

2. April 1941

BL II V/Wk

B.13 3445-30/5.01-93

Eignung synthetischer Paraffine zur Fettsäure-
herstellung

Für die großtechnische Herstellung von Fettsäuren stehen uns heute 2 Wege zur Verfügung.

1. die Aufspaltung natürlicher Fette
2. Die Oxydation von Paraffin

Da die Fettproduktion in Deutschland nicht ausreicht, um sowohl den eigentlichen Fettbedarf als auch den der Fettsäure für die Seifenherstellung zu decken, mußten laufend große Mengen von Fetten eingeführt werden, die z.T. zu Fettsäuren aufgespalten wurden. Bis zum Weltkrieg spielte die Oxydation von Paraffin mangels ausreichender Verfahren praktisch keine Rolle. Zwar stammt das erste Patent für die Oxydation von Paraffin von Shaal aus dem Jahr 1884⁽¹⁾, doch bestand bis 1914 kein Bedürfnis, dieses und wenige andere Verfahren im Großen auszuprobieren; vor allem auch deshalb, weil das dazu benötigte Paraffin nicht in genügenden Mengen zur Verfügung stand. Als nun während des Weltkrieges Deutschland von der Zufuhr vollkommen abgeschnitten war und der Bedarf an Fetten äußerst dringend war, wurden schleunigst Vorarbeiten zur Durchführung einer Fettsäuresynthese durchgeführt. Doch stellte sich sehr schnell heraus, daß die bis dahin angemeldeten Verfahren nicht geeignet waren in technisch einwandfreier Weise die Oxydation von Paraffin zu ermöglichen.

001278

Die Bearbeitung des Problems führte dann während des Weltkrieges zu vielen bereits brauchbaren neuen Vorschlägen und auch nach dem Krieg riß die Entwicklung nicht mehr ab. Aus den Kriegs- und ersten Nachkriegsjahren ist auf eine ganze Reihe von Veröffentlichungen zu verweisen²⁾; besonders intensiv hat sich die I.G. Farbenindustrie mit diesem Problem befaßt³⁾, die auch eine ganze Reihe von Patenten über Paraffin oxydation genommen hat. Ausgangsmaterial war in dieser Zeit im wesentlichen Braunkohleparaffin; infolge der gegenüber den natürlichen Fettsäuren stärker verzweigten Struktur der aus Braunkohleparaffin hergestellten Fettsäuren entsprechen die Eigenschaften der Seifen und Fette nicht ganz den natürlichen Produkten. Diese Verhältnisse änderten sich grundlegend, als mit dem Erscheinen des Syntheseverfahrens größere Mengen eines reinparaffinischen fast unverzweigten Paraffins zur Verfügung standen, das sich hervorragend zur Oxydation eignete. Es ist daher verständlich, daß die Zahl der Stellen, die sich mit dem Problem der Paraffinoxidation beschäftigten, stark zunahm, um so mehr, als ungefähr gleichzeitig, d.h. ab 1933, 1934 diese Bestrebungen eine erhebliche staatliche Förderung erfuhren. Besonders erfolgreich sind hierbei gewesen die Märkische Seifenindustrie⁴⁾, Henkel, Düsseldorf und die Deutschen Fettsäurewerke. Bei den Deutschen Fettsäurewerken entstand auch die erste Großanlage zur Herstellung von Fettsäuren aus dem Paraffin des Syntheseverfahrens.

Wie schon oben bereits erwähnt, sind für die Reinheit und Brauchbarkeit der Seifen die Eigenschaften des Ausgangsma-

materials von entscheidender Bedeutung. Speziell die Eigenschaft, die bei den niedrig molekularen Produkten innerhalb des Benzinsiedebereichs die schlechte motorische Verwendbarkeit bedingt, nämlich die rein aliphatische Struktur mit geringen Verzweigungsmengen, ist bei den höher molekularen wie beim Dieselöl und mehr noch beim Paraffin von ausschlaggebender Wichtigkeit. Es gibt an keiner Stelle ein Material, das auf Grund der Herkunft oder der Herstellungsbedingungen so schwefelfrei, so rein paraffinisch und so ausgeprägt geradkettige Kohlenwasserstoffe enthält. Diese hochmolekularen Paraffine sind also ganz besonders für katalytische Umsetzungen geeignet. Sie sind auch in den höheren Gliedern absolut nicht so inaktiv gegenüber chemischem Angriff, wie es der Name besagt. Außer von Luft, die bei etwa 160° ohne Katalysatoren oder bei 100 bis 120° bei Anwesenheit von Katalysatoren leicht angreift, lagern sie noch leicht Chlor und Anderes an.

Die eigentlichen Seifenfettsäuren reichen von einem C₄-Zahlbereich von C₁₂ bis etwa C₁₈, d.h. von den natürlichen Fettsäuren kommen

Laurinsäure
Myristinsäure
Palmitinsäure
Stearinsäure

in Frage. Da aber bei einer Oxydation die endständigen CH₃-Gruppen nur in untergeordneter Weise angegriffen werden, tritt eine starke Spaltung des Kohlenwasserstoffmoleküls ein. Der Angriff auf die mittelständigen CH₂-Gruppen ist sogar so ausgeprägt, daß man von einem Paraffin mit einem

001280

Caumodern enthalten sie im Gegensatz zu dem
alten Fettsäuren auch Fettsäuren mit ungerader C-Atomzahl.

mittleren Molgewicht von etwa 290 entsprechend C_{20} bis C_{21} zu Fettsäuren kommt, die ein Kohlenwasserstoffgerüst von 13 bis 14 C-Atomen besitzen.⁵⁾ Infolge ~~dieser~~ ^{der} starken Aufspaltung ist der Siedeanfangspunkt des Materials, das für die Oxydation noch geeignet ist, auf höchstens 320° anzusetzen, entsprechend etwa einem Kohlenwasserstoff mit 18 bis 19 C-Atomen. Bessere Ausbeuten erhält man allerdings, wenn man die Oxydation mit Kohlenwasserstoffen durchführt, deren Siedepunkt oberhalb 350° liegt, entsprechend einem C-Atomgerüst von etwa 20 C-Atomen. Da der für die Seifenfettsäuren brauchbare C-Zahlbereich bei ~~etwa~~ 18-C-Atomen aufhört, ist für das zu oxydierende Paraffin auch noch nach oben hin in der Brauchbarkeit eine Grenze gesetzt und zwar liegt sie, wie verschiedene Erfahrungen zeigten, bei etwa 30 C-Atomen, entsprechend einer Siedetemperatur von ca. 450° bis 460° . Die oberhalb 460° siedenden Paraffine werden als Hartparaffin bezeichnet und ergeben bei der Oxydation Fettsäuren deren Seifen keine genügenden Wascheigenschaften mehr besitzen.

