

Untersuchung über die Bildung von Nebenprodukten bei der Herstellung von primären Alkylsulfaten

Von K. SCHAURICH

Mit 4 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wurde Decanol bei verschiedenen Temperaturen mit Schwefelsäure verestert und die Bildung von Nebenprodukten beobachtet.

Einleitung

Die primären Alkylsulfate werden seit vielen Jahren mit Erfolg in Waschmitteln und Textilhilfsmitteln angewendet, nachdem diese grenzflächenaktiven Substanzen 1928 auf Grund der Arbeiten von H. BERTSCH entwickelt und eingeführt worden waren. Seit dieser Zeit kamen die Alkylsulfate in ständig steigendem Maße zur Anwendung. Auch die Entwicklung anderer grenzflächenaktiver Stoffe, wie z. B. der Alkylsulfonate, und deren vermehrter Einsatz in Waschmitteln konnten die primären Alkylsulfate nicht verdrängen.

Die Feststellung der schlechten Abbaufähigkeit des Tetrapropylbenzolsulfonates, als dem am meisten eingesetzten Alkylarylsulfonattyp, im Abwasser hat dazu beigetragen, daß die primären Alkylsulfate weiter interessant bleiben. Die primären Alkylsulfate sind bekanntlich im Abwasser gut abbaubar.

Aus diesen und anderen Gründen ist eine Bearbeitung von Problemen, welche mit Herstellung und Anwendung von primären Alkylsulfaten im Zusammenhang stehen, lohnend und notwendig.

Über Arbeiten zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Alkylsulfaten wurde bereits berichtet¹⁾.

¹⁾ Vorträge des III. Internationalen Kongresses für grenzflächenaktive Stoffe vom 12. bis 17. September 1960 in Köln am Rhein, Band I, Seite 199. (Verlag der Universitätsdruckerei Mainz GmbH.)

Danach tritt beim Erhitzen von Alkylsulfaten auf Temperaturen über 100 °C eine Zersetzung ein, wobei sich ein der Kettenlänge entsprechendes Olefin bildet.

Bei der Trocknung von Waschmittelsansätzen im Zerstäubungstrockner sind die getrockneten Teilchen Temperaturen von 120 °C bis etwa 300 °C, je nach Konstruktion des Trockners bzw. je nach Zusammensetzung des Waschmittels, ausgesetzt.

Bei Waschpulveransätzen, welche primäres Alkylsulfat als waschaktive Substanz enthalten, tritt dabei eine Zersetzung zu Olefin ein, das wiederum bei den Bedingungen der Zerstäubungstrocknung flüchtig ist.

Die Verluste an organischer Substanz bei der Herstellung von Waschmitteln, welche Alkylsulfate enthalten, sind in der Technik seit Jahren festgestellt worden. Ausgehend von dem ursprünglich zur Herstellung von Alkylsulfaten eingesetzten technischen Fettalkohol können folgende Ursachen für das Fehlen von organischer Substanz im Waschpulver als Endprodukt festgestellt werden:

1. Der eingesetzte technische Fettalkohol enthält, wenn er durch Reduktion von Fettsäuren im Hochdruckautoklaven hergestellt ist, Anteile an Kohlenwasserstoffen. Die Kohlenwasserstoffe sind nach Veresterung der Fettalkohole mit Schwefelsäure bzw. Chlorsulfonsäure und nach Neutralisation der sauren Ester unverändert in der Alkylsulfatpaste vorhanden. Bei der Zerstäubungstrocknung gehen sie infolge ihrer Flüchtigkeit verloren.

2. Bei der Herstellung des Alkylsulfates wird immer ein Teil des Fettalkohols nicht umgesetzt. Dieser bleibt als sogenannter unsulfatierter Alkohol in der Alkylsulfatpaste und verdampft bei der Zerstäubungstrocknung.

3. Zersetzung des Alkylsulfats und Verlust des gebildeten Olefins bei höheren Temperaturen, wie sie bei der Zerstäubungstrocknung Anwendung finden.

In diesem Zusammenhang war es interessant, festzustellen, ob bei der Veresterung des Fettalkohols bei verschiedenen Temperaturen Nebenprodukte entstehen, die ebenfalls flüchtig sind und deshalb bei der Trocknung zu weiteren Verlusten führen.

