

A N G E W A N D T E C H E M I E

Ausgabe B • 20. Jahrgang • Nr. 3 • Seite 61–88 • März 1948

TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHER TEIL

CHEMISCHE TECHNIK · VERFAHRENSTECHNIK · APPARATEBAU

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemische Technik“

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Zur Frage der Herstellung synthetischer Fettprodukte in Deutschland

Von Dr.-Ing. WERNER WACHS und Dipl.-Ing. Dr. Dr. JOSEF REITSTÖTTER

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft Berlin-Dahlem

Unter Zugrundelegung der heute in Deutschland gegebenen Fabrikationsmöglichkeiten werden die vorliegenden chemischen, technischen und wirtschaftlichen Aussichten erörtert, inwieweit natürliche Fette sowohl für Ernährungs- wie technische Zwecke durch synthetische Produkte ersetzt werden können.

Der große Mangel an Ölen und Fetten für die Ernährung als auch für technische Zwecke¹⁾ und die Schwierigkeiten der Einfuhr geben der Herstellung synthetischer Fettprodukte wieder eine besondere Bedeutung und werden voraussichtlich zu einem erneuten Anstieg ihrer Produktionsziffern führen. Daß Deutschland schon immer hinsichtlich seines Fettverbrauchs vom Ausland abhängig war, geht aus nachstehender Gegenüberstellung hervor: Bei einem Fettverzehr im Jahre 1938 von 603000 t Butter, 455000 t Speck und 613000 t Margarine (1) wurden im Jahre 1939 in den Monaten Januar bis Juli folgende Fettmengen eingeführt: Pflanzenöle 59000 t, Butter 49000 t, Rinder- und Schweinefett 37000 t, Wal- und Fischöle 77000 t, deutsches Walöl 86000 t (2). Das Ziel, tierische und pflanzliche Fette für die Ernährung freizumachen, gilt unverändert weiter.

Während im Jahre 1936 insgesamt in Deutschland für Ernährungs- und technische Zwecke 2,2 Millionen t natürlicher Fette verbraucht wurden, wovon etwa 250000 t der Versorgung Deutschlands mit Wasch- und Textilhilfsmitteln dienten, dürften 1943 neben etwa 67000 t Mersolsäure und etwa 33000 t Fetsäure aus der Paraffinoxidation wohl nur wenige tausend Tonnen natürlichen Fettes technischen Zwecken zur Verfügung gestellt worden sein. Der Ersatz natürlicher Fette durch synthetische Produkte für technische Zwecke war also zweifellos in hohem Maße erreicht.

Als technisch durchgebildet können heute drei Arbeitsverfahren angesehen werden:

1. Die Paraffinoxidation,
2. die Sulfohalogenierung,
3. die Oxosynthese.

Die Gewinnung synthetischer Fetsäuren durch Kalischmelze chlorierter Kohlenwasserstoffe bzw. durch Verseifung aliphatischer Nitroverbindungen hat noch keine großindustrielle Bedeutung erlangt. Auch die Verfahren der biologischen Fettsynthese über Hefe oder aus Insektenlarven sind noch so im Fluß, daß sie bei der vorliegenden wirtschaftlichen und technologischen Betrachtung unberücksichtigt bleiben können²⁾.

Herstellung synthetischer Fetsäuren durch Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen

In den natürlichen Fetten kommen fast ausnahmslos geradkettige gesättigte und ungesättigte Fetsäuren vor, deren Kette aus einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen

¹⁾ Nach einem Weiβbuch der britischen Regierung soll der Mangel an Ölfrüchten auch durch Neuapfanzungen nicht vor 1960 überwunden werden können.

²⁾ Vgl. E. Schmidt, diese Ztschr. A 59, 16 [1947].

von etwa C_{10} — C_{22} im Molekül besteht. Nur sehr selten findet man Säuren mit verzweigtem oder cyclischem Aufbau. Will man also Fettsäuren für technische Produkte oder für Speisefette herstellen, so muß man versuchen, Säuren zu gewinnen, die den natürlich vorkommenden in ihrer Zusammensetzung entsprechen.

Heutzutage ist die Industrie durch die Oxydation der Paraffine imstande, Fettsäuregemische zu liefern, die sich von den natürlichen kaum unterscheiden. Es muß aber beachtet werden, daß bei der Oxydation auch Fettsäuren mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen in der Kette entstehen. Hierzu kommt weiter, daß sich hierbei praktisch fast keine ungesättigten Säuren bilden.

Die Entwicklung, die mit dem Vorschlag von E. Schaal „Fettsäuren durch Oxydation der Paraffine zu gewinnen“ 1884 ihren Anfang nahm (3), ist besonders in Kriegszeiten³⁾ stark gefördert und im vergangenen Kriege in Deutschland zu einem gewissen Abschluß gebracht worden.

Die technische Auswertung der von interessierten Kreisen entwickelten Arbeitsweisen erfolgte seit 1938 in einer Arbeitsgemeinschaft der früheren I.G. Farbenindustrie, Henkel & Cie., Düsseldorf, Märkischen Seifenindustrie, Witten/Ruhr. Großtechnische Anlagen befinden sich in Witten/Ruhr mit einer Erzeugung von 40 000 t, sowie in Oppau mit 20 000 t Gatsch je Jahr⁴⁾.

Während man zu Anfang der Entwicklung bis in die Zeit nach dem ersten Weltkrieg der Ansicht war, daß unabhängig von der Qualität des Ausgangsmaterials durch Wahl eines geeigneten Katalysators die Qualität der Fettsäuren zu beeinflussen sei, zeigte die weitere Entwicklung, daß die Zusammensetzung des eingesetzten Ausgangsmaterials auf die Eigenschaften der Endprodukte von bestimmunggebendem Einfluß (4) ist, wenn auch die anzuwendenden Katalysatoren Geschwindigkeit und Qualität maßgeblich beeinflussen.

Im Einklang mit den theoretischen Vorstellungen ergeben die praktischen Erfahrungen, daß zur Herstellung von zur Gewinnung von Speisefetten dienenden Fettsäuren nur die Paraffine geeignet sind, die unverzweigte und gesättigte Kohlenstoffketten besitzen. Verzweigte Kohlenwasserstoffe geben zum Teil verzweigte Säuren, die im Organismus Schädigungen verursachen. Cyclische oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe geben bei der Oxydation Polymerisationsprodukte, die sich in Nebenreaktionen bilden. Bei der Seifenfabrikation stören verzweigt-kettige Fettsäuren nicht.

³⁾ Im ersten Weltkrieg wurden bereits technische Versuche von D. Fanto & Co., Pardubitz, ausgeführt. Schweiz. Pat. 82057/1916, auch G. Schicht A.G. und A. Gruen, Österreich. Pat. 89635.

⁴⁾ 1931 hat bereits die I.G. Farbenindustrie gemeinsam mit der Standard Oil von New Jersey eine große Versuchsanlage in Baton Rouge, welche täglich 3 t Fett erzeugen konnte, in Betrieb gesetzt. Bis zum Eintritt der USA in den Krieg wurde dort nach Arbeitsweisen gearbeitet, die durch die spätere Entwicklung in Deutschland überholt worden sind.

In Deutschland hat man aus dieser Erkenntnis die praktische Folgerung gezogen, daß als Ausgangsprodukte für technische Zwecke nur folgende Rohstoffe in Frage kommen:

1. Paraffinkohlenwasserstoffe, gewonnen durch Verschmelzung von Braunkohle (Weichparaffin 40%),
2. Tieftemperaturhydrierungsparaffin aus Braunkohle, durch milde Hydrierung gewonnen (TTH-Paraffin),
3. Synthetische Paraffine (*Fischer-Gatsch*),
4. Erdölparaffine.

Es ist nicht bekanntgeworden, daß die zahlreichen Arbeiten russischer Forscher zu technisch brauchbaren Ergebnissen geführt haben. Wir glauben den Grund hierfür darin zu sehen, daß die diesen Arbeiten zugrunde liegenden Rohstoffe noch naphthenhaltig waren. Es ist aber bisher nicht gelungen, die Oxydationsprodukte der Naphthene im Oxydationsgemisch von den technisch verwertbaren Fettsäuren befriedigend abzutrennen.

Von den vier erwähnten Rohprodukten besitzen die synthetischen Paraffine die größte Bedeutung, weil sie in großen Mengen hergestellt und ohne Vorreinigung direkt der Oxydation zugeführt werden können.

Bei der Hydrierung von Kohlenoxyd im Wassergas nach *Fischer* und *Tropsch* (5) fallen u. a. auch Weichparaffine an, die für die Fettsäuregewinnung brauchbar sind. Durch entsprechende Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen gelingt es, laboratoriumsmäßig nach dem Mitteldruckverfahren (6) bis zu 70% des Primärproduktes, den sogenannten *Fischer-Gatsch* zu erhalten.

Vor der Oxydation müssen die tief- und hochsiedenden Anteile durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden, um den Anfall an zu niedrig- und zu hochmolekularen Fettsäuren herabzusetzen (7). A. *Inhausen* (8) — Märkische Seifenindustrie Witten-Ruhr — verwandte als erster *Fischer-Gatsch* für großtechnische Zwecke (9).

