührers sehr stark durch Korrosion beschädigt war, wurde der Kessel Ende 1936 mit einer säurefesten Ausmauerung versehen und gleichzeitig an Stelle des bisherigen Strombrecher-Rührers mit einem homogen verbleiten MAN-Mischer versehen. Auch diese sehr hochwertige Verbleiung wurde bald bis auf das tragende Eisen zerfressen. Die dabei abfallenden Bleifetzen setzten sich sehr oft in die anschließenden Absperrorgane und verhinderten deren völlige Schliessung.

Die Zersetzung durch Zusatz eines schliesslich auf 3 % verringerten Ueberschusses von etwa 77 %iger Schwefelsäure (60° B_é) mussten bei den Temperaturen ausgeführt werden, mit denen die extrahierten Seifen anfielen. Durch die Reaktionswärme war daher der Mischsiedepunkt Wasser-Lösungsmittel bald erreicht, sodass die Zugabe der Schwefelsäure entsprechend vorsichtig erfolgen musste, um ein Ueber-

Kochen des Zersetzers zu vermeiden. Die Lösungsmittel enthaltende Fettsäure setzte sich stets schnell und gut ab. Besonders nachden die Seifenkonzentration sehr hoch gewählt worden war, fiel der grösste Teil des gebildeten Natriumsulfats in fester, kristallwasserfreier Form an. Dieses nicht gelöste Natriumsulfat liess sich beim Ablassen des Säurewassers infolge der schlanken Form des kegelförmigen Kesselunterteils ziemlich quantitativ austragen. Nach der Ausmauerung verblieben leicht grössere Mengen im Behälter, gehalten wahrscheinlich durch die Rauheit der Wandungen. Die Auswaschung der Mineralsäure konnte mit heissem Wasser ohne Glaubersalzzusatz erfolgen, wobei 2 + 3 Waschungen fast immer genügten. Die Temperatur des Waschwassers wurde dabei etwas unter den Mischsiedepunkt Wasser-Lösungsmittel gehalten.

Beim Ablassen der wässrigen Schichten liess sich das Mitablaufen der Lösungsmittelhaltigen Fettsäure nicht völlig vermeiden. Das Fehlen eines Scheidegefässes und getrennter Sammelbehälter für dadurch abgeschiedene Säurewässer und Lösungsmittel-Fettsäure störte daher sehr.

Nur eine Perchloräthylen enthaltende Seife wurde in der beschriebenen Art versetzt. Störend wirkte dabei, dass nahe bei 1 liegende spezifische Gewicht der Perchloräthylen - Fettsäure. Die übrigen an benzinhaltiger Seife durchgeführten Zersetzungen verliefen bei richtiger Arbeitsweise einfach und ohne Störung.

Abdampfung des Lösungsmittels aus den Miscellen.

Die Abdampfung des Perchloräthylens und des niedrigsiedenden Benzins aus den Miscellen war in dem vorhandenen liegenden Verdampfer einfach und schnell durchzuführen. Die Hauptmenge des Lösungsmittels liess sich mittels der indirekt wirkenden Heizschlange abtreiben, ein kleiner Teil wurde dann durch direkten Dampf übergetrieben. Lästiges Schäumen trat nur auf, wenn durch unsauberes Abtrennen der Miscellen zuviel Seife in die Destillation geschleppt worden war. Das höhersiedende Benzin bereitete bei der Abdampfung aus den Miscellen ziemliche Schwierigkeiten. Diese sind nicht nur auf den höheren Siedepunkt zurückzuführen,

sondern beruhten wahrscheinlich auf einer erhöhten Löslichkeit von Seife in den Miscellen. Bei der Destillation trat starkes Schäumen auf und nach Abdampfen von wenig Benzol wurde der Rückstand durch die Seife so schleimig, dass das Benzol nur langsam abgegeben wurde. Grosse Anteile des Benzols liessen sich nur mit viel Treibdampf entfernen. Das abdestillierte Benzol nahm wahrscheinlich noch mehr niedrigsiedende Anteile aus dem Rückgatsch auf, als es schon bei Perchloräthylol und niedrigsiedendem Benzol der Fall war.

Abdampfung der Lösungsmittelhaltigen Fettsäuren.

