

REEL NO 281-J

Start of Item

No

129

Abteilung 51
Dr. Mannes/Wk.
6. April 1936.
6 x

Herrn Dir. Funck -- A 471
Dr. Henrich 2801
Dr. Grünthal
Dr. Lange
Dr. Mannes
Dr. Picker.

Abgabe erbeten

129

Besprechung am 1. April 1936

betr. Paraffin-Oxydation.

Anwesend die Herren Dr. Henrich
Dr. Grünthal
Dr. Lange
Dr. Mannes
Dr. Picker.

Dr. Henrich: Es soll der derzeitige Stand der Erkenntnisse in bezug auf die Paraffin-Oxydation durchgesprochen werden. Es sind folgende Hauptpunkte zu betrachten:

- a) Eigenschaften der nach den verschiedensten Methoden gewonnenen synth. Fettsäuren.
- b) Oxydationsmethode von F-Gatsch, evtl. Versuche zur Abänderung.
- c) Verseifung von oxydiertem Gatsch mit Soda.
- d) Extraktionsmethoden von verseiftem Oxydat.
 1. Extraktion von Kalkseife mit Essigester.
 2. Extraktion von wässriger Natronseife mit Trichloräthylän.
 3. Trocknen der wässrigen Natronlauge und Extraktion mit Aceton.

a. Eigenschaften der nach den verschiedensten Methoden gewonnenen synthetischen Fettsäuren.

Dr. Laage:

Zur Feststellung, welche Qualität die nach den verschiedenen Methoden vom Unverseifbaren befreiten Produkte haben, wurden die daraus gewonnenen Rohfettsäuren der Vakuumdestillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ergab sich, daß sowohl Kalk- als auch Natronseifen bei höherer Temperatur im Knetwerk stark geschädigt werden, was aus der wesentlich verschlechterten Destillierbarkeit der Fettsäuren hervorgeht; es bleiben Rückstände bis zu 20%, und nur ca. 50-60% der Fettsäure destillieren ohne Zersetzung. Die nach den verschiedensten Extraktionsmethoden sowohl aus Natrium- als auch aus Kalkseifen gewonnenen Fettsäuren destillieren hingegen bedeutend besser; die Rückstände betragen gewöhnlich weniger als 10%, und bis zu 80% der Säure lassen sich ohne Zersetzung destillieren.

Alle Verfahren zur Entfernung des Unverseifbaren, die höhere Temperaturen (über 200°) erfordern, scheiden demnach aus. Es bleibt offenbar nur der Weg der Extraktion.

Die Destillation der Fettsäuren verbessert nur die Farbe, ist aber selbst in den günstigen Fällen (Extraktionsprodukte) mit anscheinlichen Verlusten verbunden und mußte, wenn irgend anhängig, vermieden werden. Ein destilliertes Produkt gibt in einzelnen Fraktionen zwar sehr gute Seifen, das Gesamtdestillat ist aber in seinen Seifeneigenschaften nicht besser, als die Ausgangs-Rohsäure. Wo es also nicht unbedingt

auf farblose Seifen ankommt, sollte nicht destilliert werden.

Dr. Grunthal: Haben Sie Versuche ausgeführt, die Rohfettsäure statt durch Destillation mit Hilfe anderer Mittel z.B. mit Bleicherde aufzuhellen? Vielleicht sind mit derartigen Mitteln gleichzeitig die petrolätherunlöslichen Oxysäuren zu entfernen.

Dr. Langel: Versuche, Rohfettsäuren mit größeren Mengen von Bleicherde zu entfärben, waren vergeblich. Die Farbe der Rohseifen aus Extraktionsmethoden ist aber tatsächlich nicht so dunkel, daß man nicht z.B. gefärbte Toiletteseifen daraus machen könnte.

Dr. Grunthal: Herr Lehmann behauptet, daß er etwas gefärbte Seifen sehr gut in Toiletteseifen verarbeiten kann. (Farbe der Tutti-Seifen!)

Dr. Henrich: Für uns ist nur die Verwendung der Seifen aus synth. Säuren für Persil interessant. Für diesen Zweck sind die Seifen aus den Rohsäuren nicht geeignet.

Dr. Langel: Rohseifen und Seifen aus Destillatsäuren wurden auf ihre Schaumfähigkeit für sich und in Persilmischungen untersucht. Die besten Paraffinseifen schäumen zwar in destilliertem Wasser so gut wie unsere Sudseife, aber sie sind außerordentlich kalkempfindlich. Auch in hartem Wasser ist der Anfangsschaum recht gut, er zerfällt jedoch ziemlich schnell. Im Persil kann die Paraffinseife auf keinen Fall ein gleichwertiger Ersatz für die Sudseife sein. Wird im heutigen 30%igen Persil $\frac{1}{4}$ der Sudseife durch eines unserer besten Produkte ersetzt, so verschlechtert sich die Schaumbeständigkeit

wesentlich gegen das reine 30%ige Präparat. Doch ist dieses gemischte Persil besser als ein Produkt, bei dem man einfach 1/4 der Sudseife ohne Ersatz durch Paraffinseife weggelassen hat.

