

TITLE PAGE

- 5 Untersuchung eines Weichparaffins der
Werschen Weissenfelser Braunkohlen A.G. auf
Eignung zur Fettsäureherstellung.

Testing of a soft paraffine of the
Werschen-Weissenfelzer Braunkohlen A.G.
for its suitability for fatty acid
production

Frame Nos. 766 - 773

(5)

763

Untersuchung eines Weichparaffins der Werschen-Weissen-
felser Braunkohlen A.G. auf Eignung zur Fettsäureherstellung.

Die Firma Werschen-Weissenfelter Braunkohlen A.G. (Fabrik Köpsen) übersandte uns im Auftrag des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau eine Probe ihres Weichparaffins vom Schmelzpunkt $42/44^{\circ}$. Das Paraffin sollte auf seine Eignung zur Fettsäureherstellung nach dem Verfahren der Paraffin-oxydation geprüft werden.

Die Bestimmung einiger analytischer Daten und eine Probeoxydation dieses Paraffins ergaben, dass es in der Kettenlänge den zu stellenden Anforderungen entspricht, dass es aber noch kleine Mengen von Verunreinigungen enthält, die eine gewisse Beeinträchtigung der Qualität und eine Minderung der Ausbeute erwarten lassen.

Verunreinigungen der Paraffine, die z.B. als Phenole, Schwefelverbindungen, nichtparaffinische KW teils den Oxydationsverlauf stören, teils zur Bildung unerwünschter Stoffe (z.B. Naphthensäuren) führen, werden zweckmässig vor der Oxydation aus dem Paraffin entfernt. Der hierbei einzuschlagende Weg richtet sich nach Art und Menge der Verunreinigungen. Liegen grössere Mengen nichtparaffinischer Stoffe vor, so empfiehlt sich fast immer eine Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln, bei Anwesenheit kleiner Mengen ist oft eine raffinierende Behandlung mit Chemikalien oder eine sog. Voroxydation vorzuziehen. Die Entfernung der Begleitstoffe vor der Oxydation empfiehlt sich, weil, wie schon gesagt, diese den Oxydationsverlauf stören, sich bei der Weiterverarbeitung der Oxydationsprodukte unangenehm bemerkbar machen und zu Ausbeuteminderungen Anlass geben. Die Entfernung vor der Oxydation ist aber auch deshalb angebracht, weil die Entfernung dieser Stoffe bzw. deren Oxydationsprodukte aus den Säuren oder Seifen nicht oder nur schwierig zu erreichen ist.

Zur Reinigung des Werschen-Weissenfelder Paraffins wurden vergleichender Weise folgende Raffinationsmethoden angewandt: Schwefelsäure-, Aluminiumchlorid- und Tonsil-, Lösungsmittelbehandlung, "Voroxydation". Es zeigte sich hierbei, dass die Schwefelsäure- und die Aluminiumchloridbehandlung bei diesem Paraffin nicht so wirksam war, wie die Lösungsmittelbehandlung und die Voroxydation. Die Lösungsmittelbehandlung liefert in einer Ausbeute von ca. 90% ein für die Oxydation sehr gut brauchbares Paraffin. Sie ist besonders dann zu empfehlen, wenn der hierbei anfallende, für die Oxydation nicht in Frage kommende Extrakt anderweitigen Verwendungszwecken zugeführt werden kann. Die Voroxydation liefert bei der eigentlichen "Voroxydation" (dh. der Oxydation des Rohparaffins bis zur S.Z. von ca. 20) keine ganz einwandfreien Fettsäuren, bei der nachfolgenden "Hauptoxydation" (dh. der Oxydation des bei der Voroxydation erhaltenen Unverseifbaren bis zur S.Z. von ca. 80) gute Produkte. Auf 1 Teil bei der "Voroxydation" erhaltenen Fettsäuren entfallen hierbei mindestens 7 Teile bei der Hauptoxydation erhaltene Fettsäuren, die "Voroxydation" wird sich deshalb dann empfehlen, wenn eine weniger gute Qualität eines kleinen Teiles der Fettsäuren in Kauf genommen werden kann.

Über die einzelnen Untersuchungsergebnisse wird in folgendem berichtet:

I. Analytische Daten.

Von dem Paraffin wurden folgende analytische Daten bestimmt:

E.P.	:	43,6°
Dichte _{70°}	:	0,766
Gehalt an C	:	85,21
Gehalt an H	:	14,49
Gehalt an S	:	0,023

Die Destillation des Paraffins unter vermindertem Druck (15 mm) ergab:

Dest. Temp.	Gew. %	Dichte _{70°}	E.P.
167-210°	10,1	0,754	31,2°
210-218°	10,0	0,755	34,8°
219-223°	10,1	0,757	38,0°
224-235°	10,0	0,759	40,2°
235-240°	10,1	0,762	43,2°
241-250°	10,1	0,764	46,2°
251-255°	10,3	0,767	48,1°
256-265°	10,0	0,770	50,3°
266-282°	10,6	0,773	54,6°
Rückstand	8,6	0,782	58,4°
	99,9		

Die Dichten der einzelnen Fraktionen liegen nur wenig höher, als bei reinen Paraffinen gleichen Schmelzpunktes. Das Paraffin enthält also wesentlich weniger Nichtparaffinische Bestandteile als z.B. die vor einiger Zeit untersuchten Paraffingatsche der deutschen Petroleum A.G. und der Firma Wintershall. Bemerkenswert ist ferner, dass das Paraffin innerhalb verhältnismässig enger Grenzen siedet und der Schmelzpunkt der niedrigst siedenden Fraktion bei 31°, der der höchst siedenden Fraktion bei 58° liegt.