Für *Fischer-Gatsch* wird folgende Zusammensetzung angegeben:

$C_{16}-C_{19}$	27,1%
$C_{19}-C_{22}$	31,0%
$C_{22}-C_{25}$	23,7%
$C_{25}-C_{27}$	11,7%
über C_{28}	1,7%

In der Technik bevorzugt man heute die Fraktion zwischen C_{20} und C_{30} .

Die Oxydationsbedingungen

Reaktionsmechanismus

Die Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen zeigt alle Charakteristika von Kettenreaktionen. Da sich solche Reaktionen von gewöhnlichen chemischen Umsetzungen durch das Auftreten besonders reaktionsfähiger Teilchen auszeichnen, wirkt jeder Einfluß, der die Produktion oder Vernichtung aktiver Teilchen betrifft, stark beschleunigend oder verzögernd. Deshalb ergibt sich eine große Empfindlichkeit gegen die verschiedensten Zusätze und Verunreinigungen, u. U. auch gegen Belichtung (als kettenabbrechender Faktor kann auch die Gefäßwand wirken, und es kann sein, daß die Reaktion in Gefäßen geringer Dimension viel langsamer verläuft als in größeren).

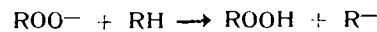
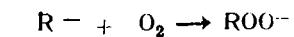
Wie *G. Gee* (10) in einem Vortrag auf der Tagung 1945 der Faraday-Society in London über „Tieftemperatur-Oxydation von Kohlenwasserstoffen“ feststellte, besteht weitgehende Übereinstimmung, daß die ersten isolierbaren Zwischenprodukte bei der Kohlenwasserstoff-Oxydation peroxydischen Charakters sind. Daher gilt wie bei jeder Oxydation von Kohlenwasserstoffen das Problem:

- Bestimmung der Struktur der Peroxyde,
- Isolierung und Charakterisierung weiterer Oxydationsprodukte aus späteren Stadien der Oxydation.

Aufklärung des Reaktionsmechanismus

Übereinstimmung scheint ebenfalls weitgehend über die Beteiligung freier Radikale zu bestehen:

^{a)} Die aus dem *Fischer-Tropsch*-Verfahren stammenden Kohlenwasserstoffe enthalten immerhin noch etwa 10–50% verzweigte Kohlenwasserstoffe. Das Fehlen von ungesättigten Verbindungen macht sie aber trotzdem wertvoll.



(R = Kohlenwasserstoffradikal, RH = Kohlenwasserstoff)

Nach *W. A. Waters* (11) soll Dehydrierung durch Abspaltung neutralen Wasserstoffs bei der Autoxydation flüssiger Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Aus den sauerstoff-haltigen Produkten der Paraffinoxidation wurden bisher folgende Verbindungen isoliert: Peroxyde, Fettsäuren mit unverzweigter Kette C_1-C_{25} , Aldehyde, primäre und sekundäre Alkohole, Ketone, Ester, Oxysäuren, Dicarbonsäuren und Ketosäuren. Außerdem wurden auch bei Oxydation von *Fischer-Gatsch* in geringen Mengen Fettsäuren mit verzweigter Kette isoliert^{b)}.

Aus den Reaktionsprodukten Schlußfolgerungen über den Verlauf der Oxydation zu ziehen, ist deshalb so schwer, weil die primär entstandenen Oxydationsprodukte noch weiter oxydiert werden. So konnte schon *E. Zerner* (12) feststellen, daß unter den Bedingungen der Oxydation Nonansäure sich praktisch nicht verändert, Laurinsäure bereits merklich, Stearinsäure sehr stark angegriffen wird.

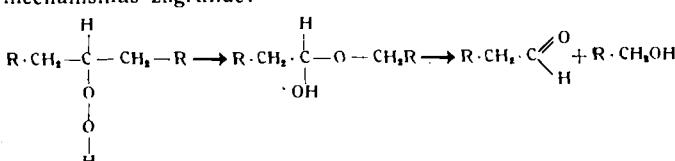
Die Versuche, an reinen Kohlenwasserstoffen die Oxydation zu ergründen, gaben ebenfalls keine eindeutigen Ergebnisse. Die Oxydation von reinem Eikosan $C_{20}H_{42}$ durch *G. Wietzel* nach heute in der Technik üblichen Verfahren ergab auch die ganze Reihe der homologen Fettsäuren (9).

Da lange Ketten, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen, als homöopolare Verbindungen sehr viele gleichwertige Angriffspunkte für den Sauerstoff bieten, führt die Oxydation der Paraffine zu einer Mischung vieler verschiedenartiger Oxydationsprodukte, die z. T. aus homologen Reihen bestehen, wie Alkohole, Ketone, Aldehyde.

Bei verzweigtkettigen Kohlenwasserstoffen besteht über die Stellen des Sauerstoff-Angriffs noch große Unklarheit. Im Einklang mit den Erfahrungen von *F. O. Rice* (11) über den chemischen Zerfall von Kohlenwasserstoffen muß aber angenommen werden, daß tertiäre C-Atome vor sekundären und diese vor primären bevorzugt sind. *Rice* fand die relativen Wahrscheinlichkeiten für den Angriff von Alkyradikalen an primären, sekundären, tertiären Kohlenstoffatomen wie 1:3:33 bei 300°C und wie 1:2:10 bei 600°C.

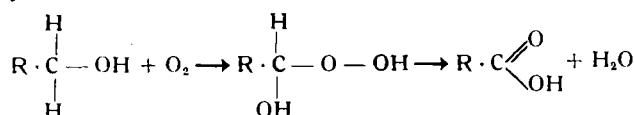
Die theoretischen Vorstellungen der Paraffinoxidation gehen hauptsächlich auf die Arbeiten von *A. Rieche* zurück (12), der die Wichtigkeit der Peroxyde für Oxydationsvorgänge betonte.

Wie vorher gezeigt wurde, bildet das Peroxyd sich in einer Kettenreaktion aus dem molekularen Sauerstoff und den hydrierten Kohlenwasserstoffen. Dem weiteren Verlauf der Oxydation liegt nach den Anschauungen von *Rieche* (13) folgender Reaktionsmechanismus zugrunde:

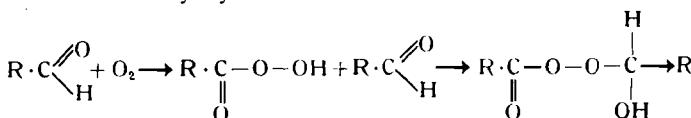


Unter Umlagerung und Disproportionierung bilden sich je 1 Mol Alkohol und 1 Mol Aldehyd.

Oxydation des Alkohols zur Fettsäure:



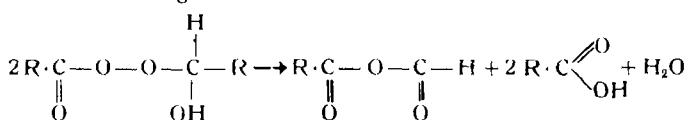
Oxydation des Aldehyds zur Persäure und Bildung eines Peresters des Aldehyhydrats:



^{b)} Laktone und Estolide bilden sich in Spuren bei jeder Oxydation, gleichgültig wie das Ausgangsmaterial beschaffen ist.

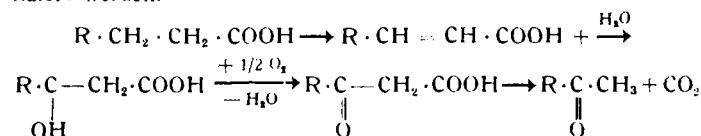
Zersetzung des Peresters bei Gegenwart von Wasser: $2 R \cdot C \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$

bei Wasserentzug:



Bei der Weiteroxydation der Fettsäuren tritt wahrscheinlich durch Dehydrierung (über Peroxyd-Bildung) der der COOH-Gruppe benachbarten CH₂-Gruppe und nach Umlagerung und CO₂-Abspaltung Bildung niedermolekularer Fettsäuren ein (14).

Ein kleiner Teil der entstandenen Fettsäuren unterliegt auch einer β -Oxydation, wie sie bei der Ketonanzigkeit der Fette (15) auftritt, denn es konnten einwandfrei die homologen Methylketone nachgewiesen werden. Auch Keto- und Oxysäuren konnten identifiziert werden.



Zum kleinen Teil scheint auch eine ω -Oxydation zu erfolgen, da in der Rohfettsäure sich einige Prozente sowohl wasserlöslicher als auch wasserunlöslicher Dicarbonsäuren finden.

Katalysatoren

Schon frühzeitig hatte man erkannt (12), daß bei hohen Temperaturen (ca. 160°) Katalysatoren die Reaktion kaum wirksam beschleunigen, bei ca. 100° aber größte Vorteile aufweisen. Man gelangte auch bald zur Erkenntnis, daß die Gegenwart von Katalysatoren zu einer beschleunigten Bildung von sauerstoff-haltigen Oxydationsprodukten (Peroxyden) führt, welche die eigentlichen Beschleuniger der Reaktion sind.