Die Paraffinseife verbessert also ein Persil, wenn sie diesem zusätzlich beigelegt wird. Dient sie aber als Ersatz, ohne daß die Gesamt-Fettsäuremenge erhöht wird, so bewirkt sie eine merkliche Verschlechterung der Schaumbeständigkeit, während der Anfangsschaum zu- meist nicht wesentlich beeinflusst wird.

Eher als beim Persil könnte bei Toiletteseifen, die keinen lango haltbaren Schaum liefern müssen, an einen teilweisen Ersatz durch Paraffinseifen gedacht werden.

Dr. G. Sathali

Die durch Paraffin-Oxydation gewonnenen Säuren sind zum großen Teil sehr nieder molekular. Herr Imhausen behauptet, daß diese synth. Fettsäuren in Mischung mit gehärteten Fettsäuren ausgezeichnet schäumende Seifen ergäben. Sind derartige Versuche und Beobachtungen auch bei uns gemacht?

Dr. Heinrich

Wenn man den Versuch wagt, die durch Paraffin-Oxydation gewonnenen Säuren mit Fettsäuren natürlicher Herkunft zu vergleichen, so kann man noch am ehesten zwischen Kokosfettsäuren und erstoren ähnliche Eigenschaften feststellen. (Geringe Schaumbeständigkeit, Kalkempfindlichkeit.)

Dr. Elbel

Dr. Elbel

wird Mischungen aus Seifen von Säuren der Paraffin-Oxydation und von Hartfettsäuren herstellen und Pillierversuche ausführen.

Dr. Laage:

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die übermäßige Kalkempfindlichkeit unserer Paraffinseifen durch einfache, billige Operationen beseitigt werden kann.

Der Hautgeruch nach dem Waschen mit Paraffinseifen tritt in allen Fällen auf, auch wenn die Seifen erschöpfend mit Aceton extrahiert worden sind.

Entgegen der Ansicht des Herrn Imhausen hat sich herausgestellt, daß das Unverseifbare aus den Seifen weitgehend herausgeschafft werden muß. Beweis: Eine Seife mit 3,9 % Unverseifbarem gibt in 12° hartem Wasser eine Schaumzahl von 50; nach 5 Min. ist der Schaum vollständig verschwunden. Dieselbe Seife enthält nach der Acetonextraktion 0,56% Unverseifbares; nunmehr beträgt die Schaumzahl anfänglich 225 und sinkt nach 1 Stunde auf 50 ab. Im allgemeinen dürfte die zulässige Höchstmenge an Unverseifbarem 1,5%, vielleicht noch weniger, betragen.

Dr. Margos:

Auch von Prof. Grima, I.O., wurde - Besprechung in Berlin am 12.2.36. - die Ansicht vertreten, daß das Unverseifbare aus den synth. Säuren sehr weitgehend zu entfernen ist, sofern man gut schäumende Seifen erhalten will.

Dr. Orathal:

Herr Imhausen behauptet, er habe nur sehr geringe Mengen Oxyssäuren in den synth. Säuren. Es wurden durch Fraktionierung der Methyl ester einheitliche Fettsäuren gewonnen, die vollkommen mit natürlichen Fettsäuren übereinstimmen sollen.

Dr. Mannon: Herr Jahnsen behauptet, nach der Acetylierungsmethode in den Säuren keine OH-Gruppen enthaltende Verbindungen feststellen zu können. Dagegen wurde von uns bei allen synth. Fettsäuren OH-Gruppen in beträchtlichem Maße festgestellt.

Dr. Grathal: Herr Jahnsen glaubt die Oxyssäuren in Form ihrer Ester wegen ihrer trocknenden Eigenschaften als Leinölersatzstoffe in Anstrichmittel verwenden zu können.

Dr. Heinrich: Man kann sich nicht vorstellen, daß Oxyssäuren trocknende Eigenschaften besitzen.

b. Oxydationsmethode von F-Gatsch.

Dr. Heinrich: Ist an der Oxydation selbst irgend etwas zu ändern zwecks Verbesserung der erhaltenen Carbonsäuren?

Dr. Mannon: Wichtig für die Oxydation ist die Frage der geeigneten Katalysatoren. Es besteht die Vermutung, daß Metallkatalysatoren, abgesehen von einem schnellen Anspringen der Reaktion, vor allem einen starken Abbau und Bildung von großen Mengen Oxyssäuren bewirken. Es ist vor allem die Oxydation ohne Verwendung von Metallkatalysatoren zu untersuchen.