Experimenteller Teil

Reines Decanol wurde bei verschiedenen Temperaturen mit konzentrierter Schwefelsäure (94,6proz.) umgesetzt. Dies geschah in einem Dreihalskolben, in dem der Alkohol vorgelegt war und in den unter heftigem Rühren die Schwefelsäure zugesetzt wurde. Die Temperierung erfolgte mit Hilfe eines Thermostaten.

Am Kolben war ein seitlicher Stutzen mit Hahn angebracht, mit dessen Hilfe der saure Ester zur Neutralisation in vorgelegte 40proz. Natronlauge, in allen Fällen bei 40 °C, eingetragen werden konnte.

Aus der Alkylsulfatpaste wurden unsulfatierter Alkohol bzw. entstandene Nebenprodukte mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und die Probegaschromatographisch untersucht. Mit Rücksicht auf etwa gebildete Olefine und deren hohem Dampfdruck wurde zwischen den Destillierkolben und den absteigenden Kühler ein Rückflußkühler geschaltet, der mit Wasser von etwa 35 °C beschickt wurde, damit das Olefin im Rückstand bleibt.

Zur Erreichung eines höheren Umsetzungsgrades bei der Veresterung des Alkohols mit Schwefelsäure wurde die Schwefelsäure im Überschuß angewendet. So wurden unter anderen zwei Versuchsreihen durchgeführt. Einmal entsprechend dem Molverhältnis Decanol: $H_2SO_4 = 1:1,5$ und zweitens im Molverhältnis 1:2.

1. Molverhältnis Decanol: $H_2SO_4 = 1:1,5$

Abb. 1 zeigt die prozentuale Zusammensetzung des Ätherextraktes bei Sulfatierungstemperaturen zwischen 20 und 80 °C. Bemerkenswert erscheint, daß schon bei 20 °C eine Bildung von Olefin auftritt, die bei Steigerung der Temperatur keine wesentliche Zunahme erfährt. Neben dem Olefin ist die Bildung von Decylaldehyd zu erkennen und zwar mit ansteigender Temperatur in steigendem Maße.

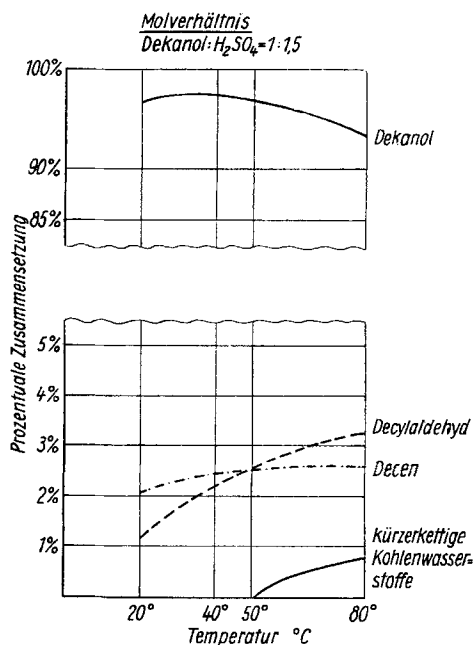


Abb. 1

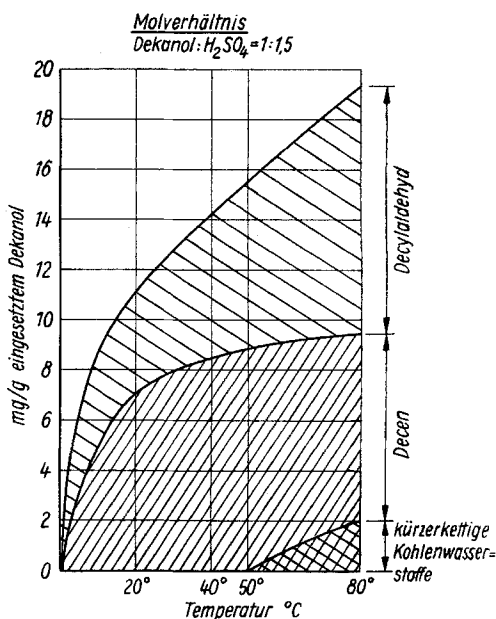


Abb. 2

Oberhalb 50 °C Sulfatierungstemperatur sind weitere Nebenreaktionen festzustellen, die zur Bildung von kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen führen.

Um neben der prozentualen Zusammensetzung die effektiven Mengen der Olefine, Aldehyde und kurzkettigen Kohlenwasserstoffe erkennen zu können, wurden in Abb. 2

in Abhängigkeit von der Temperatur die Milligramme der gebildeten Substanzen pro Gramm eingesetztem Alkohol übereinander aufgezeichnet.

