

Biologisch abbaubare Tenside, ein aktiver Beitrag zum Gewässerschutz*

Von Dr. B. MARTI

Shell Switzerland, Zürich

Biologisch abbaubare Tenside sind nicht neu, denn bekanntlich wurden lange vor der Verwendung von Tetrapropylenbenzolsulfonat Tenside verwendet, welche biologisch abbaubar sind. Unter biologisch abbaubaren anionaktiven Tensiden seien im folgenden der Einfachheit halber solche verstanden, die der deutschen Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 1. Dezember 1962 genügen. Forschungen auf dem Gebiet der Tenside wurden bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts, aber erst in den Jahren des Zweiten Weltkrieges mit größter Intensität betrieben, und zwar in jenen Ländern, in welchen infolge Mangels an natürlichen Fetten auch ein entsprechender Mangel an Seifenprodukten auftrat. Vor allem in Deutschland wurde eine ganze Reihe solcher Produkte entwickelt und untersucht. Ungefähr um die selbe Zeit stellte Shell in England als Resultat holländischer Forschungsarbeit sekundäres Alkylsulfat her, welches seit mehr als zehn Jahren unter der Bezeichnung «Teepol»¹⁰ allgemein bekannt ist. Dieses Tensid ist ein geradkettiger Kohlenwasserstoff, welcher als hydrophile Gruppe eine Sulfatgruppe in Sekundärstellung aufweist. Speziell nach dem Zweiten Weltkrieg wurde in Holland eine sehr große Menge «Teepol»¹⁰ verkauft. In der

Folge erkundigten sich die holländischen Behörden bei Shell nach den Auswirkungen, welche die Verwendung großer Mengen dieses Produktes auf den Betrieb der Kläranlagen und die Reinheit des Wassers haben könnte. Auf diese Anfrage hin wurde diesem Problem in den Shell-Laboratorien in Amsterdam eine große Aufmerksamkeit geschenkt und eine ganze Reihe von Fragen, welche mit ihm zusammenhängen, eingehendst untersucht. Eine der weitaus bedeutendsten Folgen dieser Untersuchung war die Entwicklung einer Methode, welche die Ermittlung der biologischen Abbaubarkeit von anionaktiven Tensiden erlaubte. Die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von «Teepol»¹⁰ zeigte, daß dieses Produkt von den in den Kläranlagen normalerweise vorhandenen Bakterien sehr rasch abgebaut wurde und somit zu keiner Verunreinigung des Wassers Anlaß gab. Ein bedeutender Schritt auf dem Gebiet der Entwicklung der Tenside wurde nach Ende des Zweiten Weltkrieges mit der Verwendung von Tetrapropylenbenzolsulfonat als Rohstoff für Waschmittel getan. Damit erhielten die Waschmittelhersteller erstmals einen Rohstoff, der ihnen die Herstellung von Waschpulver erlaubte, welche den Waschpulvern auf Seifenbasis für die Haushaltwäsche preislich absolut konkurrenzfähig waren. Zur gleichen Zeit wurde die Eignung der Tripolyphosphate als Builders für Grobwaschmittel erkannt. Waschpulver, auf Basis dieser beiden Waschrohstoffe,

* Nach einem Vortrag, gehalten anlässlich der Tagung der SEPAWA, Sektion Schweiz, vom 7. März 1964 in Zürich.