Der Schmelzpunkt der für die Paraffinoxydation verwendeten Paraffine soll nicht unter 30° und nicht über 60° liegen, da erstere infolge ihrer zu geringen Molekulargrösse zuviel niedermolekulare Fettsäuren, letztere infolge ihrer zu hohen Molekulargrösse zu viel hochmolekulare Fettsäuren liefern. Das vorliegende Paraffin ist also seiner Molekulargrösse nach zur Fettsäureherstellung recht geeignet.

II. Oxydation des nicht raffinierten Paraffins.

Die Probeoxydation¹⁾ des nicht raffinierten Paraffins bis zur S.Z. 75 ergab folgende Werte:

Oxyd.Zeit: 23^h, CO Zahl 50,¹⁾ Farbwert 200¹⁾.

Zum Vergleich seien die Werte angeführt, die die Probeoxydation eines Riebeck-Paraffins von E.P. 52^o ergibt:

Oxyd.Zeit: 13^h, CO Zahl 13, Farbwert 40.

Es ergibt sich aus der Probeoxydation eindeutig, dass das Paraffin Produkte enthält, die die Oxydation in ungünstigem Sinn beeinflussen; denn CO Zahl und Farbwert des Oxydationsproduktes liegen deutlich zu hoch, sodass bei der Aufarbeitung des Oxydationsproduktes eine Verschlechterung der Qualität der Rohfettsäuren und eine Verringerung der Ausbeute an destillierten Fettsäuren gegenüber einwandfreien Oxydationsprodukten eintritt. Das Paraffin wurde deshalb zur Entfernung der die Oxydation störenden Bestandteile einer Refination unterworfen.

III. Raffinationsversuche.

Die folgende Tabelle gibt eine vergleichende Übersicht über die Oxydationsergebnisse des nicht raffinierten Paraffins und des nach den verschiedenen im folgenden näher beschriebenen Methoden raffinierten Paraffins:

1) Über CO Zahl und Farbwert vgl. Bericht vom Jan. 1940 an Reichsamt: "Über Eignung einiger Erdölparaffine zur Fettsäureherstellung" S. 2. Es sei bemerkt, dass die Probeoxydation der Einfachheit halber unter nicht ganz genau denselben Bedingungen durchgeführt wird, wie die technische Oxydation. Letztere liefert bessere CO Zahlen und Farbwerte.

Vorbehandlung mit	Oxydationszeit ^h	CO Zahl	Farbwert
-	23 ^h	50	200
H ₂ SO ₄	22 ^h	43	180
Al Cl ₃	13 ^h	25	135
Äthylenchlorid	12 ^h	13	40
Voroxydation	9 ^h	11	42

1) Raffination mit konz. Schwefelsäure.

Die Raffination mit Schwefelsäure wirkt sich bei vielen Paraffinen sehr gut auf die Qualität der Oxydationsprodukte aus. Z.B. liefert das amerikanische crude scale wax nach der Behandlung mit Schwefelsäure wesentlich hellere Fettsäuren als ohne diese Behandlung. Bei vorliegendem Paraffin jedoch wirkte sich die Schwefelsäurebehandlung weder auf die Oxydationszeit noch auf die Qualität der Oxydationsprodukte besonders günstig aus. Die Probeoxydation bis zur S.Z. 75 des mit Schwefelsäure raffinierten Produktes ergab, dass Oxydationszeit und Oxydationsprodukt kaum besser sind, als bei dem nicht mit Schwefelsäure behandelten Paraffin.

2) Raffination mit Aluminiumchlorid.

Die Behandlung des Paraffins mit Aluminiumchlorid wurde mit 3 % Al Cl₃ bei einer Temperatur von ca 100° durchgeführt, das Produkt vom Aluminiumchloridschlamm abgetrennt und mit Tonsil nachraffiniert.

Durch die Aluminiumchloridbehandlung wurden wie die Probeoxydation zeigte, die Bestandteile, die die Oxydation verzögern weitestgehend entfernt, die Bestandteile jedoch, die die Qualität der Oxydationsprodukte verschlechtern, sind durch die Aluminiumchloridbehandlung nicht vollständig abgeschieden worden.

3) Raffination mit Lösungsmitteln.