In dieser Darstellung ist deutlich festzustellen, daß die Bildung des Decylaldehyds mit steigender Temperatur stark zunimmt und daß bei 80 °C neben dem nicht umgesetzten Alkohol etwa 20 mg Nebenprodukte pro Gramm eingesetztem Alkohol entstehen.

2. Molverhältnis Decanol: $H_2SO_4 = 1:2$

Ähnlich wie beim Molverhältnis 1:1,5 wird über den gesamten Temperaturbereich eine gleichbleibende Bildung von Olefin festgestellt, während die Bildung von Aldehyd ab 40 °C und von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen ab etwa 50 °C stark einsetzt.

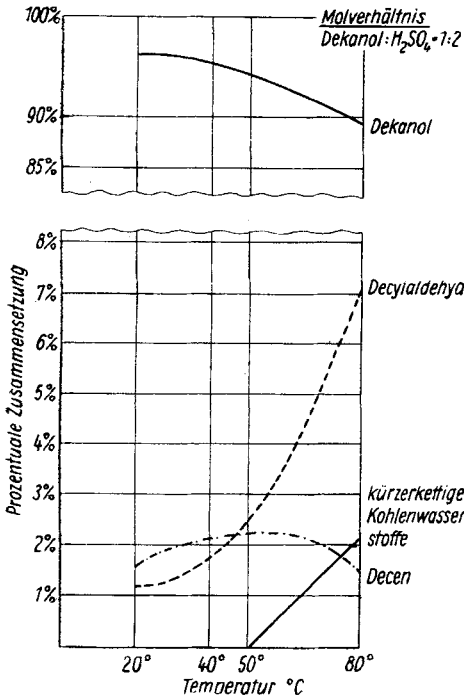


Abb. 3. Prozentuale Zusammensetzung der Ätherextrakte

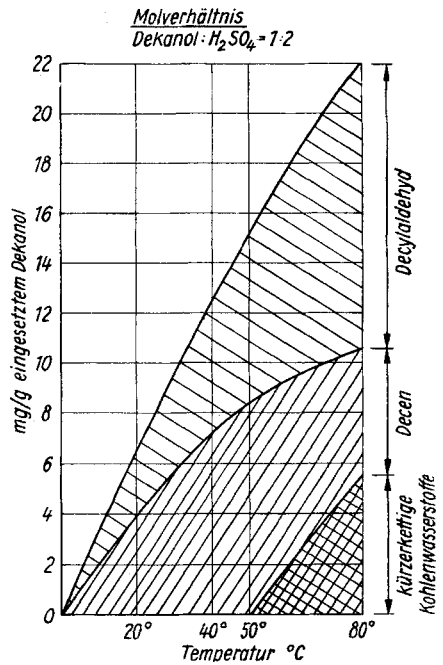


Abb. 4. mg Nebenprodukte/g eingesetztem Decanol

Auch Abb. 4 zeigt, daß bis 40 °C fast ausschließlich Olefin gebildet wird und von da ab die Bildung von Aldehyd vorherrscht.

Ab 50 °C tritt die Bildung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sehr stark auf und zwar stärker als beim Molverhältnis 1:1,5.

Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchung zeigt, daß bereits bei der Sulfatierung des Fettalkohols neben dem erwünschten Schwefelsäureester, bzw. dessen Natriumsalz nach der Neutralisation, Nebenprodukte entstehen.

Die Bildung der Nebenprodukte tritt aber erst bei höheren Temperaturen auf, so daß bei der in der Technik üblichen Temperaturführung bei diesen Reaktionen die Entstehung von unerwünschten Nebenprodukten minimal ist.

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen von Arbeiten zur Aufklärung der Verluste an organischer Substanz bei der Zerstäubungstrocknung durchgeführt. In diesem Zusammenhang kann festgestellt werden, daß zwar ein Teil der Verluste auf die geschilderten Gegebenheiten, der größere Teil jedoch auf Zersetzungserscheinungen im Zerstäubungstrockner selbst zurückzuführen ist. Sollte jedoch bei der Sulfatierung die Temperatur aus irgendwelchen Gründen über das normale Maß ansteigen, d. h. über etwa 40 bis 50 °C, dann kann die Bildung der Nebenprodukte bis zu 2%, bezogen auf den eingesetzten Alkohol, betragen.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1961.