Das Syntheseverfahren liefert in ^{der} Form, in der es ursprünglich in der Technik eingeführt wurde, im sogenannten Normaldruckverfahren, ein Primärprodukt das folgende Zusammensetzung aufweist:

Gasolkohlenwasserstoffe	15 Gew. %
Benzin bis 200°	55 "
Dieselöl von 200 bis 320°	25 "
Paraffin $> 320^{\circ}$	5 "

Das dabei anfallende Paraffin, der sogenannte Paraffingatsch, konnte ohne weitere Vorbehandlung für die Oxydation Verwen-

ung finden, da die für die Oxydation weniger brauchbaren
Anteile, d.h. die oberhalb 450° siedenden Kohlenwasserstoff-
fe nur so gering ^{et (unge)} vertreten waren, daß sie bei der Reaktion
keine störenden Einflüsse geltend machen konnten. In Fort-
entwicklung der Normaldrucksynthese wurde dann später die
~~Mitteldrucksynthese~~ ^{auch bei etwas erhöhten Drucken (oben)} durchgeführt, ~~bei der~~ ein etwas gerin-
gerer Anfall an Gasol und Benzin auftrat, dafür aber etwas
mehr Dieselöl und die etwa 4 bis 5-fache Menge an Paraffin
zu gewinnen ist. Im einzelnen ist die Zusammensetzung fol-
gendermaßen:

Gasol	9 Gew. %
Benzin 200°	38 "
Dieselöl 200 bis 320°	30 "
Paraffin > 320°	23 "

In Abbildung 1 ist eine Siedeanalyse des Normaldruckparaffins
und des Druckparaffins zusammengestellt aus der hervorgeht,
daß das Mitteldruckparaffin erhebliche Anteile, ca. 35 %, oberhalb 460° siedende Bestandteile enthält, die vor einer Oxydation entfernt werden müssen. Dieses oberhalb 460° siedende Paraffin, das, wie oben bereits erwähnt, als Hartparaffin bezeichnet wird, hat bei der Mitteldrucksynthese einen Stockpunkt von über 90° und reicht mit seinem C-Zahlbereich bis weit über C₆₀ hinaus, Es kann, falls eine Verwendung als "Paraffin" nicht möglich sein sollte, auch für die Fettsäuresynthese herangezogen werden, muß dann allerdings vorher ^{auf-} (gespalten werden. Eine derartige Spaltung läßt sich ⁶⁾ thermisch bei verhältnismäßig niedrigen Drucken und entsprechenden Temperat^uren durchführen und führt dann in einer Ausbeute von etwa 60 bis 70 % zu einem stark olefinischen Material,

001282

S dan dann in dem für die Oxydation brauchbaren Siedebereich zwischen 320 und 460° liegt. In wie weit sich dieses Material nun direkt für die Oxydation eignet liegen noch wenig Erfahrungen vor. Nach einer Anmeldung der Märkischen Seifenindustrie soll es bei Zumischung zu den Primärparaffinen zur Oxydation geeignet sein; Aber gesetzt den Fall, diese Möglichkeit bestände nicht, so wird doch zweifellos eine Hydrierung den gewünschten Effekt erzielen. Dabei ist nach eigenen Versuchen diese Hydrierung leicht durchführbar mit verhältnismäßig niedrigen Drucken.

Diese Aufarbeitung des Hartparaffins ist bei der im Aufbau begriffenen Synthese über Eisenkontakten besonders wichtig. Es entstehen dabei zwar wesentlich mehr paraffinische Kohlenwasserstoffe als über ~~den~~ Kobaltkontakt, dagegen ist der Siedebereich ungünstiger. Während bei der Kobaltsynthese immerhin Paraffin und Paraffingatsch im Verhältnis 2 : 1 anfallen, ist dagegen beim Eisenkontakt bei einer Gesamtmenge von rund 35 bis 40 % das Verhältnis von Paraffingatsch zu Hartparaffin wie 2 : 3. Bei einer Umwandlung des gesamten Paraffins in Fettsäuren ist also hier noch mehr als bei der ~~Mitteldrucksynthese mit Kobaltkontakten eine Aufspaltung~~ des Hartparaffinanteils erforderlich, die ebenso wie dort unter Umständen von einer Hydrierung gefolgt sein muß.

Die Paraffine der Eisensynthese besitzen dagegen gegenüber den normalen Kobaltparaffinen einen nicht unbeträchtlichen Vorteil, der darin besteht, daß sie von der Synthese her anoxydierte Produkte enthalten, die bekanntlich bei der Luftoxydation von besonderem Vorteil sind. Es ist daher zu

001283

erwarten, daß gerade die Paraffine der Eisensynthese bei der Oxydation besonders günstige Ergebnisse haben.

Mit dem bisher durchgeführten Verfahren der Paraffinoxydation sind aber die Möglichkeiten Fettsäuren herzustellen keineswegs erschöpft. Man kann z.B. die Olefine, die sich viel leichter als die Paraffine oxydieren lassen, zur Oxydation heranziehen. Dabei kann die Herstellung der Olefine auf verschiedenerlei Weise durchgeführt werden, entweder durch geeignete Führung der Synthese oder durch eine nachträgliche Umwandlung der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Beide Wege zur Herstellung der Olefine sind schon mit Erfolg besprochen worden, sodaß es nicht mehr so aussichtslos erscheint, auch über den Weg der Olefine zu Fettsäuren zu gelangen.

Ein zweiter Weg wäre noch denkbar und würde der Fettsäuresynthese ungeahnte Möglichkeiten eröffnen, das ist die direkte Oxydation der C_{12} bis C_{18} Kohlenwasserstoffe d.h., also des bei der Synthese in großen Mengen Anfallenden Dieselöls. Bisher ist dieser Weg noch nicht erfolgreich gewesen, weil bei den üblichen Formen der Oxydation ein zu starker Abbau auftritt, beispielsweise von $C_{20,5}$ auf C_{13} , sodaß die Oxydation der C_{12} bis C_{18} Kohlenwasserstoffe zu solchen Fettsäuren führen würde, deren Kettenlänge kein Interesse mehr für die Seifenfabrikation haben. Es bietet sich hier aber dem Forscher eine besonders lohnende Aufgabe, da wie oben zusammengestellt, gerade diese Fraktion auch bei der Normaldrucksynthese in großen Mengen anfällt.

Für die hochmolekularen Paraffine, deren Umwandlung in Seifenfettsäuren nur über eine vorherige Spaltung möglich ist,

ist auch eine direkte Oxydation lohnend, da sie zu hochmolekularen Fettsäuren, den Wachssäuren, führt, die in der dabei zu erreichenden Molekülgröße synthetisch bisher nur auf dem Wege über das Montanwachs herzustellen war. Damit wird dann aber auch dem Syntheseprodukt die gesamte Wachschemie mit den so vielseitigen Verwendungsgebieten erschlossen. Es ist zweifellos, daß bei der leichten Oxydierbarkeit der Syntheseparaffine außer den hochmolekularen Fettsäuren auch Alkohole und dann die entsprechenden Ester hergestellt werden können, also daß es möglich sein wird, neben Wachssäuren auch Wachester zu erzeugen.