Der Zusatz von Katalysatoren bewirkt, daß die Induktionsperiode, das ist die Zeit vom Beginn der Sauerstoff-Aufnahme bis zum Auftreten der ersten sauren Oxydationsprodukte, wesentlich verkürzt wird. In dieser Zeit treten Peroxyde auf, deren Konzentration durch Gegenwart von Katalysatoren erhöht wird.

Die Autoxydationskatalysatoren können daher unterteilt werden:

1. Primäre Katalysatoren, die den Kohlenwasserstoff angreifen, ein H-Atom entziehen und aktive Kohlenwasserstoff-Radikale produzieren, wie Peroxyde.
2. Sekundäre Katalysatoren wie Kobalt-, Mangansalze usw., welche die Zersetzung der Peroxyde befördern und dabei die stationäre Konzentration von OH-Radikalen vergrößern.

Die Zahl der Verbindungen, die als Katalysatoren vorgeschlagen wurden, geht in die Hunderte.

Schon frühzeitig hatte man die spezifische Wirkung von Mangan als Oxydationskatalysator erkannt, das meist als Kation in Verbindung mit organischen Resten wie Klupanodonsäure (16), enol-artigen Verbindungen (17) u. a. verwendet wurde in der Annahme, daß aktiver Sauerstoff sich leicht an Doppelbindungen anlagert und dadurch die Konzentration an primären Katalysatoren erhöht wird. Diese Annahme konnte aber widerlegt werden. Marteau und Mouval (18) prüften die Peroxyd-Bildung bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen und vegetabilischen Ölen. Sie ließen diese Stoffe in dünner Schicht bei 150 bis 300° durch erhitzte Rohre fließen. Paraffine und Vaselinöle bildeten Peroxyde in größeren Mengen als Erdnußöl, Rapsöl und Ricinusöl. Der organische Säurerest (19) dient praktisch also nur dazu, die Löslichkeit des Katalysators im Paraffin bzw. im Oxydationsgemisch zu erhöhen, um so seine Aktivität zu steigern. Schließlich wurde KMnO₄ als bester Katalysator erkannt (20).

Man weiß heute, daß man durch die Wahl der Katalysatoren die Richtung des Oxydationsverlaufes beeinflussen kann. So wird z. B. durch Verwendung von KMnO₄ die Bildung von Oxysäuren auf ein Minimum herabgedrückt (21).

Druck und Gasverteilung

Die Geschwindigkeit der Oxydation ist proportional der Konzentration des im Substrat gelösten Sauerstoffs. Da eine heterogene Reaktion vorliegt, ist diese ihrerseits abhängig:

1. vom Partialdruck des Sauerstoffs im Gasraum,
2. von der Gasverteilung im Reaktionsmedium.

Die Reaktion verläuft also um so schneller, je höher der Druck gehalten wird. Nach Franz Fischer und W. Schneider (22) wird durch Drucksteigerung die Oxydation von Paraffin wie folgt verkürzt:

15 at	8 h
30 at	4 h
60 at	2 h

Mit steigendem Druck sinkt allerdings die Ausbeute an Fettsäuren, da unter diesen Bedingungen ein weiterer Angriff der primären Oxydationsprodukte erfolgt. Die technischen Anlagen in Deutschland arbeiten daher ohne Überdruck, was auch apparativ sehr vorteilhaft ist.

Eine besonders feine Verteilung der eingeblasenen Luft hat sich in bezug auf die Qualität der Fettsäuren als sehr günstig erwiesen. Durch Einführung von Filterkerzen (23) oder fein durchlochten Aluminiumböden hat man eine höchstmögliche Verteilung der Luft in der Flüssigkeit erreicht bei gleichzeitiger Verringerung der zur Oxydation notwendigen Luftmenge, Bild 1. Die Oxydationsprodukte sind hellgelb — im anderen Falle tiefbraun — und geben ausgezeichnete Fettsäuren.

Die Temperatur

Die Ausnutzung des Luftsauerstoffes bei hohen Temperaturen ist selbstredend sehr gering. Auch tritt bei höheren Temperaturen infolge verstärkter Sekundärreaktionen die Bildung von Oxysäuren in den Vordergrund. Während man früher bei 160—180° arbeitete, bevorzugt man jetzt Reaktionstemperaturen um 100°, die bei Gegenwart von Katalysatoren die besten Fettsäuren liefern (25), Bild 2.

Arbeitsmethoden der großtechnischen Anlagen

Das technische Verfahren der Fettsäuresynthese, Bild 3, zerfällt in

1. Oxydationsstufe,
2. Aufarbeitungsstufe.

- a) Verseifung des Oxydationserzeugnisses,
- b) Abtrennen des Unverseifbaren,
- c) Spaltung der Rohseife,
- d) Destillation der Rohsäure.

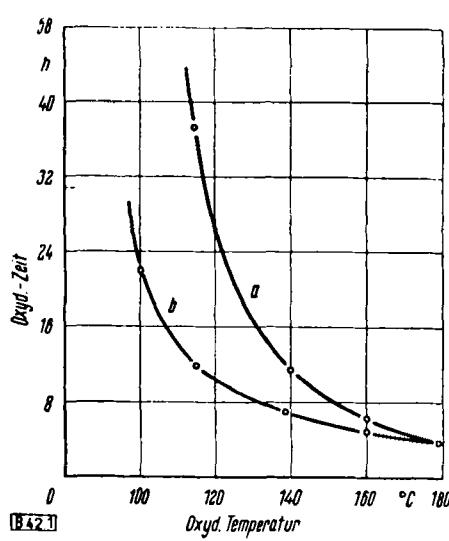


Bild 1
Einfluß der Luftverteilung auf die Oxydationszeit
a Raschigringe
b Filterkerzen
Nach 25 kg-Versuchen (I.G. Farbenindustrie)

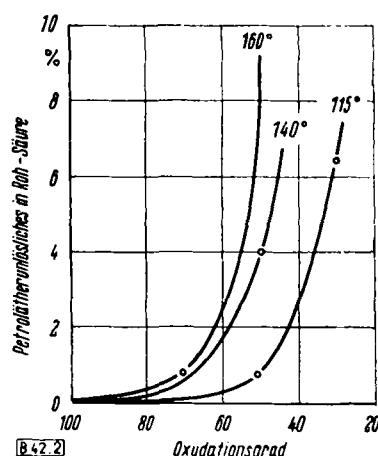


Bild 2
Bildung von Oxysäuren in der Rohsäure in Abhängigkeit von Temperatur und Oxydationsgrad nach Versuchen der I.G. Farbenindustrie

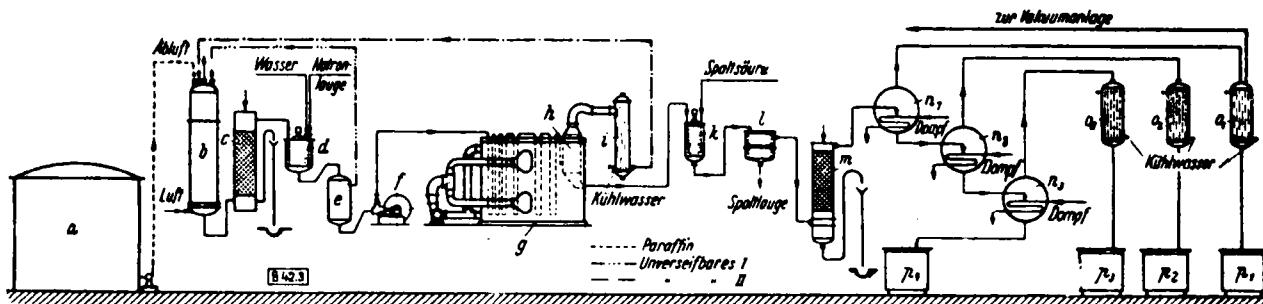


Bild 3
Schema des Fabrikationsgangs

a Paraffinbehälter
b Oxydationsofen
c Waschturm
d Verseifungskessel mit Rührwerk
e Absitzbehälter zum Abtrennen des Unverseifbaren I
f Kolbenpumpe
g Destillationsofen

P₁, P₂, P₃, P₄ Sammelbehälter für die einzelnen Schnitte der Fettsäuren

h Seifenabscheider
i Kübler
k Spaltkessel mit Rührwerk
l Trennbehälter zum Abtrennen der Spaltlauge
m Waschturm zum Entfernen restlicher Mineralsäuren
n₁, n₂, n₃ Teile einer Destillationskammer
o₁, o₂, o₃ Fettsäurekübler

Oxydationsstufe

Die Oxydation der Paraffine erfolgt nach der Arbeitsweise der Verfahrensgemeinschaft ohne Überdruck bei Temperaturen um 100° in Gegenwart eines Katalysators mit Luftsauerstoff. Fischer-Gatsch kann unmittelbar oxydiert werden, bei TTH-Paraffin und Weichparaffin 40° müssen u. U. vor der Oxydation Reinigungsverfahren eingeschaltet werden. Erdölparaffine wurden in Deutschland kaum oxydiert. Die von anderer Seite (26) in Vorschlag gebrachte Arbeitsweise der Oxydation mit Überdruck (bis 25 atü) hat großtechnisch seine Bewährung noch nicht bewiesen.