begannen langsam die Waschpulver auf Seifenbasis zu verdrängen. Wo überall nun erstere, basierend auf Tetrapropylenbenzolsulfonat, verwendet wurden, zeigte sich ziemlich bald ihre Auswirkung auf den Betrieb der Kläranlagen. Speziell in England wurde diese Erscheinung schon bald mit entsprechender Aufmerksamkeit verfolgt, und zwar deshalb, weil ein großer Teil des Abwassers nach der Behandlung in der Kläranlage in die Flüsse fließt, welche eine der wichtigsten Quellen für den Wasserbedarf darstellen. Gerade deshalb haben die britischen Gesundheitsbehörden der Qualität des von den Kläranlagen in die Flüsse fließenden Wassers stets besondere Beachtung geschenkt. Von besonderem Interesse war, ob irgendwelche Faktoren die Wirksamkeit der Kläranlagen beeinträchtigen könnten. Ab 1949 wurden in vielen Gebieten Englands immer mehr feste und flüssige Waschmittel auf Basis von Tetrapropylenbenzolsulfonat verwendet. Auf den Belüftungstanks der Kläranlagen jener Gebiete, welche mit dem Belebtschlammverfahren arbeiten, bildete sich eine Schicht weichen, ziemlich resistenten Schaumes von zum Teil bedeutender Dicke. Die Gleichzeitigkeit der beiden Ereignisse, die Verwendung von Waschmitteln mit Tetrapropylenbenzolsulfonat und die Bildung des erwähnten Schaumes in Kläranlagen, ließen wenig Zweifel darüber offen, daß die letztere Erscheinung weitgehend durch die Verwendung von Tetrapropylenbenzolsulfonat bedingt war. Die lange Lebensdauer des Schaumes war dadurch bedingt, daß Tetrapropylenbenzolsulfonat gegenüber den in Kläranlagen vorhandenen Bakterien weitgehend resistent war und andererseits nicht wie Seife abgebaut oder durch die Calciumionen des Wassers ausgefällt wurde. Deshalb wurde bereits im Jahre 1953 von der englischen Regierung ein Komitee ernannt, welches sich mit den Auswirkungen der Tenside auf die Wirksamkeit und Arbeitsweise der Kläranlagen und die englische Wasserversorgung beschäftigen sollte. Dieses Komitee unter der Leitung von Sir HARRY JEPHOTT war der Vorgänger des Standing Technical Committee on Synthetic Detergents. Für die Bedürfnisse des stets zunehmenden Marktes an Grobwaschmitteln entwickelte Shell ein Tetrapropylenbenzol mit der Bezeichnung «Dobane PT». Gleichzeitig betrieb man intensive Forschungen mit dem Ziel, Rohmaterialien für die Herstellung von Tensiden zu finden, welche gleich wie «Teepol» .10 keine unliebsamen und schädlichen Auswirkungen auf Kläranlagen und die Reinheit des Wassers zeigen. Die Herstellung von Tetrapropylenbenzol erfolgt durch katalytische Polymerisation von Propylen und darauf folgende Reaktion des Tetrapropylens mit Benzol. Bei dieser Reaktion wird eine Reihe isomerer Verbindungen mit zum Teil stark verzweigter Struktur erhalten. Früher verwendete Tenside, wie z. B. Fettalkoholsulfate und «Teepol» .10, hingegen haben eine unverzweigte Struktur, und es wurde speziell von HAMMERTON gezeigt, daß Unterschiede der Struktur für das unterschiedliche Verhalten beim biologischen Abbau verantwortlich sind.

Die Entwicklung eines brauchbaren Rohmaterials, welches dazu dienen sollte, Tetrapropylen zu ersetzen, war alles andere als einfach. Ein solches Material sollte natürlich dem bisher verwendeten in wirtschaftlicher, technischer und biologischer Hinsicht gleichwertig, wenn nicht überlegen sein. Bei diesen Arbeiten wurde eine Reihe von Wachsen, welche bei der Aufarbeitung von Roherdöl anfallen, als brauchbares Rohmaterial befunden. Diese Wachse bestehen aus unverzweigten, hochmolekularen Paraffinen. Durch thermische Spaltung kann aus diesen Wachsen eine Mischung von Olefinen erhalten werden, welche eine Kettenlänge von 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen aufweisen. Wurde nun eine bestimmte Fraktion dieser Olefine mit Benzol zur Reaktion gebracht, so erhielt man ebenfalls ein Alkylbenzol, dessen Seitenkette durchschnittlich 12 Kohlenstoffatome aufwies, also ein geradkettiges Dodecylbenzol, welches als «Dobane JN» bezeichnet wird.

Eine genaue Untersuchung der hierfür verwendeten Wachse zeigte zunächst, daß diese auch verzweigte Paraffine enthielten. Selbstverständlich werden diese verzweigten Paraffine beim Spaltprozeß nicht eliminiert, und als Folge davon fand man, daß in dem Produkt noch eine geringe Menge verzweigtkettiger Alkylbenzole enthalten waren. Die Struktur der Seitenketten der Alkylbenzole wurde mit Hilfe einer Reihe verschiedener Methoden gründlich untersucht. Hierbei interessierte besonders, wie sich die Qualität der zur Spaltung verwendeten Wachse auf die biologische Abbaubarkeit des schließlich daraus hergestellten Alkylbenzolsulfonates auswirkte. Für diese Versuche war es nötig, die Lösungen der entsprechenden Produkte in Flußwasser über mehrere Wochen zu lagern, wobei jedoch die Lösung stets belüftet wurde. Der Gehalt an Tensid wurde in regelmäßigen Intervallen nach der Methode von LONGWELL und MANIECE bestimmt. Diese Versuche bedurften eines relativ großen Zeitaufwandes, aber es zeigte sich doch deutlich, in welcher Weise sich die Struktur der Seitenkette auf die biologische Abbaubarkeit auswirkt. Man fand, daß die Anwesenheit isolierter Methylgruppen und speziell diejenige von quaternären Kohlenstoffatomen in der Seitenkette die biologische Abbaubarkeit höchst ungünstig beeinflußt. In der laufenden Produktion konnten dann diese quaternären Kohlenstoffatome praktisch vollständig eliminiert und die Anzahl der isolierten Methyl-Gruppen stark reduziert werden. Das auf Grund dieser Arbeiten hergestellte Produkt wurde unter dem Namen «Dobane JN» bekannt.

