

Abg.

*Herrn Dr. Künzinger
z. Ktbl.*

8178

AMMONIACKLABORATORIUM OPFAU

10. Dezember 1940

Referat Dr. v. Reibnitz.

Dr. Nienburg 4.

Produkte der Paraffinoxydation.

=====

(56. T.H.K.-Sitzung am 19.11.1940)

10. Dezember 1940
Dr. v. Rb/Gb.

Produkte der Paraffinoxydation.

(56. T.H.K.-Sitzung am 19.11.1940)

Referat: Dr. v. Reibnitz

Die Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Paraffin ist in den letzten Jahren bereits mehrfach erörtert worden, sodaß sich über die Technik der Paraffinoxydation weitere Ausführungen erübrigen. Es soll vielmehr Art und Einsatzfähigkeit der Produkte selbst behandelt werden.

Produkte.

1.) Primärseife.

Unter Primärseife wird das nach Verlassen der Druckverseifung in Schuppenform anfallende wasserfreie Verseifungsprodukt der Gesamtfettsäuren verstanden. Auf eingesetztes Paraffin beträgt ihr Anfall etwa 100% mit einem Carbonsäuregehalt von 80 - 85%. Dieses Erzeugnis, das Fettsäuren mit 1 bis etwa 30 C-Atomen enthält, steht als Weißwaschmittel selbstverständlich hinter einer guten Fettseife zurück, ist aber trotzdem für den Einsatz als Seifenpulver mit Sodazusatz in Zeiten der Fettnot ohne weiteres brauchbar. Praxisversuche verliefen überraschend günstig und werden in erweitertem Rahmen fortgesetzt.

2.) Destillatfettsäuren.

Über die Destillat-Fettsäuren selbst, die nach Spaltung und Weckerdestillation der Rohsäuren gewonnen werden, seien folgende Zahlen genannt:

Aus 20 000 to Paraffin werden erhalten:

rund	500 to	Vorlauf	$C_4 - C_6$
"	1000 to		$C_6 - C_9$
"	250 to		$C_{10} - C_{11}$
"	11000 to	Seifenfettsäure	PS 14
"	1000 to	Nachlauf	1
"	1000 to	Nachlauf	2
"	1000 - 1500 to	Destillationsrückstände.	

Vorlaufsauren.

Die Unterbringung der Vorlaufsauren ist einigermaßen sichergestellt. Trotzdem sind neue Anwendungsgebiete, besonders für die niedrigeren Säuren $C_4 - C_6$, weiterhin von Interesse. Heute können Vorlaufsauren für folgende Produkte eingesetzt werden: Alkydale, Weichmacher für Lacke, Kunststoffe, Kautschuk, Schaum- und Emulgiermittel usw., schließlich in Form der sulfonierten Ketone als Wasch- und Textilhilfsmittel.

Seifenfettsäure PS 14.

Diese Säure, die mit ca. 70% der Rohsäure das Hauptprodukt darstellt, umfaßt Fettsäuren mit 10 bis etwa 20 C-Atomen. Neuere Untersuchungen über ihre Zusammensetzung ergeben das folgende Bild einer Seifenfettsäure aus oxydiertem Fischergatsch:

- ca. 10% Oxyssäuren, Ketosäuren und Dikarbonsäuren,
- ca. 10% verzweigte Fettsäuren,
- ca. 10% ungesättigte Fettsäuren,
- ca. 70% normale gesättigte Carbonsäuren =
- ca. 1 - 2% Unverseifbares.

Bei Fettsäuren aus Braunkohlen- bzw. T.T.H.-Paraffin liegt der Anteil an verzweigten Fettsäuren bedeutend niedriger; im übrigen bestehen keine wesentlichen Abweichungen. Der Einsatz von Seifenfettsäure PS 14 wird sich vorwiegend auf Seifen und Textilhilfsmittel (Soromine) erstrecken. Ferner kann sie nach Reduktion zu Alkoholen auf Sulfonate verarbeitet werden.

Nachlaufssäuren.

