

TITLE PAGE

- 6 Verseifung und Spaltung im Kreislauf bei  
Paraffinoxydationsprodukten.  
Saponification and splitting during the  
cycle of paraffin oxidation products

Frame Nos. 774 - 782

Verseifung und Spaltung im Kreislauf bei Paraffinoxydationsprodukten.

6

Einleitung.

Zur Herstellung von Fettsäuren durch Oxydation von Paraffin wird das durch Blasen von Paraffin mit Luft erhaltene Oxydationsprodukt (OP) zur Entfernung der nichtsauren Stoffe verseift, das Unverseifbare durch Extraktion (Baton Rouge) oder Verdampfung (Op. 143, Düsseldorf, Witten) abgetrennt und die erhaltene Rohseife mit Mineralsäuren gespalten, worauf aus der Rohsäure durch fraktionierte Destillation die für Seifen oder Fette geeignete Seifenfettsäure gewonnen wird.

Dieses Verfahren erfordert demnach schon im Herstellungsprozess beträchtliche Mengen Alkali und Mineralsäure, wozu dann erst das zur Fabrikation der fertigen Seife aus der Seifenfettsäure nötige Alkali kommt. Es sollen im vorliegenden die Möglichkeiten betrachtet werden, durch Kreislaufprozesse an Alkali und Säure zu sparen, oder wenigstens daraus brauchbare Salze zu anderweitiger Verwendung zu gewinnen. Ein Kreislaufprozess liegt dann vor, wenn das bei der Spaltung der Rohseife anfallende Salz als solches oder nach entsprechender Umwandlung neuerlich zur Verseifung des OP dienen kann, wobei die Säure dieses Salzes wieder zur Spaltung der Rohseife dienen soll.

Zur Verseifung der OP dienen bisher vor allem NaOH sowie Soda (s. Beilage Dr. Harder). KOH wäre dann von Vorteil, wenn die bei der Spaltung anfallenden Kalisalze eine besonders ausgedehnte und - über den Mehrpreis von KOH hinaus preisbegünstigte Verwendung, z.B. als Handelsdünger finden könnten.  $\text{NH}_3$  käme evtl. beim Extraktionsverfahren (s. oben) in Betracht, nicht aber bei der Seifenverdampfung, da Ammoniumseifen bei  $300-350^\circ$  nicht beständig sind.

Ferner sind Versuche wieder aufgenommen worden, mit Kalk zu verseifen und die erhaltenen Kalkseifen nach der Seifenverdampfung mit geeigneten Säuren (z.B.  $\text{HNO}_3$ ) zu spalten, wobei brauchbare Kalksalze als Nebenprodukt zu gewinnen wären. Als Schwierigkeiten sind hierbei bisher noch nicht überwunden: 1) die Abscheidung der Unv. I aus dem Verseifungsprodukt mit Kalk, 2) die rasche und schonende Spaltung der wasserfreien Kalkseife mit  $\text{HNO}_3$ , ohne dass überschüssige Salpetersäure die Rohsäure verschlechtert.

Spaltung mit  $H_2SO_4$

a) Mit wässriger Seifenlösung und 50%iger Schwefelsäure

Dieses bisher in Op. 143 durchgeführte Verfahren liefert eine wässrige Natriumsulfatlösung, welche als solche nicht bezw. nur auf Umwegen (Elektrolyse, Leblancprozess) zur neuerlichen Verseifung von OP verwendet werden kann.

b) Nach Dr. Luther durch Lösen der Trockenseife in konz. Natriumsulfatlösung und Spalten mit konz.  $H_2SO_4$ . Man erhält ohne zusätzliche Eindampfkosten wasserfreies Natriumsulfat. Eine Schädigung der Rohsäure tritt nicht ein. Angaben über Wert und Absatzmöglichkeit von wasserfreier  $Na_2SO_4$  s. Beilage (Dr. Luther).

Spaltung mit  $\text{HNO}_3$ 

Die Spaltung von Rohseifen mit Salpetersäure wurde von Herrn Dr. Kremp studiert. Als Vorteil ergibt sich der Anfall eines möglicherweise verkaufsfähigen Salzes ( $\text{NaNO}_3$ ). Eine Schädigung der Rohsäure durch Nitrierung darf naturgemäss nicht eintreten. Ferner ist die Beurteilung der Qualität des erhaltenen Salpeters (Gehalt an Salzen niederer Fettsäuren usw.) massgebend. Im Gegensatz zur Spaltung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  laufen Verdampfungskosten der Salzlösung auf.