001285

Rheinlänzer Aktiengesellschaft
Oberhausen, Köln

- 1) Scha^all I DRP 32 705 (1884)
- 2) Vgl. Wittka, Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, Seite 11 u. 12.
- 3) R. Wietzel, Z. angew. Chemie, 51, 1938, 531 ff.
- 4) A. Imhsen, Fette und Seifen 44, 1937, 411.
- 5) E. Jantzen, W. Rheinheimer und W. Aube
Fette und Seifen 45, 1938, 388
- 6) Märkische Seifenindustrie, M 137 698 IVa/12o (11)
Angemeldet 3.4.37
Ausgelegt 12.12.1940

001286

29. April 1941

Entwurf von Herrn Prof. Dr. Martin

001287

Synthetische Paraffine zur Fettsäureherstellung

Bis zum Weltkrieg spielte die Oxydation von Paraffinen zur Gewinnung von Fettsäuren besonders Seifenfettsäuren praktisch keine Rolle. Zwar stammt das erste Patent über die Oxydation von Paraffin von Schaal aus dem Jahr 1884¹⁾, doch bestand bis 1914 kein Bedürfnis, dieses und weni e andere Verfahren im Großen anzuwenden, vor allem auch deshalb, weil geeignete Paraffine nicht in genügenden Mengen zur Verfügung standen.

Die Bearbeitung der Probleme während des Weltkrieges führte zu einer Anzahl neuer Vorschläge. Aus der Kriegs- und Nachkriegszeit ist auf eine ganze Reihe von Veröffentlichungen zu verweisen²⁾; besonders intensiv hat sich die I.G. Farbenindustrie mit diesem Problem befasst³⁾, die auch eine ganze Reihe von Patenten über Paraffinoxydation genommen hat. Ausgangsmaterial war in dieser Zeit im wesentlichen Braunkohleparaffin; infolge der gegenüber den natürlichen Fettsäuren stärker verzweigten Struktur der aus Braunkohleparaffin hergestellten Fettsäuren entsprechen die Eigenschaften der Seifen und Fette nicht ganz den aus natürlichen Produkten. Diese Verhältnisse änderten sich, als mit dem Erscheinen des Syntheseverfahrens (Fischer-Tropsch-Ruhrchemie) größere Mengen eines reinparaffinischen fast unverzweigten Paraffins zur Verfügung standen, das sich gut zur Oxydation eignet. Es ist daher verständlich, dass die Zahl der Stellen, die sich mit dem Problem der Paraffinoxydation beschäftigten, größer wurde, um so mehr, als ungefähr gleichzeitig, d.h. ab 1933 diese Bestrebungen eine erhebliche staatliche Förderung erfuhren. Besonders erfolgreich sind in ihren Entwicklungen die Märkische Seifenindustrie⁴⁾, Henkel, Düsseldorf und die Deutschen Fettsäurewerke gewesen. Bei den Deutschen Fettsäurewerken entstand auch die erste Grossanlage zur Herstellung von Fettsäuren aus dem Paraffin des Syntheseverfahrens.

Wie schon oben bereits erwähnt, sind für die Reinheit und Brauchbarkeit der Seifen die Eigenschaften des Ausgangsmaterials von beson-

derer Bedeutung. Speziell die Eigenschaft, die bei den niedrig molekularen Produkten der Synthese innerhalb des Benzinsiedebereichs weniger erwünscht ist, nämlich die rein aliphatische geradkettige Struktur mit geringen Verzweigungen, ist bei den höher molekularen wie beim Dieselöl und mehr noch beim Paraffin von ausschlaggebender Wichtigkeit. Es gibt kaum an einer anderen Stelle ein Material, das aufgrund der Herkunft oder der Herstellungsbedingungen strukturell so günstig und so rein, besonders schwefel- und äphtalfrei zur Verfügung steht. Diese hochmolekularen Paraffine sind deshalb ganz besonders für katalytische Umsetzungen geeignet.

Die eigentlichen Seifenfettsäuren reichen in ihrem C-Zahlbereich von C₁₂ bis etwa C₁₈, d.h. von den natürlichen Fettsäuren kommen

Laurinsäure
Myristinsäure
Palmitinsäure
Stearinsäure

infrage. Bei einer Oxydation, besonders mit Luft oder molekularem Sauerstoff, werden die endständigen CH₃-Gruppen nur in untergeordneter Weise angegriffen; es tritt vielmehr eine starke Aufspaltung des Kohlenwasserstoffmoleküls ein. Der Angriff auf die mittelständigen CH₂-Gruppen ist sogar so ausgeprägt, dass man von einem Paraffin mit einem mittleren Molegewicht von etwa 290, entsprechend C₂₀ bis C₂₁ zu Fettsäuren kommt, die ein Kohlenwasserstoffgerüst von 13 bis 14 C-Atomen besitzen, außerdem enthalten sie im Gegensatz zu den Fetten auch Fettsäuren mit ungerader C-Zahl⁵⁾. Infolge der starken Aufspaltung ist der Siedeanfangspunkt des Materials, das für die Oxydation noch geeignet ist, auf höchstens 320° anzusetzen, entsprechend etwa einem Kohlenwasserstoff mit 18 bis 19 C-Atomen. Bessere Ausbeuten an Fettsäuren der gewünschten Molekulargröße erhält man allerdings, wenn man die Oxydation mit Kohlenwasserstoffen durchführt, deren Siedepunkt oberhalb 350° liegt, entsprechend einem C-Atomgerüst von etwa 20 C-Atomen, wobei zu bemerken ist, daß unmöglich auch die Fettsäuren mit weniger als 13-C-Atomen von Bedeutung werden. Da der für die Seifenfettsäuren brauchbare C-Zahlbereich bei ca. 18 C-Atomen aufhört, ist für das zu oxydierende Paraffin auch nach oben hin in der Brauchbarkeit eine Grenze gesetzt und zwar liegt sie, wie verschiedene Erfahrungen zeigten, bei etwa 30 C-Atomen, entsprechend einer Siedetemperatur von ca. 450 bis 460°. Die oberhalb 460° sie-

Ruhelbergin Aktiengesellschaft
Oberhausen Station

denden Paraffine werden als Hartparaffin bezeichnet und ergeben bei der Oxydation Fettsäuren, deren Seifen keine genügenden Wascheigenschaften mehr besitzen.

Die Kohlenwasserstoff-Synthese (Fischer-Tropsch-Ruhrchemie) liefert in der Form, in der sie zuerst in der Technik eingeführt wurde, als sogenanntes Normaldruckverfahren ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen von C_3 bis über C_{30} als sogenanntes Primärprodukt, das als Paraffingatsch ca. 5 - 6 % Paraffin über $320^\circ C$ siedend enthält.

Dieser sogenannte Paraffingatsch kann praktisch ohne weitere Vorbehandlung für die Oxydation Verwendung finden, da die für die Oxydation weniger brauchbaren Anteile, d.h. die oberhalb 450° siedenden Kohlenwasserstoffe nur in so geringer Menge vertreten sind, daß sie bei der Oxydation nicht stören. Seit einiger Zeit ist die Kohlenwasserstoff-Synthese auch bei etwas erhöhten Drucken (Mitteldrucksynthese) durchgeführt worden, wobei ein etwas geringerer Anfall an Gasol und Benzin auftritt, dafür aber etwas mehr Dieselöl und die etwa 4 - 5fache Menge an Gesamtparaffin anfällt, und zwar ca. 20 - 23 % Paraffin mit über $320^\circ C$ Siedepunkt.