In das erwärmte flüssige Paraffin, das sich in hohen zylindrischen Reaktionstürmen aus Aluminium befindet, wird durch Filterkerzen oder engmaschige Siebe feinst verteilt die Luft durch Kompressoren gedrückt. Die Oxydation verläuft derart, daß es während der ersten Phase der Oxydationszeit bis zur Überwindung der Induktionsperiode notwendig ist, Wärme zur Aufrechterhaltung der Arbeitstemperatur zuzuführen, daß aber nach Überwindung der Inkubationszeit durch die Oxydation selbst mehr Wärme erzeugt wird, als zur Aufrechterhaltung der Arbeitstemperatur erforderlich ist. Während der zweiten Phase müssen daher sogar die Öfen gekühlt werden.

Während der Induktionsperiode findet, wie oben angeführt, die Anlagerung von molekularem Sauerstoff an die Paraffinkohlenwasserstoffe statt unter Bildung von Peroxyden. Durch die Gegenwart von Metallverbindungen wird die Bildung der Peroxyde beschleunigt. Erst beim Zerfall der sauerstoff-haltigen Verbindungen, der mit der Bildung von Fettsäuren verknüpft ist, tritt Reaktionswärme auf, die zur Konstanthaltung der Arbeitstemperatur abgeführt werden muß.

Um eine Überoxydation, d. h. Weiteroxydation der gebildeten Fettsäuren weitgehend zu verhindern, muß die Oxydation bei einem bestimmten Oxydationsgrad abgebrochen werden. Dieser ist erreicht, wenn 35—40% der eingesetzten Paraffine oxydiert sind.

Während der Oxydation werden die mit der Abluft flüchtigen niedermolekularen Oxydationsprodukte in Form eines wäßrigen und ölichen Kondensats abgeschieden, während die besonders leicht flüchtigen Verbindungen größtenteils in der Abluft verbleiben.

Bei einer Kohlenstoffausbeute von 55 bis 60% an Seifenfettsäuren und höhermolekularen Fettsäuren entfallen 20—25% des eingesetzten Kohlenstoffs auf die niedermolekularen Fettsäuren des Kohlenstoffbereichs von 1 bis 9. Etwa die Hälfte dieses Beitrages kommt dabei auf die Säuren der Ameisensäure bis zur Buttersäure. Rund 10% des Kohlenstoffs erscheinen in Form von Verbrennungsgasen, und zwar in überwiegender Menge als Kohlensäure neben geringen Mengen Kohlenoxyd. Der Rest des Kohlenstoffs findet sich in den wasserlöslichen Oxy- und Dicarbonsäuren, die vor allem durch die Wäsche des Oxydats gewonnen werden.

Aufarbeitungsstufe

Das im Oxydationsofen erhaltene Gemisch muß in Fettsäuren und in den nicht oder nicht genügend weit oxydierten Anteil zerlegt werden. In der Aufarbeitungsstufe wird das aus dem

Oxydationsofen kommende Gut zuerst im Gegenstrom mit Wasser oder verdünnter Säure gewaschen. Der hierfür dienende Waschturm ist mit Füllkörpern beschickt und säurefest ausgemauert. Durch das Wasser bzw. die Säure werden dem Oxydationsgut niedere, wasserlösliche Mono- sowie Dicarbonsäuren und andere Oxydationsstoffe, sowie der größere Teil des Katalysators entzogen.

Verseifung

Da die physikalischen Eigenschaften der im Oxydationsgut enthaltenen Fettsäuren und der nicht oxydierten Paraffinkohlenwasserstoffe einander ähnlich sind, können diese beiden Stoffe nicht auf einfache Weise getrennt werden. Es wird deshalb erst nach weiterer chemischer Umwandlung der freien Fettsäure in Seife eine Trennung herbeigeführt. Hierzu wird das Gut ununterbrochen in einem Kessel mit Rührwerk bei Temperaturen um 90° mit Lauge behandelt.

Abtrennen des Unverseifbaren

Nach der Verseifung wird im Druckautoklaven bei Temperaturen bis zu 200° im stetigen Betrieb durch einfaches Absitzenlassen ein Teil des nicht in Fettsäure umgewandelten Paraffins abgetrennt (sogenanntes Unverseifbares I) und der Oxydation wieder zugeführt.

Der restliche Anteil (sogenanntes Unverseifbares II) ist in der Seife gelöst und kann durch das von der I.G. Farbenindustrie ausgearbeitete Verfahren bis auf etwa 0,2% und weniger entfernt werden. Das Verfahren besteht in Spaltung der Ester, Estolide, Laktone und Ketocarbonsäuren, die als unerwünschte Nebenprodukte auftreten, und im Abdestillieren des Unverseifbaren aus der wäßrigen Seifenlösung. Es bringt gleichzeitig eine Güte- und Geruchsverbesserung der Fettsäuren mit sich.

Mit Hilfe eines Kompressors wird die Seifenlösung in ein Röhrensystem gedrückt. Bei einer Verweilzeit von etwa 1/2 h wird die Temperatur auf etwa 350° gebracht, wobei ein Druck von 130 atü erreicht wird. In dieser Arbeitsphase tritt eine Spaltung und damit Zerstörung der Geruchsträger ein.

In einer zweiten Stufe wird auf 30 atü entspannt, überhitzter Dampf zugesetzt und die feinverteilte Seife mit Dampf auf 350° erhitzt. Schließlich wird entspannt, wobei das Unverseifbare mit Wasser abdestilliert, während eine helle, flüssige Seife zurückbleibt, die auf Walzen gekühlt als Pulver anfällt.

Die in der Technik (27) angewandte Apparatur sieht die Einzelteile nach Bild 4 vor.

Spaltung der Rohseife

Die Rohseife besitzt noch unerwünschte Beimengungen, insbesondere Salze der zu niedrig- und zu hochmolekularen Fettsäuren, von denen sie befreit werden muß.

Man zerlegt in einem eisernen, ausgemauerten Behälter mit Rührern aus säurefestem Stahl die Rohstoffe mittels Mineralsäure in freie Fettsäure und Spaltlauge. In einem Trennbehälter werden auf Grund der Unterschiede des spez. Gewichts die Fettsäuren

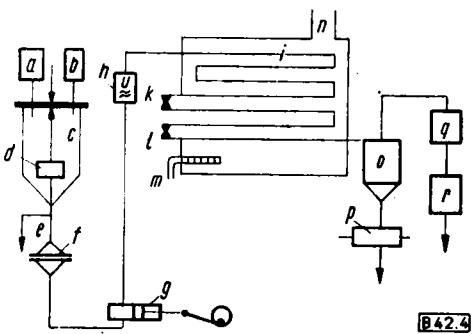


Bild 4

Apparatur zum Abtrennen des Unverseifbaren

- a und b Behälter für Lauge und Oxydationsprodukte
 c Misch- und Verseifungskessel
 d Rührw.rk
 e Abzugsrohr für die unverseifbaren Bestandteile, welche sich in c aus den Seifenlösungen abscheiden
 f Filter
 g Pumpe, welche die Seifenlösung von c in die Reaktionsrohre l pumpt. Die Rohre liegen in einer Kammer, welche durch m angeheizt wird
 k und l Reduktionsventile, um die vorgesehene Entspannung der Seifenlösung von rd. 150 at auf 30 bzw. 50 at und dann auf 1 at Druck vorzunehmen
 n Tröpfgefäß von flüchtigem Unverseifbarem und flüssiger Seife
 o Kühlwanzen zum Kühlen der in n sich sammelnden flüssigen Seife
 p und q Kondensationsgefäß für das flüchtige Unverseifbare

von der Spaltlauge getrennt. Das anfallende Fettsäuregemisch zeigt nach E. Jantzen und Mitarbeitern (9) folgende Zusammensetzung:

Fettsäuren	Gew.-%	Mol.-%
Bis $C_{11}H_{14}O_2$	7,35	—
$C_8H_{16}O_2$	4,25	8,05
$C_9H_{18}O_2$	5,70	9,85
$C_{10}H_{20}O_2$	7,40	11,85
$C_{11}H_{22}O_2$	6,20	9,28
$C_{12}H_{24}O_2$	7,65	10,65
$C_{13}H_{26}O_2$	8,30	10,85
$C_{14}H_{28}O_2$	8,75	10,75
$C_{15}H_{30}O_2$	9,00	10,50
$C_{16}H_{32}O_2$	6,70	7,40
$C_{17}H_{34}O_2$	6,25	6,60
$C_{18}H_{36}O_2$	4,25	4,23
über $C_{18}H_{36}O_2$	18,20	—

Bei einer Verseifungszahl von 261,8 und einer Jodzahl von 7,4 weist die Säure ein mittleres Molekulargewicht von 214 (entspr. $C_{13}H_{26}O_2$) auf.

