

2. April 1941

3445 - 30/501 - 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 Schaal aus dem Jahr 1884<sup>1)</sup>, 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 angewendeten Verfahren nicht geeignet waren in technisch einwandfreier Weise die Oxydation von Paraffin zu ermöglichen.

~~001309~~

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 verweisen<sup>2)</sup>; besonders intensiv hat sich die I.G. Farbenindustrie mit diesem Problem befaßt<sup>3)</sup>, 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 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 Paraffinoxydation 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 Seifenindustrie<sup>4)</sup>, 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 Ausgangsmaterials von entscheidender Bedeutung. Speziell die Eigen-

001309

schaft, die bei den niedrig molekularen Produkten innerhalb des Benzinsiedebereichs die schlechte motorische Verwendbarkeit bedingt, nämlich die rein aliphatische Struktur mit geringen Verzweigungen, 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  $160^{\circ}$  ohne Katalysatoren oder bei  $100$  bis  $120^{\circ}$  bei Anwesenheit von Katalysatoren leicht angreift, lagern sie noch leicht Chlor und Anderes an.

Die eigentlichen Seifenfettsäuren reichen von einem C-Zahlbereich von  $C_{12}$  bis etwa  $C_{18}$ , d.h. von den natürlichen Fettsäuren kommen

Laurinsäure  
Myristinsäure  
Palmitinsäure  
Stearinsäure

in Frage. Da aber bei einer Oxydation die endständigen  $CH_3$ -Gruppen nur in untergeordneter Weise angegriffen werden, tritt eine starke Spaltung des Kohlenwasserstoffmoleküls ein. Der Angriff auf die mittelständigen  $CH_2$ -Gruppen ist sogar so ausgeprägt, daß man von einem Paraffin mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 290, entsprechend  $C_{20}$  bis  $C_{21}$

001310

Durchschrift

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-Atomzahl<sup>5)</sup>. 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 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 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:

Gasolkohlenwasserstoff	15 Gew. %
Benzin bis 200°	55 "
Dieselloil von 200 bis 320°	25 "
Paraffin > 320°	5 "

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

dung finden, da die für die Oxydation weniger brauchbaren Anteile, d.h. die oberhalb 450° siedenden Kohlenwasserstoffe nur in so geringer Menge vertreten war,<sup>2)</sup> daß sie bei der Reaktion keine störenden Einflüsse geltend machen konnten. In Fortentwicklung der Normaldrucksynthese wurde dann später die Synthese auch bei etwas erhöhten Drucken durchgeführt, wobei ein etwas geringerer 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 folgendermaßen:

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 C<sub>60</sub> hinaus. Es kann, falls eine Verwendung als "Paraffin" nicht möglich sein sollte, auch für die Fettsäuresynthese herangezogen werden, muß dann allerdings vorher aufgespalten werden. Eine derartige Spaltung läßt sich<sup>6)</sup> thermisch bei verhältnismäßig niedrigen Drucken und entsprechenden Temperaturen durchführen und führt dann in einer Ausbeute von etwa 60 bis 70 % zu einem stark olefinischen Material,

001313

das 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 wesentlich mehr paraffinische Kohlenwasserstoffe als über 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

001314

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 besritten 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 so 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 Sifenfettsäuren 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 waren. 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 Wachsester zu erzeugen.

001315



*Ruhrbenzin-Mischgesellschaft*  
*Oberhausen-Köln*

001316

- 1) Schaal, 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. Imhausen, Fette und Seifen 44, 1937, 411
- 5) E. Jantsen, W. Rheinheimer und W. Asche  
Fette und Seifen 45, 1938, 388
- 6) Märkische Seifenindustrie, M 137 698 IVd/120 (11)  
Angemeldet am: 3. 4. 37  
Ausgelegt am: 12.12. 40