Noch mehr paraffinartige Kohlenwasserstoffe liefert die Mitteldrucksynthese mit besonders eingestellten Eisenkontakten, statt, wie bisher, mit Kobaltkontakten, und zwar ca. 50 % über $320^\circ C$ siedendes Paraffin und mehr, je nach der Einstellung des Kontaktes. Aber diese in den verschiedenen Kohlenwasserstoff-Synthesen erhaltenen Paraffine haben eine verschiedene Zusammensetzung. Die mitfolgende Kurventafel zeigt die Siedekurven desselben. Es ist ersichtlich, dass der Paraffingatsch der Normaldrucksynthese fast vollständig zwischen 320 und 460° siedet. Das Paraffingemisch der Mitteldrucksynthese aber ist nicht mehr als Gatsch anzusprechen, da es infolge des hohen Gehalts an hochschmelzendem Paraffin zu einem festen Kuchen erstarrt. Es enthält bei Verwendung von Kobaltkontakt über 35 % (?) über 460° siedende Paraffinkohlenwasserstoffe, die im Gemisch miteinander einen Schmelzpunkt von ca. 90° haben, bei Verwendung von Eisenkontakten ca. 60 % dieses über 460° siedenden Paraffins, des sogenannten Hartparaffins,

Auch noch in anderer Hinsicht unterscheidet sich das Paraffin der Eisensynthese von dem der Kobaltsynthese. Es enthält mehr Olefine und auch sauerstoffhaltige Verbindungen. Als Jodzahl findet man ca 2 bei den Paraffinen der Kobaltsynthese gegenüber ca. 12 - 15 bei

Ruhrbergische Alkylgesellschaft
Oberhausen-Holten

der Eisensynthese. Die geringen Mengen an Paraffin innerhalb der Siedegrenzen zwischen 320 und 460° lassen sich leicht durch Hydrieren in ein ähnliches Paraffinmaterial überführen, wie es die Normaldrucksynthese liefert. Das Hartparaffin scheint aber wie oben bereits angegeben unmittelbar selbst nicht recht zur Oxydation auf normale Seifenfettsäuren geeignet zu sein, wohl aber können höhere Fettsäuren daraus hergestellt werden. Erst durch eine krackende Spaltung des Hartparaffins⁶⁾, die naturgemäss mit dem üblichen Verlust verbunden ist, und einer gegebenenfalls anschließenden Hydrierung der entstandenen olefinischen Bindungen kann ein brauchbares Ausgangsmaterial für die Herstellung von Fettsäuren der Kohlenstoffzahl C₁₂ bis C₁₈ hergestellt werden.

Mit dem bisher durchgeführten Verfahren der Paraffinoxydation sind allerdings die Möglichkeiten, Fettsäuren herzustellen, keineswegs erschöpft, Man kann z.B. Olefine, die sich viel leichter als die Paraffine oxydieren lassen, zur Oxydation heranziehen. Dabei kann die Herstellung der Olefine auf verschiedenerelei Weise durchgeführt werden, entweder durch geeignete Führung der Synthese oder durch eine nachträgliche Umwandlung der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Beide Wege zu Herstellung der Olefine sind schon mit Erfolg beschritten worden, sodaß es nicht mehr so aussichlos erscheint, auch über den Weg der Olefine zu Fettsäuren zu gelangen.

Ein zweiter Weg ist noch denkbar, das ist die direkte am Ende der Kette einsetzende Oxydation der C₁₂ bis C₁₈-Kohlenwasserstoffe, d.h. ~~also des bei der Synthese in größeren Mengen anfallenden Dieselöls.~~ Bisher ist dieser Weg allerdings noch nicht erfolgreich gewesen, weil bei den üblichen Formen der Oxydation ein zu starker Abbau, d.h. Aufspaltung der langen Ketten in kürzere, auftritt, sodaß die Oxydation der C₁₂ bis C₁₈ Kohlenwasserstoffe zu solchen Fettsäuren führt, deren Kettenlänge kein Interesse mehr für die Seifenfabrikation haben. Es bietet sich hier aber eine besonders lohnende Forscheraufgabe.

Für die hochmolekularen Paraffine, deren Umwandlung in Seifenfettsäuren nur über eine vorherige Spaltung möglich ist, ist auch eine direkte Oxydation lohnend, da sie zu hochmolekularen Fettsäuren, den Wachssäuren führt, die in der dabei zu erreichenden Molekülgröße synthetisch bisher nur auf dem Wege A über das Montanwachs herzustellen waren. Damit wird dann aber auch dem Syntheseprodukt die gesamte

Ruhbenzin-Alliengesellschaft
Eberhausen-Holten

- 5 -

~~0000000000~~

Wachskemie mit den so vielseitigen Verwendungsgebieten erschlossen. Es ist zweifellos, daß bei der leichten Oxydierbarkeit der Syntheseparaffine außerdem hochmolekulare Fettsäuren auch Alkohole und dann die entsprechenden Ester hergestellt werden können, also daß es möglich sein wird, neben Wachssäuren auch Wachsester zu erzeugen.

001291

Rubbenzin-Aktiengesellschaft
Eberhausen-Köthen

- 1) Schaal, DRP 32 705 (1884)
- 2) Vgl. Wittka, Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, Seite 11 und 12
- 3) R. Wietzel, Z. angew. Chemie 51, 1938, 531 ff.
- 4) A. Imhausen, Fette und Seifen 44, 1937, 411
- 5) E. Jantzen, W. Rheinheimer und W. Asche
Fette und Seifen 45, 1938, 388
- 6) Märkische Seifenindustrie, M 137 698 IVd/12o (11)
Angemeldet am : 3. 4. 37
Ausgelegt am : 12.12. 40

001292

Notizen über die Eignung verschiedener Sorten von
Fischer-Gatsch für die Paraffin-Oxydation.

A. Gatsch aus der drucklosen Synthese.

- 1.) Gatsche mit gleichen Siedegrenzen (z.B. 320 - 450°) brauchen nicht vergleichbar zu sein, da ihre innere Zusammensetzung nach der Siedekurve vollkommen verschieden sein kann. In solchem Fall werden natürlich Fettsäuren verschiedener Qualität erhalten. Selbst wenn aber im Siedeverhalten vollkommene Übereinstimmung besteht, können die Gatsche verschiedenwertige Fettsäuren geben, was offenbar durch verschiedenen Feinbau der Kohlenstoffketten bedingt wird; die Katalysatoren scheinen in der Fischer-Synthese den Ketten-Aufbau unter vollkommen gleichen äußeren Bedingungen verschieden zu dirigieren, vielleicht in Abhängigkeit von Alter, Reaktionstemperatur oder von Zufälligkeiten.
- 2.) Aus der drucklosen Synthese ist der Gatsch am besten, der ~~von 350 - 450° abgeschnitten würde.~~ Man erhält dann eine optimale Menge einer guten Fettsäure-Hauptfraktion und ein Minimum an Vorlaufsäure. Ein höheres Abschneiden des Gatsches über 350° hinaus bringt keine weitere Verringerung der Vorlaufsäure mit sich. Ein Gatsch mit diesen erwünschten Eigenschaften lag seinerzeit in der Lieferung einer der Fischer-Anlagen an die Wittener Modellanlage vor und bewährte sich ausgezeichnet.
- 3.) Bei diesem 350 - 450° - Gatsch ist die Anwesenheit einer optimalen Fraktion von 400 - 430° erwünscht, da dann besonders gute Seifenfettsäuren erhalten werden (die Paraffine dieser Fraktion haben eine Kettenlänge von etwa C₂₄ - C₂₈

und geben besonders wertvolle Fettsäuren vom mittleren Molekulargewicht C_{16}). Eben wurde angegeben, daß höheres Abschneiden als 350° auf die Vorlaufsäure-Menge ohne Einfluß ist. Nach dem Gesagten ist es aber verständlich, daß die Qualität der Seifen durch eine derartige Maßnahme wohl verbessert wird.