Als zweiter wichtiger Faktor ist die Temperatur, bei der die Oxydation durchgeführt wird, zu nennen. In dem letzten Versuch, bei dem 400 kg Holten-Gatsch oxydiert wurden, betrug die Temperatur anfänglich 115°. Nachdem eine V.-Zahl von etwa 60 erreicht war,

wurde die Temperatur auf ca. 100° erniedrigt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß man nach Anspringen der Reaktion die Oxydationstemperatur noch weiter heruntersetzen kann, was ebenfalls auf die Bildung von Nebenprodukten einen Einfluß haben wird.

Dr. Henrich:

Es ist doch bestimmt nicht richtig, die während der Oxydation anfallenden niedermolekularen Kondensate mit dem Hauptprodukt zu verarbeiten und damit der Oxydation erneut zuzuführen. Dr. Schnitzspahn ist zur Zeit damit beschäftigt, die Zusammensetzung dieser Kondensate zu untersuchen.

Dr. Mayasoi:

Herr Lehmann schlägt zur Zeit ein Verfahren zur Aufarbeitung der Kühlerflüssigkeiten vor. Es ist sehr ratsam, die Methode nacharbeiten zu lassen.

c. Verseifung von oxyliertem Gatsch mit Soda.

Dr. Henrich:

Da durch die Destillation der Rohsäuren im allgemeinen beträchtliche Verluste auftreten, keine Geruchsverbesserung, dagegen nur eine Farbaufhellung zu erreichen ist, sind Versuche zwecks Umgehung einer Destillation von großem Interesse.

Dr. Langel:

Herr Dr. Schnitzspahn hat noch im Gange befindliche Versuche unternommen, durch Verseifung des Oxydats mit mäßiger Soda und Entfernung des Unverseifbaren durch Extraktion eine Seife zu bekommen, die beim Ansäuern eine helle Fottsäure liefert, so daß eine Destillation zur Farbverbesserung überflüssig wird. Auffallend ist dabei, daß eine recht weitgehende Verseifung stattfindet.

Dr. Henrich: Es handelt sich also bei den Oxydationsprodukten nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, um Wachsester, sondern wahrscheinlich um leicht aufspaltbare Laktone.

d. Extraktionsmethoden von verseiftem Oxydat.

Dr. Henrich: Zur Aufarbeitung der verseiften Oxydationsprodukte kommen aller Voraussicht nach nur Extraktionsmethoden in Frage. Zur Verfügung stehen uns hier

1. Extraktion der Kalkseife mit Essigester,
2. " " wässer. Natronseifen mit Trichloräthylol,
3. " " trocknen Natronseifen mit Aceton.

1. Extraktion der Kalkseifen mit Essigester.

Dr. Lago: Die Extraktion von Kalkseife, welche bei erhöhter Temperatur von einem Teil des Unverseifbaren durch Abschöpfen befreit worden ist, geht mit Essigester sehr glatt vor sich. Es ist aber notwendig, während der Extraktion das zusammengobackene Produkt nochmals zu verteilen. Einerseits wegen der durch die Reaktionsfähigkeit des Essigesters bedingten Verluste, andererseits wegen der Flüchtigkeit des Esters dürfte dieses Verfahren zu teuer sein.

Größere Verluste an Extraktionsmittel treten vor allem während der Extraktion wegen der durch den überschüssigen Kalk bewirkten Verseifung des Essigesters auf. Um eine gute Verseifung des oxydierten Gatsches zu erhalten, muß man etwa 20% über die berechnete

Menge an Kalk verwenden.

Dr. Gröthals: 100 kg Essigester kosten RM 65.- .

Dr. Henrich: Dann ist ja der Ester wesentlich billiger als Aceton, das nicht unter RM 100.- zu haben sein wird. Da alle Verfahren zur Beseitigung des Unverseifbaren teuer sind, muß auch dieser Weg durchaus in Betracht gezogen werden. Die Kalkseife-Extraktion muß auch mit Butylacetat versucht werden.

Dr. Lege: Im allgemeinen haben drei Extraktionen der Kalkseife mit Essigester ausgereicht, um das Unverseifbare weitgehend herauszubringen. Dabei kam auf 1 Teil Kalkseife ungefähr 1 Teil Ester.

Dr. Gröthals: Die HIAG interessiert sich für unsere Extraktionsversuche und wäre bereit, an unseren Kalk- oder Natronseifen ebensolche Versuche auszuführen.