Das Paraffin wurde aus Äthylchlorid umgelöst. Hierbei wurde aus 100 Ge.Tl. Paraffin erhalten:

90 Gew.Tl. Raffinatphase mit E.P. 45° und Dichte 70° 0,764
9,1 " " Extraktphase " E.P. 28° " Dichte 70° 0,779

Es wurden also durch die Lösungsmittelbehandlung aus dem Paraffin in einer Menge von 9 % Produkte abgetrennt, die bei relativ niedrigem Schmelzpunkt eine hohe Dichte aufweisen, Produkte also, die erfahrungsgemäss den Oxydationsverlauf und die Qualität der Oxydationsprodukte ungünstig beeinflussen. Die Probeoxydation der Raffinatphase zeigte, dass das von den nichtparaffinischen Bestandteilen befreite Raffinat zu einwandfreien Produkten oxydierbar ist.

4) Raffination durch "Voroxydation".

Bei der Raffination durch Voroxydation wird das Paraffin zunächst nur bis zu einem geringen Oxydationsgrad, z.B. bis zur S.Z. von ca 20 oxydiert (eigentliche Voroxydation). Die hierbei erhaltenen sauren Bestandteile werden in der üblichen Weise durch Verseifung abgetrennt, wobei sich zugleich mit der Seifenlösung ein grosser Teil der nichtparaffinischen Bestandteile teils als solche, teils in oxydierter Form abscheidet. Dies bedingt natürlich, dass die bei der Voroxydation erhaltenen Fettsäuren nicht ganz dieselbe gute Qualität wie die bei der Hauptoxydation erhaltenen Fettsäuren haben. Nach Abtrennung der gebildeten Seife ist das Paraffin zur Hauptoxydation, die wie üblich bis zur S.Z. 75-80 durchgeführt wird, geeignet.

Die Voroxydation des vorliegenden Paraffins wurde bis zur S.Z. 27 und V.Z. 49 durchgeführt, das hierbei erhaltene Oxydationsprodukt im Rührbecher mit der aus der V.Z. errechneten Menge Natronlauge gelöst und verseift, die Seifenlösung in der üblichen Weise abgetrennt und zur Rohsäure gespalten, die etwas dunkel gefärbt ist. Hierbei wurden erhalten aus 100 g ursprünglichem Paraffin:

10,0 g Rohsäure mit der S.Z. 166 und der V.Z. 215
86,5 g Unverseifbares.

Das Unverseifbare wurde nun bis zur S.Z. 82 oxydiert (Hauptoxydation), hierbei wurden folgende Werte erhalten:

Oxydationszeit: 9^h CO Zahl 11 Farbwert 42.

Es ist bemerkenswert die kurze Oxydationszeit des Unverseifbaren und, wie sich aus den CO Zahlen und Farbwerten ergibt, die gute Qualität des Oxydationsproduktes. Durch die Voroxydation wurden also die für die Oxydation schädlichen Bestandteile entfernt. Das Oxydationsprodukt wurde aufgearbeitet und dabei schöne helle Fettsäuren erhalten. Mengenmässig wurde aus 100 g Unverseifbarem bei der Hauptoxydation erhalten:

33,6 g Rohsäure mit der S.Z. 208 und der V.Z. 239

59,0 g U.V.

Dies entspricht bei der totalen Oxydation des Unverseifbaren einer Ausbeute von:

$$\frac{33,6 \cdot 100}{100 - 59,0} = 82 \text{ g Rohsäure aus 100 g Unverseifbarem.}$$

Es wurde also bei diesem Raffinationsverfahren und der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte im Laboratorium insgesamt erhalten:

Aus 100 g ursprünglichem Paraffin

10 g Rohsäure bei der Voroxydation

71 g Rohsäure bei der Hauptoxydation.

Es wurden also auf 1 Teil bei der Voroxydation gewonnenen Rohsäuren 7 Teile bei der Hauptoxydation gewonnene Rohsäuren erhalten. Dies Verhältnis kann zugunsten der bei der Hauptoxydation gewonnenen Rohsäuren noch verschoben werden, wenn man die Voroxydation bis zu einer noch geringeren S.Z. als 27 durchführt, was ohne weiteres möglich ist, wie sich aus der ausgezeichneten Qualität des bei der Voroxydation erhaltenen Unverseifbaren ergibt.

V. Zusammenfassung.

Das von der Firma Werschen-Weissenfelder Braunkohlen A.G. übersandte Paraffin entspricht bezüglich seiner Kettenlänge den Anforderungen der Paraffinoxydation. Es lässt sich zwar ohne Schwierigkeit direkt oxydieren, die hierbei erhaltenen Oxydationsprodukte sind jedoch qualitätsmässig nicht ganz einwandfrei (verhältnismässig hoher Gehalt an unerwünschten Produkten). Eine Raffination des Paraffins erscheint daher angebracht. Besonders zwei Raffinationsmethoden haben sich hierfür bewährt: die Lösungsmittelbehandlung und die sog. Voroxydation. Bei der Lösungsmittelbehandlung (z.B. mit Äthylenchlorid) wird in einer Ausbeute von ca. 90 % ein für die Oxydation ausgezeichnet brauchbares Raffinat erhalten. Bei der Verarbeitung des Paraffins nach dem Verfahren der "Voroxydation" wird ein kleiner Teil der Fettsäuren (ca. 13 %) in nicht ganz einwandfreier, der grösste Teil der Fettsäuren in einwandfreier Form erhalten.

Krüpfinger
- Ke