- 4.) Es ist wahrscheinlich, daß Fischer-Gatsch bei der Oxydation in der Zahl der Kohlenstoff-Atome stärker abgebaut wird als Braunkohlen-Paraffin. Vielleicht ist der Grund in Verzweigungen des synthetischen Paraffins zu suchen. Die Frage der Verzweigung wird an verschiedenen Stellen nach physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden geprüft.
- 5.) Man beobachtet immer wieder, daß Gatsch aus der drucklosen Synthese von niedrigmolekularem Charakter wesentlich schlechtere Seifenfettsäuren liefert, als deren Siedepunkt erwarten läßt. Aus den Konstanten der Säuren sind diese schlechten Eigenschaften nicht abzulesen. Auch hier drängt sich wieder der Gedanke auf, daß der Feinbau des Gatsches nicht in allen Fraktionen gleich ist.
- 6.) Nach dem Vorhergehenden ist es wünschenswert, daß der Gatsch nach unten bei 350° abgeschnitten wird. Die Fischer-Anlagen sind dazu zur Zeit jedoch noch nicht imstande, so daß in Witten ein Gatsch ab 320° zur Verarbeitung kommen muß. Ist nun bereits die Fraktion von $320-350^\circ$ nicht sehr wertvoll, so ist jeder unterhalb 320° siedende Anteil für die Oxydation restlos wertlos und sollte von den Fischer-Anlagen vereinbarungsgemäß vollkommen entfernt werden.

B. Gatsch aus der Drucksynthese (8 atü), durch Fraktionierung herausgeschnitten.

- 1.) Ein Teil des Druckgatsches siedet in den für die Oxydation richtigen Grenzen und kann nach Herausschneiden durch Destillation ohne weiteres der Oxydation zugeführt werden.

001294

- 2.) Wird der Gatsch in den gleichen Grenzen wie das Paraffin aus der gewöhnlichen drucklosen Synthese abgeschnitten, so bekommt man ganz allgemein wesentlich bessere Fettsäuren und damit Seifen, sogar in den niederen Fraktionen, die sonst überhaupt kaum einen Wert haben (z.B. aus der Gatsch-Fraktion 275 - 320°). Bei Druckgatsch macht ein höheres Abschneiden über 320° weniger im Vorlaufsaure-Anfall aus, als beim gewöhnlichen Fischerparaffin. Das gleiche gilt für die Qualität der Fettsäure.
- 3.) Die Fraktion 320 - 460° des Druckgatsches ist ohne weiteres für die Oxydation verwendbar und gibt vorzügliche Fettsäuren. Sie ist als ideales Ausgangsmaterial für die Fettsäure-Synthese anzusehen.
- 4.) Druckgatsch ist, nach den bisher untersuchten Proben von der Ruhrchemie, in der inneren Zusammensetzung und bezüglich der daraus hergestellten Fettsäuren viel gleichmäßiger, als gewöhnlicher Gatsch. Auch sein mittleres Molekulargewicht ist höher als das eines gleich abgeschnittenen gewöhnlichen Gatsches. Dementsprechend ist auch das mittlere Molekulargewicht der daraus gewonnenen Fettsäuren höher, so daß diese bessere Seifen geben.
- 5.) Es ist nicht ausgeschlossen, daß fraktionierter Druckgatsch, der sich seifentechnisch besonders günstig verhält, auch für die Fett-Synthese besonders brauchbare Carbonsäuren liefert.

G. Crackgatsch aus der Drucksynthese.

- 1.) Die über 460° liegenden Anteile des Druckgatsches liefern bei der Oxydation zu hochmolekulare Fettsäuren und müssen daher gecrackt werden. Sie sind dann nur nach darauffolgender Hydrierung und Überführung in gesättigte Kohlenwasserstoffe für die Fettsäure-Synthese brauchbar.

001295

- 2.) Die Qualität des hydrierten Crackgatsches liegt zwischen der des Normal- und des Druckgatsches, mehr nach Druckgatsch hin, ohne aber dessen Qualität hinsichtlich der daraus hergestellten Seifen zu erreichen.
- 3.) Man hat durchweg den Eindruck, daß diese 3 Gatschtypen sich im Feinbau der Ketten unterscheiden, woraus dann die angedeuteten Unterschiede resultieren. Eine Rolle spielen natürlich auch die mittleren Molekular-Gewichte.
- 4.) Die Druckgatsch-Fraktion 320 - 460° ist, wie hervorgehoben, ein besonders brauchbares Ausgangsmaterial. Der hydrierte Crackgatsch ist in seiner Qualität etwas weniger günstig. Seine Herstellung durch die Fettsäure-Werke dürfte jedoch kaum in Frage kommen, da diese einmal über keine langjährige großtechnische Erfahrung im Crackprozeß verfügen und ferner für die beim Cracken anfallenden Gase und niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe keinerlei Verwendung haben. Der Anschluß einer derartigen Crackung an die Fischer-Anlagen ist das Gegebene.

Allerdings ist hervorzuheben, daß der Crackgatsch durch den Crack- und den darauffolgenden Hydrierprozeß eine merkliche Verteuerung erfährt, so daß er vorteilhafterweise von den Treibstoffwerken von vornherein einer anderweitigen Verwendung zugeführt wird.

Am günstigsten wäre es, wenn die Bildung der Fraktion 320 - 460° bei der Synthese durch Lenkung des Prozesses bevorzugt werden könnte, sodaß nur zu vernachlässigende Anteile an höhersiedenden Paraffinen entstehen würden.

001296

den 12. Juli 1938.

Herrn Direktor A l b e r t s !

Betr.: Paraffingatsch aus der Drucksynthese für Fett-
säureherstellung.

Wie in meinem Bericht vom 19. 6. ds. Js. ange-
kündigt, wurde das Produkt vom Ofen III der Druckver-
suchsanlage nochmals auf seinen Gehalt an zwischen 330°
und 470° (170 - 275°/5mm) siedenden Bestandteilen unter-
sucht. Die Vakuum Destillation wurde bei 5, 15 und 30 mm
Hg durchgeführt um festzustellen, ob der Druck einen
besonderen Einfluss auf die Ausbeute an Paraffingatsch
hat. Weiter wurde der Rückstand, wie in dem vorherigen
Bericht angegeben, bei 50 und 100 mm Hg. überdestilliert,
um eine leichte Ankrackung zu erreichen. Die Ergebnisse
bestätigen im wesentlichen die früheren Befunde, d.h.
bei etwa 15 und 30 mm Hg. gehen 70 - 75 % des über 320°
siedenden Anteiles in den gewünschten Siedebereich
über. Der Rückstand kann durch Destillation bei 50 und
100 mm Hg. beinahe verlustlos aufgetrennt werden, wo-
bei der Anteil an Dieselloil nur etwa 20 % des Rückstandes
beträgt. Für den über 320° siedenden Anteil, nach ent-
sprechender Behandlung des Destillations-Rückstandes,
ergibt sich insgesamt folgende Verteilung:

<u>Paraffingatsch:</u> Vom 320-470°/760 mm bzw. 160 - 275/ 5 mm,	94 %
<u>Dieselloil:</u>	5 %
<u>Verlust:</u>	1 %.