Wenn diese Analyse auch nur als Beispiel zu werten ist, so hat doch jede wirtschaftliche Überlegung die Frage zu prüfen, wie die einzelnen Komponenten bzw. Fettsäurefraktionen zu verwenden sind, da auch Säuren anfallen, die in natürlichen Fetten nicht vorkommen.

In der Technik verteilt sich die Gesamterzeugung an synthetischer Fettsäure wie folgt:

Rd. 17% sogenannte Vorlauffettsäure werden zur Herstellung von Weichmachern, Lackrohstoffen, Netz- und Dispergiermitteln verwendet,

- rd. 59% Fettsäure für die Seifenherstellung,
- rd. 13% Nachlaufettsäure und
- rd. 13% hochmolekulare Fettsäure, die beide im chemisch-technischen Sektor verwandt werden,
- rd. 2,7% Dicarbonsäure zur Herstellung von Kunststoffen geeignet.

Für die Herstellung von 75 t Fettsäure aus 100 t Gatsch werden folgende Chemikalienmengen benötigt:

- 45—50 t Schwefelsäure 60° Bé.
- 30 t Natronlauge 45° Bé.
- 33 t kalz. Soda
- 50 kg Kaliumpermanganat.

Destillation der Rohsäure

Das bei der Spaltung der Rohseife anfallende Fettsäuregemisch wird in einem ausgemauerten Waschturm in stetigem Betrieb mit Wasser von den ihm noch anhaftenden Resten an Mineralsäure befreit und durch Vakuumdestillation in einzelne Fraktionen zerlegt. Bei der Fraktionierung werden die niedrig siedenden Fettsäuren unter C_{10} und die höheren über C_{20} , welche schwerlösliche Seifen und schwer verdauliche Fette geben, abgetrennt. Die Destillation erfolgt mittels Wasserdampf in Fraktionsapparaturen aus Reinaluminium und säurefesten Chromnickelstählen in plattierter Form. Wichtig ist gutes Vakuum (2—5 mm Hg) und recht kurze Verweilzeit. Hierbei werden Ausbeuten von etwa 92% an Destillat mit höchstens 0,1% Oxysäuren erhalten.

Die anfallende Destillatfettsäure besitzt etwa folgende Kennzahlen (9):

Erstarrungspunkt	26,2°
Farbe	hellgelb
Geruch	fast indifferent
V.Z.	239,5
S.Z.	239,2
I.Z.	4,9
OH.Z.	3,7
Unverseifbares	0,2%
Petrolätherunlösliche Oxysäuren.	nicht nachweisbar.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Technik liegt die Ausbeute an Destillatfettsäure der Zusammensetzung C_{10} — C_{20} bei etwa 50—60% der eingesetzten Paraffinkohlenwasserstoffe.

Gewinnung von synthetischem Fett und seine Verträglichkeit

Bekanntlich lassen sich Fette durch Veresterung von Fettsäuren mit Glycerin herstellen. Bei unvollständiger Veresterung fallen auch Mono- und Diglycidate und freie Fettsäure neben Tri-glyceriden an. Die Herstellung von Fetten aus natürlichen Fettsäuren und Spaltungsglycerin der natürlichen Fette wird schon seit Jahren technisch durchgeführt (28).

Die Gewinnung von Fetten aus synthetisch erzeugten Fettsäuren bedurfte aber erst einer technischen Durcharbeitung, um genügfähige Produkte zu erhalten.

Auch hier ist aber bis jetzt noch die Verwendung von auf biologischem Wege bzw. durch Fettspaltung gewonnenem Glycerin notwendig. Der interessante Vorschlag, an Stelle von Glycerin Glykol zu verwenden, ist praktisch nicht gangbar, weil der Tierkörper Aethylenglykol in die giftige Oxalsäure überführt).

Veresterung der Destillatfettsäuren

Die nach der Fraktionierung der synthetischen Rohsäure anfallende Destillatfettsäure besitzt noch Spuren von Begleitsubstanzen, wie Aldehyde, Ketone, Ketosäuren, Ester und niedere Fettsäuren u. a., welche die Eigenschaften der Fette in bezug auf Geruch, Geschmack und Konsistenz stark beeinflussen. Will man also synthetische Fettsäuren, die durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen gewonnen sind, verestern, so ist der rein chemische Vorgang zwar derselbe, jedoch sind einige zusätzliche Operationen nötig, um ein Fett zu erhalten, das insbesondere in bezug auf Geruch und Geschmack einwandfrei ist.

Zur Veresterung wird eine Fettsäurefraktion verwendet, die etwa eine Zusammensetzung der Säuren C_{12} — C_{18} besitzt, dies entspricht einem Siedepunkt von 150—270° bei 2—4 mm Hg mit überhitztem Wasserdampf, wobei auf 12 kg Destillat 10 kg Wasserdampf kommen.

Die gewonnenen Fette sind im allgemeinen um so reiner, je schneller die Veresterung vorstatten geht, weil so störende Zeitreaktionen vermieden werden, wie Bildung von Polyglycerinen und deren Estern, Polymerisation ungesättigter und Anhydrisierung oxydierter Säuren, Entstehung von Stoffen, die Farbe, Geschmack und Konsistenz des Produktes verschletern. Die Veresterung wird beschleunigt durch Katalysatoren, Anwendung von hohem Vakuum und besonderen apparativen Einrichtungen. Das kontinuierliche Veresterungsverfahren ist der diskontinuierlichen Arbeitsweise vorzuziehen. Bei der modernen kontinuierlichen Veresterung (29) laufen die einzelnen Phasen der Reaktion nicht wie früher mehr oder weniger durcheinander, sondern werden zeitlich und räumlich getrennt.

Zur Reinigung wird nunmehr im Anschluß an die Veresterung in die heiße Masse längere Zeit unter gutem Vakuum ein Dampfstrom bei Temperaturen von 240 bis 270° eingeleitet, der alle noch vorhandenen geschmacklichen und geruchlich nicht einwandfreien Bestandteile entfernt (30).

Das Fett wird der noch vorhandenen Säurezahl entsprechend mit Lauge raffiniert und anschließend durch Filtrationsbleichen gebleicht.

Das synthetische Fett stellt, wenn so gereinigt, eine geruch- und geschmacklose weiße Masse vom Aussehen und der ungefähren Konsistenz des Schweineschmalzes dar.

⁷ H. H. Frank: Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette, Braunschweig 1921.

Zur Veresterung von 100 t synthetischer Fettsäure zu einem emulgierten Speisefett werden benötigt:

14,38 t	Glycerin
155 kg	Zink-Staub
130 kg	Aktivkohle
0,6 kg	Bleicherde
200 kg	Kochsalz
1,10 kg	Schwefelsäure
1,10 kg	Natronlauge

Zur Veresterung ist wie schon erwähnt nur Glycerin verwendbar, das entweder aus der Fettspaltung stammt oder Gärungsglycerin aus Zuckerschlempe bzw. von der Holzverzuckerung. Die zur Verfügung stehende Menge Spaltglycerin hängt naturgemäß von der Menge natürlicher technischer Fette ab. Es ist daher erforderlich, entweder die benötigten Mengen Glycerin einzuführen oder Gärungsglycerin in entsprechender Menge herzustellen. Zu letzterer Möglichkeit muß allerdings bemerkt werden, daß die Aufarbeitung von Zuckerschlempen bzw. Holzzuckerlaugen durch Verhefung, die unmittelbar zu eiweißhaltigen Nahrungsmitteln führt, zweckmäßiger erscheint.

In der britischen Besatzungszone befindet sich in Witten eine Anlage zur Herstellung des synthetischen Speisefettes mit einer ingangsetzbaren Kapazität von 600 t pro Monat. Unter Zugrundelegung der gegenwärtigen Weltmarktpreise ist der Verbrauch der Kohle im Inland und deren Veredlung zu synthetischen Speisefetten gegenüber einer Einfuhr von Speisefetten zu vertreten.

Eignung des synthetischen Fettes als Nahrungsmittel

Im Gegensatz zu natürlichen Fetten liegen im synthetischen Produkt auch Fettsäuren mit ungerader C-Atomzahl vor. Die Kennzahlen des für ernährungsphysiologische Untersuchungen verwendeten Produktes werden von *O. Flössner* wie folgt angegeben (31):

Schmelzpunkt	31°
Verseifungszahl.....	229,0
Jodzahl	11,0
Reichert-Meissl-Zahl	2,50
Säurezahl.....	0,17

Die biologische Prüfung des synthetischen Fettes wurde seit 1937 von *O. Flössner* beim früheren Reichsgesundheitsamt, sowie am Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig von *K. Thomas* und *G. Weitzel* durchgeführt. Über Fütterungsversuche der I.G. Farbenindustrie mit synthetischen Fetten an Tieren, die seit 1936 in verstärktem Maße durchgeführt wurden, berichtet der Oppauer Arbeitskreis (32).

