

Stickstoff-Bücherei Op

~~Dr. Berger~~ 3. Feb.

1491

Ammoniaklaboratorium  
Oppau

Laboratoriumsbericht Nr. 1503  
vom 24.8.1937

Dr. B e r g e r :

Eignung des Fischergasöls zur Herstellung von Waschmitteln

(Alkoholsulfonaten).

24.8.1937

Eignung des Fischergasöls zur Herstellung von  
Waschmitteln (Alkoholsulfonaten).

Theoretischer Teil

1. Ausgangsmaterial.

Es war zu untersuchen, ob das von dem Brabag-Werk Ruhland bezogene "Fischergasöl" als Ausgangsmaterial für eine Herstellung von Alkoholsulfonaten in Frage kommen könnte.

Das Fischergasöl ist ein hellgelbes Öl von der Dichte  $0.750_{20^{\circ}}$ ; es siedet von  $35^{\circ}$  -  $87^{\circ}/1.5$  mm, umgerechnet auf Atmosphärendruck von  $200$  bis  $255^{\circ}$ ; bei einem Rückstand von  $10\%$ ; fällt also unter die für Dieselöl geltenden Bedingungen: Siedebeginn  $160$  -  $260^{\circ}$ , bis  $300^{\circ}$  mindestens  $60\%$  Destillat.<sup>x)</sup>

Die Molekülgröße der Kohlenwasserstoffe läuft von  $C_{10}$  bis  $C_{16}$ .

Da das Gasöl also nur bis  $255^{\circ}$  siedet, der Fischergatsch aber einen Siedebeginn von  $320^{\circ}$  aufweist, muß noch eine Fraktion vorhanden sein, die uns bisher noch nicht zur Verfügung stand.

2. Versuchsplan.

Das Maximum des Schaumvermögens liegt bei Natriumalkylsulfaten von der Kettenlänge  $C_{12}$ ; das Maximum des Waschvermögens bei solchen von  $C_{16}$ .<sup>xx)</sup> Es war zu erwarten, daß die Sulfonate, die aus den oberen Fraktionen auf dem Weg über Hydrierung des Gesamtoxydationsproduktes hergestellt waren, größenordnungsmäßig in das

x) Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette 1933, Seite 255

xx) Dr. Heinze: Vergleichende Wasch- und Schaumprüfung von reinen Natrium- und Alkylsulfonaten und sulfonsauren Salzen, Op.Ber. Nr. 1465

Gebiet besserer Produkte gehören könnten, selbst wenn bei der Oxydation ein gewisser Abbau der C - Ketten eintritt.

### 3. Versuchsergebnisse.

Die Untersuchung beschränkt sich demgemäß nur auf die Fraktionen 60 - 70, 70 - 80, 80 - 90 % und den Rückstand.

Die Wasch- und Schaumwerte<sup>x)</sup> sind im praktischen Teil unter 4 aufgeführt, die graphische Darstellung unter 6 bringt unten einen Vergleich der reziproken Werte. Die besseren Eigenschaften stellen sich dabei als größere Fläche dar.

Das Schaumvermögen steigt in der Reihe der untersuchten Fraktionen bis zu einem Maximum bei der 80 - 90 %-Fraktion. Im Rückstand fällt es wieder ab. Das Waschvermögen bei Stückwäsche nimmt ebenfalls mit dem Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe zu, erreicht aber noch nicht das mögliche Maximum. Es ist zu erwarten, daß in den Bestandteilen des Fischerproduktes, die über dem Gasöl sieden, Paraffine vorliegen, die ein besser waschendes Sulfonat liefern können.

Proben der Sulfonate wurden mit Säure gespalten und die mittlere durchschnittliche Kettenlänge der zugrunde liegenden Alkohole aus der OH-Zahl berechnet. Dabei ergab sich, daß die Alkohole aus den Fraktionen 60 - 90 % beinahe dieselbe OH-Zahl besitzen. (die Analysen wurden von zwei verschiedenen Kräften durchgeführt).