Im einzelnen wurden folgende Zahlen gefunden:
Gesamtprodukt Ofen III vom 10.- 11. 6. 38.

Betriebsstunden:	2 965
Ofentemperatur:	194°
Belastung:	96,3 m ³ Nm ³ /h
Belastung/kg Kobalt:	1,041 m ³
Kontraktion:	43,1 %
Kohlenoxydumsatz:	50 %

001297

~~000000~~

~~000000~~

001298

Produktion:

Paraffin:	62,2 kg
A.H. Benzin	37,51 kg
Kondensat-71	51,53 kg
Ausbeute an fl. Produkten:	65,4 g/cm ³ Sy-Gas, 79,5 g/n ³ Nutzgas.
Benzinanteile bis 200°:	46 %.

Vakuum - Destillation:

I. Fraktion bis 330°/760 mm (5mm 170°, 15mm 194°, 30mm 204°)

	<u>bei 5 mm</u>	<u>bei 15 mm</u>	<u>bei 30 mm</u>
Ausbringen auf Einsatz gerechnet:	56,4 %	52,0 %	52,8 %
Von der Gesamtproduktion:	30,5 %	28,1 %	28,5 %

II. Fraktion bis 470°/760 mm (5mm 275°, 15mm 305°, 30 mm 330°)

Ausbringen auf Einsatz gerechnet:	23,3 %	32,3 %	33,5 %
Von der Gesamtproduktion:	12,6 %	17,3 %	18,0 %
Vom Produkt > 330°:	55,0 %	69,0 %	72,5 %

III. Rückstand:

Ausbringen auf den Einsatz gerechnet:	19,1 %	14,4 %	12,7 %
Von der Gesamtproduktion:	10,3 %	7,8 %	6,8 %
Vom Produkt > 330°:	45,0 %	31,0 %	27,5 %
Verlust:	1,2 %	1,3 %	1,0 %

Eine weitere Destillation des Gesamtproduktes bis 203°/30 mm Hg. entsprechend 320°/760 mm ergab eine Rückstandsmenge von 27,2 % gegenüber 24,8 % oberhalb 330°, so daß bei 15 und 30 mm 70 - 74 % des Paraffins in dem für die Fettstureherstellung geeigneten Siedebereich übergehen. Bei 5 mm gehen dagegen nur etwa 55 - 60 % in den gleichen Bereich über, da die Rückstandsmenge deutlich höher liegt als bei 15 bzw. 30 mm. Es ist also offensichtlich bei Anwendung der höheren Drücke eine geringe Krackung eingetreten, die die Rückstandsmenge vermindert. Man könnte also unter Umständen direkt bei 50 oder 100 mm destillieren, um die Krackung schon bei der

Primär-Destillation zu erreichen, müsste dann allerdings das Destillat nochmals bei 5 mm destillieren, da bei den höheren Drucken, wie aus den weiteren Daten hervorgeht, auch Produkt übergeht, das bei 5 mm im Rückstand verbleibt.

Die Destillation / des Rückstandes der hochsiedenden Paraffine bei 50 und 100 mm ergab einen Verlust einschliesslich des Rückstandes von 0,7 %. Das Destillat hatte einen Siedebeginn von 225° bei 760 mm Hg. Es gingen bis 170° bei 5 mm 3,8 % über und bis 275° bei 5 mm 18,5 %, d.h. es waren nur etwa 21 % aufgespalten worden. Der bei dieser Destillation verbleibende Rückstand wurde nochmals in der gleichen Weise wie vorher beinahe verlustlos behandelt. Diesmal ging vom Destillat bis 170°/5 mm nichts über und von 170 - 275° 19,2 % d.h., es waren diesmal wieder rund 20 % aufgespalten worden. Die Versuche zeigen, dass es auch auf dem Wege einer Vakuum-Destillation möglich ist, die hochschmelzenden Paraffine praktisch verlustlos in niedrigere schmelzende überszuführen, die in den für die Oxydation günstigen Bereich liegen.

001299

Dir. H. Prof. Dr. Martin
H. Dir. Dr. Hagemann
H. Lüben
Betr. Kontrolle

Ruhbenzin-Aktiengesellschaft

Betriebslabor II V/G

Paraffin - Koks

, den 4. Dez. 1939.

Herrn Dr. Roelen.

Beiliegend übersende ich Ihnen eine Probe der
Krackfraktion 50 - 250°C der Märkischen Seifenindustrie
für Ihre Versuche. Aus der Analyse ist ersichtlich, daß es sich
um ein hocholefinisches Produkt handelt.

Ddr. H. Dir. Dr. Hagemann

001300

001301

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

G

~~000000~~

Datum

Erzeugnis: **Crackfraktion v. 50 - 250°C**

Anlage: **Märkische Seifenindustrie**

Witten/Ruhr.

Wag.Nr.

		Siedeverhalten (A. S. T. M.) (Engl.-Übbel.)			
Farbe:		Beginn: 57 %	— 200° 80,0 %	5% 70 °C	
Geruch:		— 30° %	— 210° 83,0 %	15% 84 °C	
Spez. Gew.: 0,728/15°		— 40° %	— 220° 84,5 %	25% 96 °C	
H ₂ SO ₄ Reakt:		— 50° %	— 230° 87,0 %	35% 109 °C	
Dimethylsulfatzahl:		— 60° %	— 240° 88,5 %	45% 123 °C	
Olefine: 62 %		— 70° 5,0 %	— 250° 90,0 %	55% 140 °C	
Anilinpunkt (Orig.):		— 80° 13,0 %	— 260° 91,5 %	65% 163 °C	
„ (ent arom.):		— 90° 19,5 %	— 270° 92,5 %	75% 183 °C	
Jodzahl: 152		— 100° 28,0 %	— 280° 93,5 %	85% 222 °C	
Abblasetest:		— 110° 36,0 %	— 290° 94,0 %	95% 302 °C	
Säurezahl: = 0,24		— 120° 44,0 %	— 300° 94,5 %	K.Z. = 149,2	
Viskosität: = 0,52		— 130° 51,0 %	— 310° %		
Trübungspunkt:		— 140° 55,0 %	— 320° %		
Stockpunkt:		— 150° 60,0 %	— 330° %		
Ausflockungspunkt:		— 160° 64,0 %	— 340° %		
Dampfdruck:		— 170° 69,0 %	— 350° %		
Oktanzahl:		— 180° 74,0 %	— 360° %		
Bemerkungen:		— 190° 78,0 %			

		302 °C	95 %
Nachlauf	0,5 %	°C	%
Rückstand	1,0 %	°C	%
Dest. Verlust	3,5 %	°C	%

Betriebslaboratorium, den **4. Dez.** 19**39.**

Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtien
Betriebslabor II
V/Wa.