7177

Spaltung mit SO<sub>2</sub> (s.O.Z. 10080 Dr. Andrussow).

Das Verfahren hat Bedeutung, wenn SO<sub>2</sub>-reiche Abgase zur Verfügung stehen und genügender Absatz für das anfallende NaHSO<sub>3</sub> gesichert ist. Die Qualität des erhaltenen Salzes, Eindampfkosten usw. sind zu berücksichtigen.

Spaltung und Verseifung im Kreislauf.

Die Durchführung eines Kreisprozesses - Spalten mit SO<sub>2</sub> und Verseifen mit NaHSO<sub>3</sub> bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> - ist nach eigenen Versuchen nicht ohne weiteres möglich. Man kann wohl mit einem grossen Überschuss von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> das OP verseifen, wobei z.T. NaHSO<sub>3</sub> (nicht aber SO<sub>2</sub>!) entsteht und evtl. als wässrige Phase abgetrennt werden kann. Auch kann die Rohseife mit einem grösseren Überschuss von NaHSO<sub>3</sub> gespalten werden, wobei ebenfalls wieder ein Gemisch von NaHSO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> anfällt. Prinzipiell ist die Rückverwandlung von NaHSO<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> durchführbar. Einer praktischen Verwirklichung eines derartigen Kreisprozesses steht der Umstand entgegen, dass schon kleine Mengen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder NaHSO<sub>3</sub> im Verseifungsprodukt bei der Seifenverdampfung Zersetzung erleiden und zu übelriechenden und dunkel gefärbten Produkten führen.

Spaltung mit Phosphorsäure und Phosphaten!

Die Spaltung von Seifenlösungen mit Phosphorsäure bereitet an sich keine Schwierigkeit. Man erhält hierbei  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Ob die Gewinnung dieses Salzes auf diesem Weg lohnend ist, muss bezweifelt werden.

Die Spaltung der Rohseife ist auch mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  möglich und führt ebenfalls zu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Andererseits kann das OP mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  verseift werden, wobei gleichfalls  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  entsteht. Eine Rückverwandlung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  im Sinne eines Kreisprozesses ist aber nicht bekannt.

(S. Lab. Ber. Nr. 1530 Dr. Leithe, ferner spätere Untersuchungen von Dr. Schellmann in Baton Rouge.)

Die Spaltung der wässerigen Rohseifenlösung mit  $\text{CO}_2$  unter Druck ist auf Grund der Ergebnisse des genannten Berichtes durchführbar. Da die erhaltene Lösung von  $\text{NaHCO}_3$  nach dem Verwandeln in Soda zur Verseifung von OP dienen kann, liegt hier eine realisierbare Form eines Kreisprozesses vor. Der nutzbringenden technischen Verwirklichung stehen aber Hindernisse entgegen.

Die Spaltung der Seifenlösung mit  $\text{CO}_2$  wird erst bei starker Verdünnung der Seife bzw. nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser unter  $\text{CO}_2$ -Druck einigermassen vollständig, sodass das Alkali als sehr verdünnte Lösung anfällt. Die Natriumsalze der niederen Fettsäuren (Formiat-Butyrat) bleiben aber auch dann noch ungespalten, sodass nach dem Eindampfen der Salzlösung ein Salzgemisch von Soda, Natriumformiat, Acetat usw. erhalten wird, dessen Aufarbeitung neben den erheblichen Verdampfungskosten noch zusätzliche Mittel erfordert. Das Verfahren scheint demnach am ehesten in Zusammenhang mit dem Extraktionsverfahren wirtschaftlich zu sein, wo von vornherein mit verdünnten (15-20%igen) Seifenlösungen gearbeitet wird.

Wenn man sich mit einer partiellen Spaltung mit  $\text{CO}_2$  begnügt und die Spaltung in einer zweiten Stufe mit Mineralsäure vervollständigen will, so kann man mit  $\text{CO}_2$  auch ohne Druck spalten, indem man in eine etwa 20%ige wässerige Lösung der Rohseife bei etwa  $10^\circ \text{CO}_2$  unter heftiger Bewegung bis zur Sättigung einleitet oder die Seifenlösung mit  $\text{CO}_2$  durch eine Düse versprüht. Die erhaltene Suspension kann durch scharfes Zentrifugieren in eine Paste und eine wässerige Lösung getrennt werden.