Im Bio-Laboratorium Oppau wurden im Tierversuch Fette geprüft, welche Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl, wie sie im Synthesefett zu etwa 50% vorliegen, enthielten, um die von *Verkade* aufgestellte These, solche Fette wirkten „diacogen“, zu untersuchen. Die mit dem aus natürlichem Kokosfett über Kokosfettsäuren — Alkohole — Bromide — Nitrile — Fettsäure-Glyceride hergestellten „ungeraden“ Fett durchgeführten Versuche zeigten, daß die ungeraden Fettsäuren sich im Organismus wie natürliche, also geradzahlige verhalten.

Da die zur Verfütterung gelangten Fette mit Fettsäuren mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen keine ungesättigten Fettsäuren enthalten, wurde als Vergleichsfett ein aus Kokosfettsäuren gewonnenes Glycerid benutzt, das nur aus gesättigten Fettsäuren mit geradkettiger gerader Kohlenstoffanzahl bestand. Die Versuche an Mensch und Tier zeigten, daß hinsichtlich Verträglichkeit, Respiration, respiratorischem Quotienten, Wachstum von Ratten, sowie Ausscheidung saurer Stoffwechselprodukte im Harn (bei Hunden) ein Unterschied gegenüber natürlichen Fetten nicht vorzuliegen scheint.

Diese grundsätzlichen Erkenntnisse über das Verhalten geradkettiger Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl sind naturgemäß auch gültig in bezug auf technische synthetische Fettsäuren, soweit diese ausschließlich aus geradkettigen Fettsäuren bestehen. Dies ist jedoch, wie bereits früher ausgeführt, nur bei Verwendung von TTH-Paraffin als Ausgangsstoff der Fall, während bei Verwendung von *Fischer-Gatsch* auch verzweigtketige Säuren auftreten. Im Bio-Laboratorium Oppau wurde deshalb an Hand weiterer Modellversuche geprüft, inwieweit verzweigtketige Fettsäuren physiologisch verträglich sind. *W. Keil* (33) konnte zeigen, daß methyl-verzweigte Fettsäuren nur eine relativ geringe Steigerung der Ausscheidung saurer Stoffwechselprodukte im Harn

bedingt, während bei äthyl-verzweigten Fettsäuren eine erhebliche Steigerung zu beobachten ist. Da im synthetischen Fett aus *Fischer-Gatsch* wahrscheinlich verzweigtketige Fettsäuren mit längeren Seitenketten vorliegen — eine Isolierung und Reindarstellung dieser ist bisher noch nicht erfolgt —, würde solches Fett, so man es nicht selbst bzw. seine Ausgangsstoffe reinigen würde, diacogene Wirkungen hervorrufen.

K. Thomas und *G. Weitzel* (34), denen Synthesefette aus *Fischer-Gatsch* und TTH-Paraffin zur Verfügung standen, kommen zu folgenden Ergebnissen:

Das synthetische Fett wird von Lipasen in etwa demselben Maße wie Naturfett aufgespalten und nahezu vollständig resorbiert. Die Verträglichkeit ist nach Ansicht dieser Forscher jedoch geringer als bei natürlichen Fetten, denn 150 g/Tag störten im Selbstversuch das Wohlbefinden. Sie fanden im Gegensatz zu natürlichem Fett nach Genuss von Synthesefett beträchtliche Mengen saurer Schlacken. Die Untersuchung dieser im Harn ausgeschiedenen Schlacken erwies das Vorliegen normaler aliphatischer Dicarbonsäuren C_6-C_{11} . Daneben wurden nicht krystallisierbare Anteile gefunden. Es erwies sich, daß der ölige Anteil der im Harn gefundenen Schlacken aus verzweigten Fettsäuren (Isodi-Isomonocarbonsäuren) besteht, die auch in Kunstfett primär vorkommen. Nach Verfütterung von Isodicarbonsäuren kommt es zu einer langdauernden, aber reparablen Schädigung, die vermutlich die Niere trifft und die sich in einer vermehrten Ausscheidung von Bernsteinsäure zeigt. Nach Genuss von Kunstfetten fanden sich in einigen Fällen eindeutige Erhöhungen der Bernsteinsäureausscheidung. Bei einem der untersuchten Fette, das aus TTH-Paraffin gewonnen worden war, fanden sich keine höheren Dicarbonsäuren im Versuchsharn. *K. Thomas* und *G. Weitzel* erheben folgerichtig gegen das aus TTH-Paraffin gewonnene Fett aus physiologischen Gesichtspunkten keinen Einwand.

Für die Bereitung von Speisefetten bleibt als notwendige Hauptaufgabe die Trennung der geradkettigen von den verzweigten Fettsäuren. Mit Lösungsmitteln wie Benzin, Methanol, Aceton oder niederen Fettsäuren gelingt es, die normalen Fettsäuren von den verzweigten zu befreien (37).

O. Flössner (31), dem ein sehr großes Versuchsmaterial zur Verfügung stand, bezeichnet das synthetische Fett als geeignetes und wertvolles Nahrungsmittel. Pathologisch gebildete Stoffe konnten weder im Urin noch im Kot ermittelt werden. Auch pathologische Befunde in den Organen konnten nicht festgestellt werden. Infolge der Abwesenheit von ungesättigten Fettsäuren und Eiweiß war das Fett besonders haltbar. *O. Flössner* verabreichte wochenlang an Tausende von Versuchspersonen das Synthesefett, das stets gern gegessen und gut vertragen wurde.

Es sind auch klinische Untersuchungen über das Verhalten des synthetischen Fettes im kranken Organismus, insbesondere von *Kabelitz*³⁾ und *Krautwald*⁴⁾, durchgeführt worden. *Kabelitz* stellte an Diabetikern, Magen- und Leberkranken fest, daß bei den täglichen Einnahmen von 40—80 g synthetischen Fettes je Versuchsperson in einer Zeitspanne von durchschnittlich vier Wochen weder Durchfall noch Erscheinungen einer Reizwirkung im Darmkanal oder Leber- und Nierenschädigungen beobachtet werden konnten.

Die Untersuchungen von *Krautwald* an Diabetikern im Stadium einer Acidosis ergaben, daß Zufuhr eines synthetischen Speisefettes, das zu etwa 50% auch ungeradzahlige Fettsäuren enthält, eine Senkung der Acetonbildung und -ausscheidung bewirkt. Das Ausmaß der Senkung der Ketonausscheidung war wechselnd und betrug im Mittel 41%. Die relativ geringfügige Erniedrigung der Alkalireserve weist im Zusammenhang mit der guten Verträglichkeit des synthetischen Speisefettes darauf hin, daß eine beim Fettabbau evtl. auftretende Acidosis durch Dicarbonsäuren nur unbedeutend ist.

In einer wissenschaftlichen Aussprache, die am 26. 3. 1947 im Rahmen einer Vortragsreihe des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohleforschung in Mülheim-Ruhr stattfand, hatten *K. Thomas* und *S. Janssen* zu diesem Thema gesprochen. Die Forderung einer beschleunigten Ingangsetzung der vorhandenen Speisefettanlage in Witten wurde erhoben, nachdem *Thomas* dargelegt hatte, daß

³⁾ Klin. Wochenschr. 14, 13 [1947]

⁴⁾ Klin. Wochenschr. 24, 25, 493 [1947]

er das in Witten hergestellte Fett bis zu 100 g täglich für völlig unbedenklich halte, daß diese Mindestmenge ohne jede unangenehme Begleiterscheinung s. E. vertragen werden könnte. Die Anwesenden waren sich darüber einig, daß eine weitere Prüfung der physiologischen Verträglichkeit der synthetischen Fette vordringlich sei.

Technische Herstellung synthetischer Waschmittel durch Sulfohalogenierung und Oxosynthese

Die Bedeutung der Fettsäuren schlechthin beschränkt sich bekanntlich nicht auf ihre Rolle als Nahrungsmittel in Gestalt ihrer Glycerinester, der Fette, wenn sie auch mengenmäßig die wichtigere ist. Bekanntlich spielt volkswirtschaftlich ihr Einsatz wie eingangs erwähnt in dem technischen Sektor als Wasch- und Textilhilfsmittel sowie zu vielfachen anderen Zwecken ebenfalls eine nicht zu vernachlässigende Rolle.

Im Durchschnitt belief sich der Verbrauch an technischen Fetten außer Wasch- und Textilhilfsmitteln für das Jahr 1936 gemäß Tabelle 1:

Tabelle 1. Verbrauch an technischen Fetten im Jahre 1938

Erhebungsin industrie	Rohstoff	Menge in kg
Lack- und Anstrichindustrie	Tran	38785
	Transfiris	144473
	Olein	50620
	Stearin	8063
	Andere Fettsäuren	247337
Stearin-Industrie	Tierische Fette	2131000
	Pflanzliche Öle und Fette	2621000
	Fettsäuren	1077000
	Stearin	5397000
	Olein	7416000
Industrie der technischen Öle und Fette	Raps- und Rüböl	529965
	Leinöl	351225
	Rizinusöl	179189
	Sonst. pflanzl. Öle und Fette	283179
	Olein	127740
Kerzen- und Wachsindustrie	Stearin	69076
	Raff.- u. Dest.-Fettsäuren	1040177
	Stearin	691457
	Leinöl	58637
	Rizinusöl	63831
Kerzen- und Wachsindustrie	Tran, roh	305995
	Tran, gehärtet	278818
	Olein	677097

Hierzu kommt, daß die Fettsäuren in bezug auf ihre Verwendung in der Technik sowohl auf ihre Eigenschaften als auch auf ihre Wirtschaftlichkeit im Wettbewerb stehen mit den ebenfalls vollsynthetisch hergestellten Salzender Sulfonsäuren, den Mersolaten, und den durch Oxosynthese gewonnenen Sulfonaten.