, den 20. Oktober 1939.

~~120120~~

~~120120~~

Herrn Dir. Alberts!

Betr.: Hartparaffin Witten, hergestellt aus Hoeschprodukt.

Das mir übersandte rohe Hartparaffin aus Witten wurde im Originalzustand und nach Bleichung mit 12 % Tonsil untersucht. Die Ergebnisse sind folgende:

	Hartparaffin roh /	Hartparaffin gebleicht
Farbe:	grau-braun	weiss
Stockpunkt, Drehmeth.	95,2	91,4
Fließpunkt	105,3	106,8
Tropfpunkt	105,8	107,1
N.Z.*	neutral	neutral
V.Z.	1,34	0,05
Penetrometerzahl	5,0	5,8
Produkt I	8,3 %	13,7 %

Produkt I wurde bestimmt durch Lösen in Chloroform und Aceton im Verhältnis 3 : 2 bei Zimmertemperatur bis zur Konstanz. Die hierfür erforderliche Zeit beträgt 2 Stunden.

Das gebleichte Produkt ist unseren Hartwachsen gleichwertig und entspricht auch den Anforderungen der Sidolwerke.

Ddr. H. Lüben
H. Wilke.

Wilke

001302

Durchschrift

Rubigen Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 15. November 1938.
RB. Abt. DVA. Es/Tk.

Druckversuchsanlage.

~~1938~~ (1938)

Zusammensetzung von Paraffingatsch bei der Drucksynthese.

Unter Bezug auf die Aktennotiz Dr. Felde vom 20. 10. 38. Nr. 607 (betreffend Eigenschaften des Paraffingatsches für die Fettsäure-Synthese) überreiche ich in den Anlagen DVA. 23 - 25 ergänzendes Material über Drucksynthese-Paraffingatsch.

In Anlage Nr. 23 sind unsere Untersuchungsergebnisse mit Paraffingatsch denen der Märkischen Siefenindustrie gegenübergestellt. Es ergibt sich weitgehende Übereinstimmung.

In Anlage Nr. 24 sind zwei Siedekurven von Druckparaffin ($> 320^{\circ}$) gegenübergestellt.

Anlage Nr. 25 enthält Angaben über die Eigenschaften der verschiedenen Druckparaffin - Fraktionen.

Ddr.: A.,

Hg.,

Lh.,

H.,

Roe.,

V.,

W.,

001303

Drucksynthese

D.K.A. Nr. 25

Eigenschaften von Druckparaffin - Fraktionen
Aus Paraffingatsch, Vakuumdestillation bei 13mmHg

Ofen 8 640 Betriebsstein
185,3° Patü
Thacum-Kontakt

Fraktion	1	2	3	4	5	6	Verlust
Siedebereich: umger auf 760 +)	bis 320°	320°- 350°	350°- 410°	410°- 475°	475°- 500°	>500°	
Gew.% des Gesam- produktes	28,3	12,0	22,8	8,5	7,0	18,7	1,7
Gew.% des Paraffins (>320°)	-	17,4	33,0	12,3	10,2	27,2	-
d ₁₅	0,769	0,784	0,826	0,832	0,878	0,930	-
Stockpunkt °C	5,5 ^{*)}	19,0 ^{*)}	39-40	55-56	62-63	92-93	-
Jodzahl (Wijs)	5,0	2,5	1,9	1,6	1,8	2,7	-
V.Z.	1,97	1,94	0,84	0,67	0,67	-	-

*) Umrechnung nach Beale und Docksey. 3. Inst. of Petrol. Technol. 21.
860 (1936)

*) im Stilling-Apparat

001304

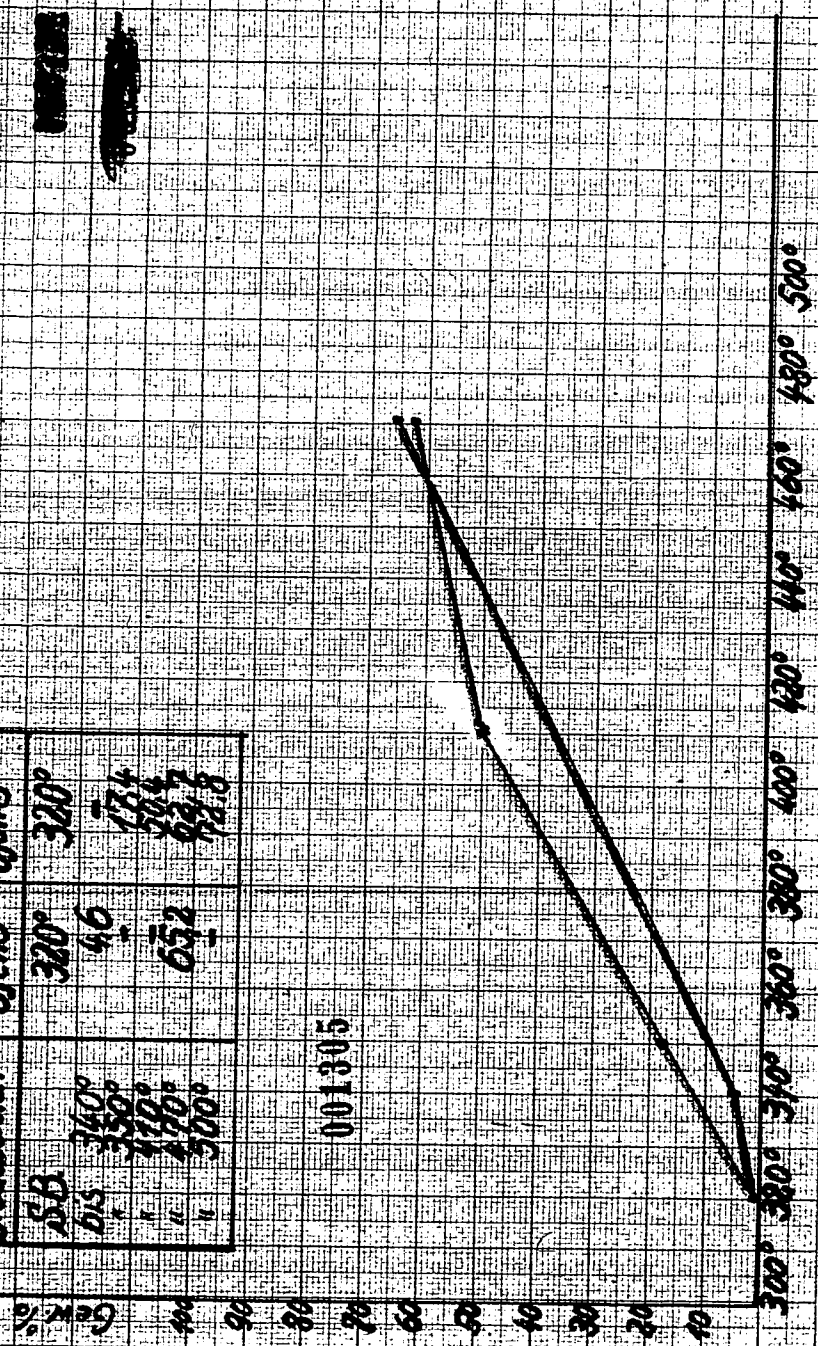
9.11.1938.