Die Paste enthält die höheren Fettsäuren von etwa  $\text{C}_8$  an, zu etwa 40 % als freie Säuren, zu 60% als ungespaltene Seifen. Sie kann mit Schwefelsäure bis zur kongoblauen Reaktion vollständig gespalten werden, wobei nur ein Drittel derjenigen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbraucht wird, die man zur unmittelbaren Spaltung der gesamten Rohseife bis zur kongoblauen Reaktion brauchen würde.

Die wässerige Lösung enthält neben dem Bicarbonat und der in der Rohseife von vornherein enthaltenen Soda und neben dem durch Spalten der 40 % der höheren Seifenfettsäuren gebildeten Bicarbonat die ungespaltenen Natriumsalze der niederen Fettsäuren sowie der Dicarbonsäuren. Die wässrige Lösung entspricht in ihrem Gehalt an Natriumsalzen einer 2 n Lösung (Indikator Methylorange). Das trockene Salz enthält 30 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Stufenweise Spaltung mit Mineral Säuren.

Zur Abtrennung der schwerer spaltbaren Salze der Dicarbonsäuren und Spaltwasserfettsäuren von den höhermolekularen Fettsäuren kann zweckmässig eine stufenweise Spaltung mit Schwefelsäure durchgeführt werden.

Hierzu wird die 50%ige Rohseifenlösung in der Wärme mit 60 % der zur kongo-blauen Reaktion notwendigen Menge  $H_2SO_4$  versetzt, wobei trotz der unvollständigen Spaltung eine rasche Schichtentrennung eintritt. Die obere Schicht enthält die gespaltenen Fettsäuren neben den darin gelösten ungespaltenen Seifen, welche infolge der Salzkonzentration der wässrigen Lösung aus dieser ausgesalzen und von der Fettsäure gelöst worden sind. Sie wird zur vollständigen Abtrennung der nicht aussalzbaren Salze (Na-Salze der Dicarbonsäuren, Na-Acetat usw.) 2 mal in der Wärme mit dem doppelten Volumen einer 5%igen wässrigen Kochsalz- oder Natriumsulfatlösung ausgewaschen. Das ausgewaschene Gemisch von Fettsäuren und Seifen wird hierauf mit  $H_2SO_4$  vollständig gespalten.

Die wässrige Spaltlauge sowie die Wasch-Salzlösungen können durch Ansäuern mit  $H_2SO_4$  auf Dicarbonsäuren verarbeitet werden, die zu etwa 1-2 % in der Rohseife vorhanden sind.

Die stufenweise Spaltung gestattet die Abtrennung der nicht aussalzbaren, Dicarbonsäuren aus der Seife noch vor der Destillation, Sie bewirkt, dass die Seifen der so erhaltenen Seifenfettsäuren bei entsprechender Salzkonzentration keine Aussalzverluste mehr zeigen.

Spaltung mit Ameisensäure, Essigsäure und anderen  
niederen Fettsäuren.

Sowohl mit Ameisensäure als auch mit Essigsäure lassen sich auch konzentrierte Rohseifenlösungen spalten, wobei mit zunehmender Kettenlänge der Spaltsäure ein grösserer Überschuss aufzuwenden ist. Dementsprechend kann auch das wässrige Kondensat der Paraffinoxydation zur Spaltung verwendet werden. Ob durch dessen Verunreinigungen nichtsaurer Natur eine Verschlechterung der Rohsäuren eintritt, wurde nicht untersucht. Naturgemäss ist die Menge der anfallenden niederen Fettsäuren nicht ausreichend, um die gesamten Rohseifen auf diese Weise zu spalten.

702

Spalten durch CO unter Druck bei 200° unter Bildung von  
Formiaten

Nach Mitteilung von Herrn Dr. Beller soll der russische Seifenchemiker Titunnikow vorgeschlagen haben, Seifen durch Einleiten von Kohlenoxyd zu spalten, indem aus CO und dem Seifenalkali Natriumformiat gebildet wird und die Fettsäure in Freiheit gesetzt wird. Eine diesbezügliche Literaturstelle war bisher nicht aufzufinden.

Einige vorläufige Versuche zeigten, dass durch Einleiten von CO in 50%ige Rohseifenlösungen bei 200° und 20 at CO-Überdruck tatsächlich Spaltungsgrade von etwa 30 % erzielbar sind, wobei die entsprechende Menge Formiat gebildet wird.

Bei vollständigem Verlauf der Reaktion bestünde die Möglichkeit, das Natriumformiat entweder als solches zu verwerten oder es durch Oxydation in Soda zu verwandeln.