Diese Abdampfung verlief in dem einen Versuch, in dem Perchloräthylol-Fettsäure verdampft wurde, und in den Destillationen mit niedrigsiedendem Benzol fast ohne Störungen und sehr schnell. Störungen durch stärkeres Schäumen traten nur ein, wenn sich unter der Benzol-Fettsäure Wasser, aus der direkten Schlange kommend, angesammelt hatte. Bei der Destillation gingen besonders gegen Ende ziemlich viel flüchtige Säuren über, die teilweise im Benzolkondensat, teilweise im niedergeschlagenen Wasser gelöst waren. Dadurch wurden natürlich die davon gespülten Eisenapparaturen ziemlich angegriffen.

Die Abdampfung von hochsiedendem Benzol wurde besonders im Anfang jeder Destillation durch starkes Schäumen gestört. Die Destillationsgeschwindigkeit war gering und der Aufwand an Treibdampf sehr hoch. Flüchtige Säuren wurden natürlich in verstärkter Masse mitgerissen.

Schlussfolgerungen :

Aus den Erfahrungen, die bei den Arbeiten in der Modellanlage gesammelt wurden, lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen :

Oxidation :

Als Rohstoff muss möglichst ein ab 320° siedender Gatsch Verwendung finden. Das beste Endprodukt liefert die Oxidation bei Temperaturen um 100° bei Gegenwart von

genügenden Mengen in Gutsch gelösten Manganverbindungen. Als geeignetste Manganverbindung hat sich rohfettsaures Mangan erwiesen, dessen Herstellung in irgendeiner Form auf wirtschaftliche Weise daher angestrebt werden sollte. Der Gesamtalkaligehalt in Oxydationsansatz auf Na_2O umgerechnet, darf 0,05 % nicht überschreiten.

Verseifung :

Zur Verseifung sollten nur Oxydate bekommen, die durch Waschung mit verdünnter Schwefelsäure von der Hauptmenge des Katalysatormetalls befreit worden sind. Um die Absetzung eines grossen Teils des Unverseifbaren zu gewährleisten, muss die durch die Versuche ermittelte Seifenkonzentration eingehalten werden. Zur Trennung der unvermeidbaren Zwischenschichten kann vielleicht eine Röhrenzentrifuge herangezogen werden.

Extraktion :

Die diskontinuierliche Extraktion in der durchprobierten Form ist unbefriedigend, das gilt auch für die Verwendung hochsiedenden Benzins. Es besteht wenig Aussicht, das Unverseifbare ohne grosse absolute Benzolverluste und ohne grosse Kosten für seine Verdampfung in erträgliche Grenzen zu drücken.

Man wird daher alles daransetzen müssen, das Unverseifbare mit geeigneteren Methoden zu entfernen, z. B. durch kontinuierliche Druckextraktion oder wohl am besten durch Abdestillation aus der Seife.

Seifenzersehung :

Die Zersetzung sowohl der Lösungsmittel enthaltenden Seifen als auch der davor abgedampften, in der oben beschriebenen Form mittels Einrühren von 77 %iger Schwefelsäure (60°E_6), hat sich gut bewährt. Der Säureschutz der Gefässwandungen und der Rührer darf nicht durch Bleibelag erfolgen. Wenn die Gewinnung des abgeschiedenen wasserfreien Natriumsulfats beabsichtigt ist, muss das kegelförmige Unterteil des Zusatzers möglichst schlank gehalten werden, und im Falle der Ausmauerung,

sollten dort möglichst glasierte Steine Verwendung finden.

Wiedergewinnung des Lösungsmittels.

Die Abdampfung von niedrigsiedendem Benzol aus der Miscella und aus der Benzol-Petroleum verläuft diskontinuierlich so glatt, dass auch bei kontinuierlicher Destillation in einer Kolonne keine Schwierigkeiten zu erwarten sind.

Die Abdampfung hochsiedenden Benzins dagegen verläuft diskontinuierlich so schwierig, dass die kontinuierliche Kolonnen-Destillation nicht empfohlen werden kann.

Die Abdampfung von Lösungsmitteln aus wässriger Seife kann jedenfalls nicht in einem einfachen liegenden Verdampfer vorgenommen werden. Ob sie sich in einem Spezialverdampfer durchführen lässt, erscheint zweifelhaft.

H. J. J.

REEL NO 281-J

End of Item

No

130