Zur Deutung dieser Erscheinung gibt es zwei Möglichkeiten:

1.) Der Angriff der Oxydation ist insofern von der Kettenlänge

x) I.G.-Methode der entfettenden Stückwäsche in der Labor.-Waschmaschine und Schüttelmethode in der Schüttelmaschine. Vgl. Op.Ber. Nr. 1386.

abhängig als die längeren Kohlenwasserstoffe in stärkerem Maße als die kürzeren auch in der Mitte gespalten werden. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit für diese Erklärung ist nach vorläufigen Untersuchungen am Dodekan und Hexadekan vorhanden.

2.) Ursprünglich enthielten die Proben aus den nieder siedenden Fraktionen mehr kurzkettige Alkohole, beim Spalten der Sulfonate mit Schwefelsäure und Auswaschen der in Äther gelösten Alkohole mit Wasser, sind aus dem vorhandenen Gemisch vorzugsweise die niederen Alkohole herausgelöst worden, so daß am Schluß ein Gemisch von Alkoholen gleicher Kettenlänge hinterblieb.

Es wird an reinen Kohlenwasserstoffen geprüft werden, welche dieser Annahmen zutrifft.

Die Arbeiten wurden infolgedessen mit den vorhandenen Wasch- und Schaumergebnissen abgeschlossen.

Danach eignet sich das Fischergasöl selbst in seinen oberen Fraktionen nicht zu der Herstellung von Wollwaschmitteln auf dem eingeschlagenen Weg<sup>x)</sup>, vielmehr besitzt dafür das Material die beste Aussicht, das zwischen dem Gasöl und dem für die Fettsäureherstellung verwendeten Gatsch bzw. in den niedrig siedenden Anteilen desselben liegt.

Das Schaumvermögen der Sulfonate aus den oberen Fraktionen des Gasöls ist gut; damit kommen die Produkte u.U. als schaumverbessernde Zusätze zu anderen Sulfonaten in Frage.

---

x) Welchen Einfluß eine Kettenverlängerung mit z.B. Äthylenoxyd hat, wurde nicht untersucht.

Praktischer Teil1. Fraktionierung des Fischergasöls und Molekulargewichte der Fraktionen.

% Destillat	Kp/1.5 mm	Mol.Gew. x) krycisk.in Benzol
0 - 10	33 - 47	145
10 - 20	47 - 48	155
20 - 30	48	163
30 - 40	48	164
40 - 50	48 - 53	168
50 - 60	53 - 60	181
60 - 70	60 - 71	187
70 - 80	71 - 75	210
80 - 90	75 - 87	224
90 - 100	Rückst.	233

x) Anal.Labor.Journ.Nr. 1834

2. Oxydation der Fraktionen 60 - 100 %.

Kontakt: 0.5 % K 102 Temperatur: 140 Luftmenge: 100 Ltr./h

Fraktion	Versuchs-Nr.	Einwage	Oxyd. zeit	Auswage	S.Z. des Oxyd.Prod.	V.Z.
60 - 70 %	Mo 853	150 g	5 h	114 g	64 (54)	(123)
70 - 80 %	852	152 g	7 h	131 g	68 (55)	(120)
80 - 90 %	855	143 g	6 h	142 g	62 (52)	(108)
90 - 100 %	857	83 g	4 h	69 g	42 (68)	(157)

Eingeklammerte Zahlen nach dem Auswaschen mit Wasser.

3. Hydrierungen.

Kontakt: 10 % E 13 Temperatur: 270° Wasserstoffdruck: 200 atm  
(Kontakt nach der Hydrierung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgewaschen).