Die Nachläufe 1 und 2 unterscheiden sich von Seifenfettsäure außer ihrer Kettenlänge - ca. $C_{16} - C_{22}$ für Nachlauf 1 und $C_{15} - C_{20}$ für Nachlauf 2 - auch durch Zunahme des Unverseifbaren, das 2 - 5% beträgt, bei Nachlauf 2 auch darüber. Weiterhin ist die Esterzahl höher und beträgt etwa 10 - 30 infolge höheren Gehaltes an Lactonen, Estoliden und dgl. Auch die Jodzahl ist höher als die der Seifenfettsäure. Gewisse ölige Anteile lassen sich mit Lösungsmitteln oder durch geeignetes Abpressen entfernen, worauf ein hartes, stearinartiges Produkt zurückbleibt, das chemisch wieder vorwiegend aus hochmolekularen Fettsäuren besteht und als hochwertiger Stearinsäureersatz eingesetzt werden kann. Die öligen Anteile haben andere wertvolle Eigenschaften und können z.B. als Ersatz für Olein und für die Lederfettung Verwendung finden. Nachlaufssäuren lassen sich aber auch bereits im Zustand ihres Anfalls vielseitig verwenden, z.B. für Textilhilfsmittel (Soromine). Gepreßter Nachlauf 1 ist für Rasierseifen sehr gut geeignet.

Weckerrückstände.

Die dunkel gefärbten Rückstände der Fettsäuredestillation sind reich an hochmolekularen Carbonsäuren teils ungesättigten Charakters (Jodzahl 30 - 40, Säurezahl etwa 80, Verseifungszahl 150 - 180) mit rund 10% Unverseifbarem. Sie stellen eine halb feste dicke Masse mit dem Tr. pfpunkt von etwa 45° dar. Sie sind äußerst reaktionsfähig, können mit Luft geblasen und verdickt werden, lassen sich schwefeln, oxäthylieren, sulfurieren, l. rieren usw. Durch Ketonisieren und anschließendes Hydrieren bis zum Kohlenwasserstoff wird hochwertige Vaseline erhalten. Die sonstige Verwendbarkeit des Produktes ist äußerst vielseitig. Es ist in mancher Hinsicht dem Stearinpech überlegen.

Schließlich können als weiteres Neben- oder Zwischenprodukt die in den unverseifbaren Anteilen der Paraffinoxidation enthaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen, vorwiegend

Alkohole, gezählt werden. Von diesen Bestandteilen die Molekülgröße von etwa C_{20} übersteigt, kann mit Vorteil im Kreislauf wiederoxydiert werden. Die Verbindungen unter C_{20} aber zerfallen bei einer erneuten Oxydation in noch niedrigere unerwünschte Spaltprodukte und sind daher nach Möglichkeit abzuzweigen. Man kann sie, wie früher von der T.H.K. berichtet worden ist, auf Sulfonate verarbeiten, die als Waschmittel mit gutem Erfolg geprüft worden sind. Es hat sich gezeigt, daß diese Sulfonate ohne weiteres als gut schäumende Komponente den Cyclanonmarken zugemischt werden können. Ihre Verarbeitung erfordert aber besondere Apparaturen und zwar nicht allein für die Sulfonierung, die zweckmäßig kontinuierlich durchzuführen ist, sondern auch zur Extraktion unsulfonierter Verbindungen nach in Oppau entwickeltem Verfahren. Für manche Zwecke kann auf die Extraktion auch verzichtet werden. Schließlich besteht Aussicht, diese Produkte nach Oxäthylierung als Präparationsmittel bzw. als Schälz-, Spul-, Reißöle u.dgl. einzusetzen, worüber z.Zt. Versuche laufen. Über den Mengenanfall dieser Produkte mögen folgende Zahlen einen Anhalt geben:

Aus 20 000 to Paraffin können erhalten werden:

ca. 1 000 to Sulfonat 100%ig

ca. 2 000 to ölige Anteile bis etwa C_{20}

mit 30 - 35% sauerstoffhaltigen Verbindungen, darunter in der Hauptsache Alkoholen. Es gelingt auch, diese durch Extraktion einigermaßen rein zu isolieren und mit Aethylenoxyd in Emulphorersatzprodukte überzuführen. Auch die Einsatzfähigkeit solcher Emulgatoren ist noch in Prüfung.

M. P. ...
W. ...