Sulfohalogenierung

Die Gewinnung synthetischer Wasch- und Textilhilfsmittel auf der Basis der Sulfohalogenide (Mersolate) hat während des Krieges eine ungeahnte Entwicklung genommen¹⁰⁾. Im Gegensatz zu anderen Wasch- und Netzmitteln lassen sie sich in einfacher Umsetzung aus synthetischen Kohlenwasserstoffen herstellen, die in dem gleichen Verfahren gewonnen werden, wie die Rohprodukte der Paraffinoxidation.

Im Verfahren nach Fischer-Tropsch werden nach dem derzeitigen Stand der Technik aus 4,2 t Koks ca. 1 t Primärprodukte erhalten, die sich bei den zur Zeit verwendeten Kontakten (Katalysatoren) wie folgt aufteilen können:

1. Treibgas C₃—C₄ ... 8 Gew.-%
2. Benzin 35 "
3. Kogasin 1 19 "
4. Kogasin 2 18,5 "
5. Gatsch 15 "
6. Hartparaffin 4,5 "

Kogasin 2 findet Verwendung zur Herstellung von Sulfohalogenierungsprodukten; Gatsch, evtl. auch Hartparaffin, nach vorangegangener hydrierender Spaltung, kann zur Gewinnung synthetischer Fettsäuren Verwendung finden.

Oxosynthese

Neuerdings gewinnt endlich die Herstellung vollsynthetischer Fettalkoholsulfonate durch die sog. Oxosynthese immer größere Bedeutung.

Nach Arbeiten der Ruhrchemie kommen als technisches Ausgangsprodukt Dieselöle mit einem Minimalgehalt von etwa 30% Olefinen in Betracht oder Spaltprodukte von Paraffin-Gatsch aus der Fischer-Tropsch-Synthese, die als Dieselöl C₁₁—C₁₇ mit

¹⁰⁾ Die Sulfohalogenierungsreaktion wurde in den Ver. Staaten von Amerika aufgefunden, die Entwicklungsarbeiten aber größtenteils in Deutschland geleistet und die Reaktion im Kriege zur technischen Reife gebracht. Eine chemische und technische Würdigung dieser Arbeitsweisen ist nicht Gegenstand vorliegender Betrachtung.

60—70% Olefin mit einer Ausbeute von 75% anfallen. Aus 100 Teilen Paraffin-Gatsch entstehen somit etwa 48 Teile Fettalkohol C₁₂—C₁₈. In Holten (Ruhrgebiet) befinden sich eine Versuchsanlage mit einer Kapazität von 250 t Alkohol pro Monat; und eine Produktionsanlage zur Erzeugung von 10000 Jahrestonnen, deren Produktion jedoch noch nicht aufgenommen ist.

Technologische Bewertung der Waschmittel und Nebenprodukte

Anwendungstechnisch ist die Seife aus der Paraffinoxidation dem Mersolat als Grobwaschmittel etwa gleichzusetzen. Daneben ist zugunsten des Mersolates anzuführen, daß es im Gegensatz zu Paraffinoxidations-Seife keinen Eigengeruch besitzt, eine bessere Härtebeständigkeit aufweist, auch im Textilhilfsmittelgebiet eine stetig wachsende Rolle spielt, auch als Feinwaschmittel eingesetzt werden kann, während Paraffinoxidations-Seife dafür erst nach Reduktion zu Fettalkohol und Sulfierung in Betracht käme.

Besonders in seinen edleren Formen (z. B. Mersolat 30) würde sich Mersolat anwendungstechnisch u. E. auf vielen Gebieten auch neben natürlicher Seife mindestens behaupten können und, aus Primärkogasin hergestellt, dieser auch preislich naheliegen.

Einen wichtigen Vorteil zugunsten der Paraffinoxidation stellen die als Nebenprodukte anfallenden Vor- und Nachlauffettsäuren dar, die als solche oder nachdem sie in veresteter Form zu Alkoholen reduziert wurden, in der Weichmacherversorgung der Kunststoffindustrie und den angrenzenden Gebieten eine stetig wachsende Bedeutung gewinnen (36), die durch den fast vollständigen Ausfall der entsprechenden Isobutylprodukte sich in kurzer Zeit noch steigern muß. Es lassen sich auch aliphatische Ketone mit 11—17 C-Atomen herstellen, deren Schwefelsäure-Abkömmlinge ein sehr hohes Netzvermögen besitzen (37). Ester der Monocarbonsäuren mit 3—12 C-Atomen im Molekül mit zweiwertigen Alkoholen oder Pentaerythrit fanden während des Krieges Verwendung als Brems- und Druckflüssigkeit (38).

Der Rückstand der Fettsäuredestillation ist für die Lackindustrie geeignet.

Stückseifen können aus beiden Produkten hergestellt werden. Während in 100 Gewichtsteilen Stückseife neben 70 Teilen Paraffinoxidations-Säure nur 30 Teile natürlicher Fettsäure eingebracht werden müssen, benötigt man bei Mersolat dazu 50% natürliche Fettsäure, so daß mit der gleichen Menge natürlicher Fettsäure bei Einarbeitung von Paraffinoxidations-Seife erheblich mehr Stückseife gemacht werden kann.

Im Vergleich mit natürlicher Seife würde Paraffinoxidations-Seife allerdings aus Qualitätsgründen nicht bestehen können.

Zusammenfassung

Es ergibt sich folgendes Bild:

1. Chemisch ist die Paraffinoxidation heute weitgehend geklärt. Es erscheint außer Zweifel, daß die Oxydation über Peroxyde verläuft. Als Kettenreaktion besitzt sie eine große Empfindlichkeit gegenüber negativen und positiven Katalysatoren.
2. In technischer Hinsicht ist wesentlich die vollständige Abtrennung der nicht oder nicht genügend oxydierten Kohlenwasserstoffe von den gebildeten Fettsäuren, was sich praktisch befriedigend durch Druckerhitzung der Rohseife und anschließendes Abdestillieren des Unverseifbaren durchführen läßt (Röhrenofendestillation).

Für die Isolierung und Reinigung der für Wasch- und Ernährungszwecke geeigneten Fettsäuren ist die Fraktionierung der Fettsäuren in Gegenwart von Wasserdampf wesentlich.

3. Wirtschaftlich wird die Lage wie folgt beurteilt:
 - a) Für Ernährungszwecke sind tunlichst natürliche Fette einzusetzen; der Einsatz synthetischer Speisefette im beschränkten Umfang erscheint nach Ansicht mancher Autoren an sich physiologisch ohne Bedenken, während von anderen Seiten die Verträglichkeit bei Dauergenuß bezweifelt wird. Die Herstellung synthetischer Speisefette ist durchführbar unter der Voraussetzung genügender Mengen TTH-Paraffin bzw. Fischer-Gatsch einerseits und Glycerin andererseits. Während für die Kohlenwasserstoffe inländische

Rohstoffbasis gegeben ist, müßte das Glycerin durch Einfuhr gedeckt werden.

Unter Zugrundelegung der gegenwärtigen Weltmarktpreise ist der Verbrauch der Kohle im Inland und deren Veredlung zu synthetischen Speisefetten gegenüber einer Einfuhr von Speisefetten zu vertreten.

b) Auf technischem Gebiet sind alle für Ernährungszwecke verwendbaren Fette grundsätzlich durch synthetische Produkte zu ersetzen und zwar sind einzusetzen:

- synthetische Fettsäuren als Seifen, da für die Herstellung von Stückseifen die Fettsäuren der praktisch einzige Waschrohstoff sind,
- Salze aliphatischer Sulfonsäuren (Mersolate) als Textilhilfsmittel und Waschmittel,
- vollsynthetische Sulfonate als Feinwaschmittel.