Dr. Henrich: Ist der Ansicht, daß man unbedenklich größere Seifenproben der HIAG zur Verfügung stellen kann,

2. Extraktion von wässrigen Natronseifen mit Trichloräthylen.

Dr. Mann: Wir haben zwecks Entfernung unverseifbarer Bestandteile wässrige Natronseifenlösungen mit Tri durchgeschüttelt oder durchgerührt und gefunden, daß man in den meisten Fällen sehr starke Emulsionen bekommt, aus denen sich manchmal erst nach tagelangem Stehen Triölösungen abscheiden. Wir haben festgestellt, daß die Extraktion relativ am glattesten geht, wenn man verdünntere Seifenlösungen benutzt, als man sie durch

Verseifen mit 38° B \ddot{e} Natronlauge erhält.

Nach Ausführungsbeispielen der U.S.I. sollte man den oxydierten Gatsch mit 38° B \ddot{e} Natronlauge verseifen und die wässerigen Seifenlösungen unter Erwärmen gut durchmischen oder durchschütteln. Bei Nacharbeitung dieser Ausführungsbeispiele zeigten sich dieselben Komplikationen wie oben. Bei unserem Besuch in Witten am 30.3.36. konnten wir erkennen, daß die U.S.I. zur Extraktion verdünntere Lösungen, als angegeben, benutzt und daß sie unter gut durchmischen ein einmaliges Umkippen der Mischung von Tri- u. Seifenlösung im Scheidetrichter versteht und daß sie für größere Versuche ein Uberbrausen der Seifenlösung mit Tri vorschlägt. Weiterhin wird vorgeschlagen, vor jedem Großversuch kleinere Handversuche auszuführen, um die geeigneteste Verdünnung der Seifenlösung festzustellen.

Dr. Packer: Dr. Helm von der U.S.I. führte in Witten mehrere kleinere Verseifungs- und Extraktionsversuche an von uns mitgebrachten Gatsch durch. Die Verseifung wurde mit 50% Seifenlösung und 55% 38° B \ddot{e} Natronlauge ausgeführt. - Hahere Angaben siehe Bericht vom 2.4.36. - Wurde eine Verdünnung gewählt, als ob nur mit 38° B \ddot{e} Natronlauge verseift worden sei, so ging die Abscheidung des Unverseifbaren aus der Seifenlösung schneller als in größerer Verdünnung. Bei der nachfolgenden Extraktion der vom Unverseifbaren getrennten Seifenlösung mit Tri zeigte sich die beste Trennung in der verdünnteren Lösung. Zur Extraktion der wässerigen Seifenlösungen wurde die 4-fache Menge an Tri, berechnet auf den zur

Verseifung angesetzten oxydierten Gatsch, verwendet.

Mit welchem Erfolg das Unverseifbare durch diese Extraktionsmethode aus den Seifenlösungen entfernt wurde, wird zur Zeit von uns durch Analyse festgestellt. Nach uns von Dr. Helm vorgelegten Analysenergebnissen enthält man Säuren mit 6 bis 8 % Unverseifbarem.

Dr. Orathal

erklärt sich bereit, Dr. Pickor geeignete Brausen für weitere Extraktionsversuche zur Verfügung zu stellen.

3. Trocknen der wässrigen Natronseifen und Extraktion mit Aceton.

Dr. Maass

Das Trocknen der wässrigen Natronseifen auf dem Vakuum-Walzentrockner machte zunächst große Schwierigkeiten. Durch Abänderung der Auftragsvorrichtung sind wir jetzt in der Lage sehr dünne Seifenfilme herzustellen. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt,

1. bei niedrigerer Temperatur (ca. 100°) die Seife zu trocknen und anschließend durch Aceton-Extraktion das Unverseifbare zu entfernen,
2. bei höherer Temperatur (ca. 150-200°) das Unverseifbare gleichzeitig mit dem Wasser ohne Schädigung der Carbonäuren abzudestillieren. Analytische Zahlen über diese Versuche liegen zur Zeit nur sehr wenig vor, so daß über die Ergebnisse noch nichts bestimmtes ausgesagt werden kann.

Dr. Henrich

schlägt vor, zwecks Extraktion der Seifen Methyläthylketon und das gegenüber Aceton viel billigere technische Acetonöl zu versuchen.

Dr. Mannes

bittet Dr. Henrich die nach Abdestillieren des Unverseifbaren aus den Natronseifen (im Knotwerk) erhaltenen Fettsäuren durch Hochdruckhydrierung in die entsprechenden Alkohole überführen zu lassen. Die Alkohole könnten dann auf ihre Brauchbarkeit als Sulfonate untersucht werden.

Dr. Henrich:

Durch das Vorhandensein von Oxysäuren bekommen wir bei der Hochdruckhydrierung vor allem Glykole, die als Sulfonate nicht erwünscht sind. Man kann aber den Versuch einmal durchführen.

- - -

Mannes

REEL NO 281-J

End of Item

No

129