Drucksynthese
 DfA Nr. 2
 Steckkurve von Druckparaffin 6320° von 13 mm
 auf Atmospharendruck umgeschriebe.

Ofen 3 200 Betriebs-
 1000
 Thorium-Konzentration
 Ofen 8 240 Betriebs-
 1000
 Thorium-Konzentration

Steckkurve	Ofen 3	Ofen 8
SB	320°	320°
bis	46	78.4
"	65.2	59.4
"		69.7
"		72.8

001305



8-11-1938.

Drucksynthese

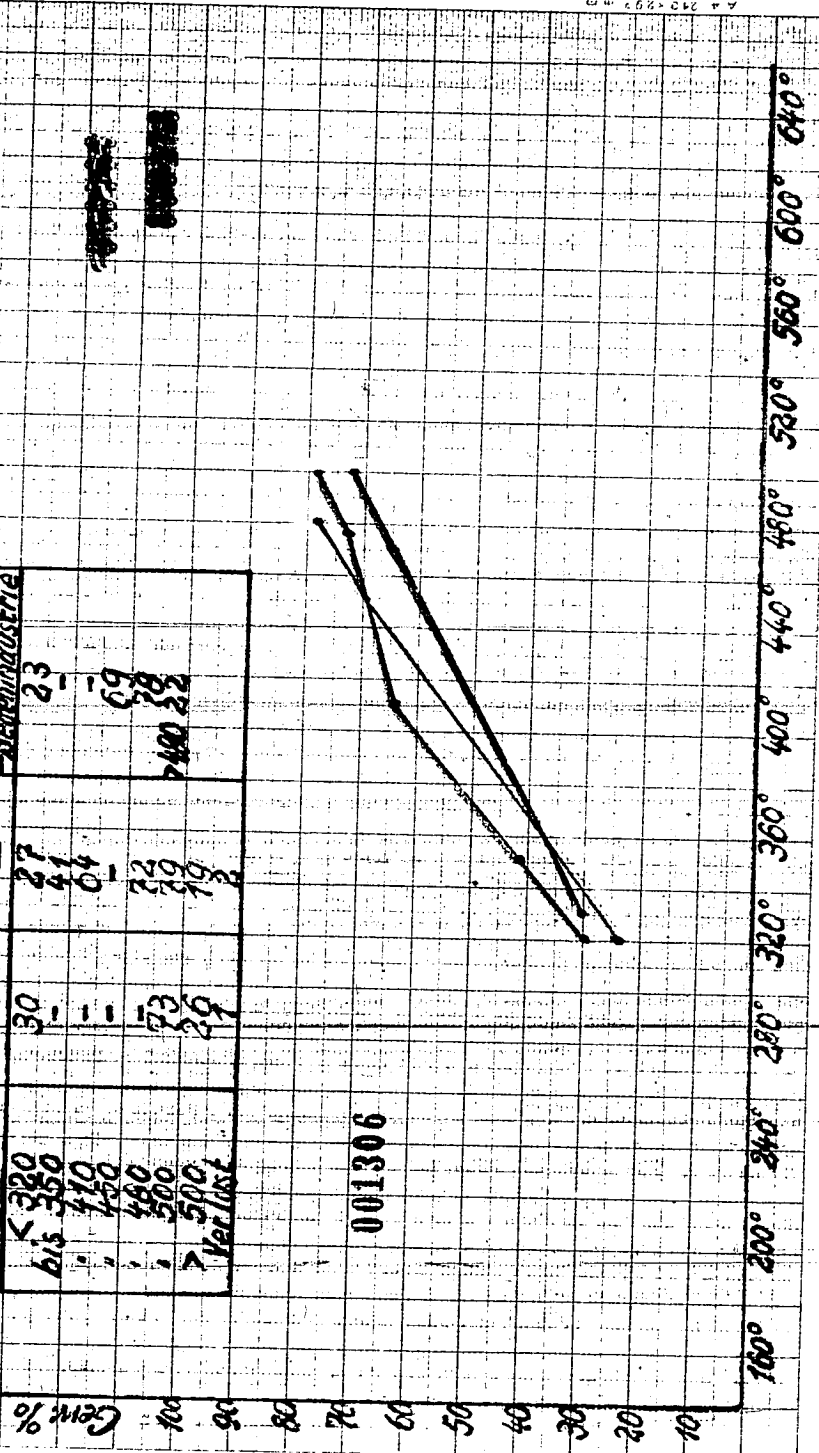
D.V.A. Nr. 23

Vakuumdestillation von Paraffingatsch

Siedekurve im Smb auf Atmosphärendruck umgerechnet

Siedebereich	Ofen 1	Ofen 8	nachwirklicher Siedebereich
< 320	30	27	23
bis 350	-	41	-
" 410	-	64	69
" 450	-	61	58
" 480	73	22	240
" 500	29	19	23
> 500 Verlust	29	18	

001306



Ofen 1. Kobalt-Thorium-Produkt
193.7, 312 Betriebsst. 2. Aufl.
Ofen 8. Kobalt-Thorium-Produkt
196.3, 688 Betriebsst. 2. Aufl.
Durchschnittswerte der
Marktschen Seite Industrie

7.11.38. Ca.

Rudolf Diesel Aktiengesellschaft
Oberhausen, Holten
Betriebslabor I

V/Gr.

, den 8. Nov. 1938

~~CONFIDENTIAL~~

Herrn Prof. Dr. Martin !

~~CONFIDENTIAL~~

Betrifft: Paraffin der Drucksynthese zur Fettsäureherstellung

Nach Rücksprache mit Herrn Dir. Dr. Hagemann über sende ich Ihnen nachstehend die Angaben über den Anteil der flüssigen Produkte der Drucksynthese, der zur Fettsäureherstellung geeignet ist. Bei zweistufigem Betrieb der Drucksynthese werden im Mittel etwa 22 - 25 Gew. % der flüssigen Produkte oberhalb 320° sieden. Von diesem Anteil sind 65 - 70 % direkt verwendbar; d.h. etwa 2/3 des Paraffins oberhalb 320° sieden zwischen 320 und 450° und können durch geeignete Maßnahmen abgetrennt werden. Das Hartparaffin oberhalb 450° kann nach Spaltung ebenfalls oxydiert werden. Dabei verläuft die Spaltung mit etwa 70 - 80 % Ausbeute, während der Rest aus Benzin und Dieselöl besteht. Der Gasverlust bei der Spaltung von Hartparaffin ist äusserst gering. Insgesamt sind demnach etwa 20 - 23% der flüssigen Produkte oder 91 - 92 % des über 320° siedenden Paraffins zur Fettsäureherstellung geeignet.

Ddr. H. Dir. Dr. Hagemann
H. Dir. Alberts
H. Dipl. Ing. Wilke
H. Dr. Bahr

Wilke

001307