Eingeg. 6. Juni 1947 [B 42]

Schrifttum

- W. Ziegelmayer: Die Ernährung des deutschen Volkes, Dresden 1947.
- Frank, Fehr & Co., Review of Oilseed, Oil and Oil Market 1940.
- DRP. 32705 vgl. auch ältere Literatur bei F. Wltka: Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, Leipzig 1940.
- Th. A. Lenhardt, diese Ztschr. A 59, 11 [1947].
- F. Fischer: Umwandlung der Kohle in Öl, Berlin 1924, Brit. Patent 255818/1926, Ber. dtsc. chem. Ges. 71, 56 [1938].
- F. Fischer u. M. Pichler, Ber. dtsc. chem. Ges. 72, 327 [1938], diese Ztschr. 52, 412 [1938].
- Franz, Patent 817862/1937 Henkel & Co., Fette u. Seifen 44, 411 [1937].
- A. Imhausen, Chemiker-Ztg. 63, 213 [1938]. Kolloid Z. 83, 234 [1938].
- E. Jantzen, W. Rethel, W. Asche, Fette u. Seifen 45, 388 [1938].
- G. Gee, Trans. Faraday Soc. 42, 99-398 [1946].
- W. A. Waters, Naturwiss. 33, 265 [1946].
- E. Zerner, Chemiker-Ztg. 54, 257 [1930].
- A. Rieche, diese Ztschr. A 50, 520 [1937].
- Hefter-Schönenfeld: Chemie und Technologie der Fette, Wien 1936. Bd. 1, 2, 3, 4.
- K. Tüpfel, Fettchem. Umschau 42, 165 [1935], diese Ztschr. 55, 273 [1942].
- Brit. Patent 491927/1937 Märkische Seifenindustrie.
- Brit. Patent 324903/1928, I.G. Farbenindustrie.
- P. Mondaini-Mouval u. S. Martea, Ann. Offic. nat. Combust. liquide 12, 925 [1937].
- Franz. Patent 837251/1938, Hubbe & Fahrenholz.
- DRP. 708620/1941, I.G. Farbenindustrie. — Brit. Patent 490783/1937, I.G. Farbenindustrie. — Franz. Patent 832546/1938, Henkel & Cie. — DRP. 714775/1937, Märkische Seifenindustrie.
- DRP. 714775/1937, Märkische Seifenindustrie.
- F. Fischer u. W. Schnelder: Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 4, 26 [1919].
- DRP. 626787/1933, Brit. Pat. 478317/1936, I.G. Farbenindustrie.
- G. Weitzel, diese Ztschr. 52, 531 [1938].
- Franz. Patent 832546/1937, Henkel & Cie.
- Dtsch. Patent-Anm. V. 36047 IV d/120, ausgelegt am 27.2.41, Hubbe & Fahrenholz.
- Brit. Patent 487317/1936, Zusatzpatent 490785/1937, I.G. Farbenindustrie.
- DRP. 581832/1931, Brit. Patent 506092/1938, I.G. Farbenindustrie.
- DRP. 563626, I.G. Farbenindustrie.
- Dtsch. Patent-Anm. M. 147105 IVa/53h bekanntgemacht am 26. 11. 42, Märkische Seifenindustrie.
- O. Flössner, Die Ernährung 8, 89 [1943].
- W. Keil und der Oppauer Arbeitskreis: Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl. Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. 257, 1 [1949], 266, 158 [1940].
- W. Keil, Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. 274, 175 [1942]; 276, 26 [1942].
- K. Thomas u. C. Weitzel, Dtsch. Med. Wschr. 71, 18 [1946].
- DRP. 744136 (1940), I.G. Farbenindustrie.
- L. Mannes, diese Ztschr. A 57, 6 [1944].
- Dtsch. Patent-Anm. J. 60766, IV d/120, 23/01, bekanntgemacht am 10. 4. 1941, I. G. Farbenindustrie.
- DRP. 715022/1941, DRP. 716350/1942, Märkische Seifenindustrie.

Technologische Fortschritte auf dem Gebiet der Gemüsetrocknung¹⁾

Von Dozent Dr.-Ing. RUDOLF HEISS, Institut für Lebensmitteltechnologie München

Sehr unterschiedliche Ergebnisse bei der Gemüsetrocknung veranlaßten das Institut für Lebensmitteltechnologie in München, Versuche durchzuführen, durch die die Vorbedingungen ermittelt wurden, markenfähige Erzeugnisse zu erzielen. Die Berücksichtigung des Trocknungsvorganges allein läßt kein höheres Qualitätsniveau erreichen: die entscheidenden Vorbedingungen gehen vom Gut und dessen Eigenschaften aus.

In den letzten Monaten ist für 25 Gemüsetrocknungsbetriebe in der Ostzone eine laufende Güteüberwachung durchgeführt worden, welche bisher ergab, daß 18 bis 25% der Erzeugnisse eine sehr gute Qualität aufwiesen und etwa der gleiche Prozentsatz höchst mangelhaft und zum Teil unverkäuflich war¹⁾. Dabei ergaben sich besonders ungünstige Resultate bei Rotkohl und bei Spinat. Das Institut für Lebensmitteltechnologie hatte gelegentlich die für die Truppenversorgung hergestellten Trockengemüse beurteilt und dabei gefunden, daß außer Spinat und Rotkohl auch Wirsing und Weißkohl häufig mangelhafte Trockenerzeugnisse ergaben, während Bohnen und Karotten vorwiegend gut abschnitten, aber eigentlich nur Grünkohl und Julienne im allgemeinen voll befriedigten. Die häufigen Fehlfabrikate bei der Trocknung von Gemüse stehen den Anstrengungen mancher Firmen, ausgezeichnete Erzeugnisse auf den Markt zu bringen, gegenüber, so daß die Aussichten für diesen Industriezweig zur Zeit noch nicht allzu günstig erscheinen. Dies ist volkswirtschaftlich bedauerlich, weil uns die Knapheit an Blech, der niedrige Preis von Trockengemüse und seine bequeme Verwendbarkeit für Werkküchen und für berufstätige Frauen verständlicherweise zu dieser Konservierungart hinleiten und weil das Trocknen von Gemüse für die Konservenfabriken eine merkliche Saisonverlängerung und damit eine wirtschaftlichere Ausnutzung ihrer gesamten Anlagen gestattet.

Im Institut für Lebensmitteltechnologie wurden deshalb Versuche durchgeführt mit dem Ziel, klarzustellen, welche Vorbedingungen erfüllt werden müssen, um durch Trocknen markenfähige Erzeugnisse herzustellen.

Sorte und Ernte

Wenn wir die einzelnen Stadien des Herstellungsvorganges durchgehen, begegnen wir bei der Güte des Ausgangsproduktes gleich einem Grundübel. Während sich die Gefrierindustrie von Anfang an um ein hohes Qualitätsniveau der Frischware nicht nur durch sorgfältige Auslese, sondern zusätzlich durch Züchtung

geeigneter Sorten bemüht hat, stößt man bei der Gemüseverwertungsindustrie nicht selten auf die Anschauung, daß abfallende Qualitäten zum Trocknen noch gut genug seien. Zweifellos ist die Auswahl der geeigneten Rohware aus zeitbedingten Gründen nicht immer möglich. Augenschein und Analyse ergeben aber in vielen Fällen außerdem eine ungenügende Reinigung, insbesondere bei Spinat, schlechtes Putzen, wie z. B. bei Möhren und Kartoffeln, bei Kohlarten die Mitverwendung von Strünken u. dgl. Besonders schädlich ist eine zu lang ausgedehnte Zwischenlagerung zwischen Ernte und Verarbeitung bei Blattgemüsen. Spinat kann in 24 Stunden $\frac{1}{3}$ seines Vitamin-C-Gehaltes verlieren.

Blanchieren

Nach dem Waschen und Zerkleinern folgt das Blanchieren in kochendem Wasser. Nicht zulässig ist das Blanchieren bei Pilzen, bei Sauerkraut und bei Gewürzpflanzen, wie Dill, Petersilie, Zwiebeln u. dgl. Nicht das Trocknen, sondern das Blanchieren bildet, wie wir später erkennen werden, das Kernstück des ganzen Verarbeitungsverfahrens. Dem Blanchieren kommt die Aufgabe zu, die Fermente zu inaktivieren, das sind Biokatalysatoren, welche schon in winzigen Mengen chemische Prozesse einleiten, in Gang halten und beschleunigen, ohne sich selbst dabei stofflich zu verändern. Dies ist nötig, da diese Fermente, die in der lebenden Zelle harmonisch zusammenspielen, den Zelltod überstehen und nun mehr hinsichtlich der Qualität des Trockengemüses in unerwünschter Weise weiterarbeiten. Da die Fermente Eiweißkörper sind, geschieht die Abtötung am einfachsten durch Hitzeanwendung. In der Praxis erfolgt diese Inaktivierung nur durch kochendes Wasser oder Dampf, was die mit diesem Vorbehandlungsverfahren verbundene Auslaugung von Nähr- und Wirkstoffen erklärt. Die Problemstellung besteht nun darin, eine zuverlässige Inaktivierung bei geringster Auslaugung zu erzielen. Über die Inaktivierung einer für solche Studien besonders geeigneten Fermentgruppe, den Peroxydasen, hat Kiermeier in unserem Institut umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Aus Bild 1 geht hervor, daß das Studium der Wirksamkeit der Fermentgruppen gleichzeitig den Schlüssel zur Beherrschung der Vorbehandlungsverfahren beim Trocknen, Eindosen und beim Gefrieren von Gemüse bildet, d. h.

¹⁾ Vorgetragen auf der Apparatebauausstellung der Techn. Hochschule Karlsruhe am 27. Sept. 1947 in Ettlingen.

²⁾ Persönliche Mitteilung des Instituts für Ernährungs- und Verpflegungswissenschaft in Berlin-Dahlem.