Fraktion	Versuchs-Nr.	Einwaage	Hydrierzeit	Auswaage	Ausbeute	S.Z.	V.Z.	OH-Z.
60 - 70 %	Hy 1303	102 g	6	101 g	50 g	0	5	136
70 - 80 %	1304	117 g	4	119 g	86 g	1	5	110
80 - 90 %	1305	140 g	2 1/2	130 g	75,5 g	0	5	100
90 - 100 %	1306	58 g	2	59,5 g	39,5 g	5	31	91

4. Sulfierung und Waschprüfungen.

Das Hydrierprodukt wurde in dem doppelten Volumen trockenen Äthers gelöst und mit der berechneten Menge Chlorsulfonsäure (verdünnt mit dem gleichen Gewicht trockenen Äthers) bei 10° sulfiert. Nach dem Neutralisieren mit 10 %iger alkoholischer NaOH wurde die Lösung mit Wasser bis zur Schichttrennung versetzt und 3mal mit je dem halben Volumen Benzin extrahiert. Der Extrakt wurde nicht aufgearbeitet.

Fraktion	Einwaage	Chlorsulfonsäure	Ausbeute	Salzgehalt	Waschwert <sup>x)</sup>	Schaumwert <sup>x)</sup> in weichen harten Wasser	
60 - 70 %	50 g	14 g	34,2 g	ca. 20 %	e. W W	1,5	1,5
70 - 80 %	80 g	19,5 g	51,7 g	"	e. W W	1,0	1,0
80 - 90 %	69 g	14,2 g	37,6 g	"	4,5	0,8	0,8
90 - 100 %	38 g	7 g	19 g	"	2	2	1,5

<sup>x)</sup> Die Zahlen geben an, wieviel des untersuchten Präparates einer gewissen Menge Lu 320 gleich ist. Die Prüfung wurde durch Laborant Schreindmüller durchgeführt.

### 5. Verseifung der Sulfate und OH-Zahlen der Alkohole.

Sulfate mit 200 g 10 %iger  $H_2SO_4$  1 h am Rückfluß gekocht, Alkohol in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und Äther abgedampft.

Fraktion	Sulfat	Alkohole	OH-Zahlen <sup>x)</sup>	Kettenlänge
60 - 70 %	19 g	6 g	273	C <sub>13.5</sub>
70 - 80 %	20 g	6,5 g	272	C <sub>13.5</sub>
80 - 90 %	22 g	8,5 g	278	C <sub>13</sub>
30 - 100%	3 g	0,5 g	160 (?)	C <sub>24</sub> (?)

x) Mittel aus 2 Bestimmungen verschiedener Bearbeiter

### 6. Übersicht über die Versuchsdaten.

In der graphischen Darstellung sind die Versuchsergebnisse noch einmal zusammenhängend dargestellt.

Die Buchstaben bedeuten:

WW	Washwert
SW	Schaumwert in hartem Wasser, beidesmal ist der reziproke Wert aufgetragen, die entsprechenden Felder geben einen anschaulichen Vergleich des Wasch- bzw. Schaumvermögens
Kp/1.5 mm	Siedekurve des Öles bei 1.5 mm (linke Skala)
Kp/760 mm	daraus errechnete Siedekurve bei Normaldruck (rechte Skala)
MG aus KY	Molekulargewichte der einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen in C-Atomen aufgetragen
MG aus OH-Z.	Molekulargewichte der Alkohole aus den Sulfaten, in C-Atomen aufgetragen.

Zusammenfassung

Fischergasöl wurde durch Destillation in zehn einzelne Fraktionen zerlegt. Die vier oberen Anteile wurden über Oxydation, Hydrierung des Gesamtoxydationsproduktes und Sulfierung in Sulfonate übergeführt.

Infolge der Kettenlänge der entstandenen Alkohole schäumen die Produkte z.T. gut, für die Herstellung von Waschmitteln auf dem untersuchten Weg sind die verwendeten Kohlenwasserstoffe aber noch zu kurz.

Berger

Die Arbeiten wurden von Juli bis August 1937 neben anderen Arbeiten in der Gruppe Dr.Schiller ausgeführt.