Ausgehend von diesem Alkylbenzol, erhielt man Sulfonate, welche – verglichen mit Tetrapropylenbenzolsulfonaten – mindestens gleiche, in gewisser Beziehung sogar überlegene Eigenschaften aufwiesen. Vor allem fiel auf, daß diese Alkylbenzole Sulfonate von hellerer Farbe und geringerer Viskosität als Tetrapropylenbenzolsulfonate ergaben. Dann zeigten «Dobane-JN»-Sulfonate infolge der weitgehenden geradkettigen Struktur des Alkylrestes ein im Vergleich zu Tetrapropylen-

benzolsulfonat etwas besseres Waschvermögen für Baumwolle. Der relativ ähnliche Aufbau dieser beiden Alkylbenzole «Dobane PT» und «Dobane JN» ermöglichte den Waschmittelherstellern, «Dobane JN» ohne weiteres in den bestehenden Anlagen zu verarbeiten. Dann bestätigten sowohl Versuche im Labor wie auch in der Versuchskläranlage, daß diese neuen Alkylbenzolsulfonate viel weitgehender biologisch abbaubar waren als Tetrapropylenbenzolsulfonat.

Wie schon oben erwähnt, wird von den bei der Wachsspaltung erhaltenen Olefinen nur eine bestimmte Fraktion für die Herstellung dieses Alkylbenzols verwendet. Die anderen Olefine sind als ausgezeichnete Basisstoffe für die Herstellung einer Reihe von chemischen Produkten begehrt.

Als nächster Schritt wurde dem Standing Technical Committee on Synthetic Detergents die Tatsache zur Kenntnis gebracht, daß mit «Dobane JN» nun ein Alkylat zur Verfügung stand, welches die Herstellung biologisch abbaubarer Alkylbenzolsulfonate ermöglichte. In der Folge wurde beschlossen, die vorgängig im Labor und in der Praxis gefundenen Ergebnisse durch einen Großversuch zu überprüfen. Dieser Großversuch wurde im Sommer 1958 im Gebiet von Luton und Harpenden begonnen. Der ganze Versuch ist in den Berichten des Standing Technical Committee on Synthetic Detergents ausführlich beschrieben. Es zeigte sich, daß bei praktisch vollständigem Ersatz von Tetrapropylenbenzol- durch «Dobane-JN»-Sulfonat als Tensid aller in dieser Gegend verwendeten flüssigen und festen Waschmittel sowohl die Gehalte an Tensid in den Flüssen wie auch die Schaumbildung auf diesen selbst stark reduziert wurden.

Zurzeit ist in Pernis bei Rotterdam eine Anlage für das Harnstoffextraktionsverfahren im Bau. Bei diesem Prozeß wird die Tatsache ausgenützt, daß sich in konzentrierten Harnstofflösungen die Harnstoffmoleküle zu sogenannten großen Kanalkomplexen zusammenschließen. Der innere Durchmesser dieser Kanäle beträgt etwa 5 Å, so daß in ihm nur geradkettige, nicht aber die einen größeren Platzbedarf aufweisenden verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffe, Paraffine oder Olefine Platz finden können. Geradkettige Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren und ihre Derivate bilden mit Harnstoff bei normaler Temperatur solche Komplexe, sofern sie mehr als sechs Kohlenstoffatome aufweisen. Diese Erscheinung ist in Abb. 1 schematisch skizziert.

Im Moment ist, wie schon erwähnt, in Pernis in der Nähe von Rotterdam eine Anlage für das Harnstoffextraktionsverfahren im Bau; diese und die Anlage für die Wachsspaltung ermöglichen die Gewinnung praktisch vollständig geradkettiger Olefine. Aus solchen hergestellte Alkylbenzolsulfonate sind praktisch vollständig biologisch abbaubar.

Seitdem die obenerwähnten Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und biologischer Abbaubarkeit von geradkettigen Alkylbenzolsulfonaten

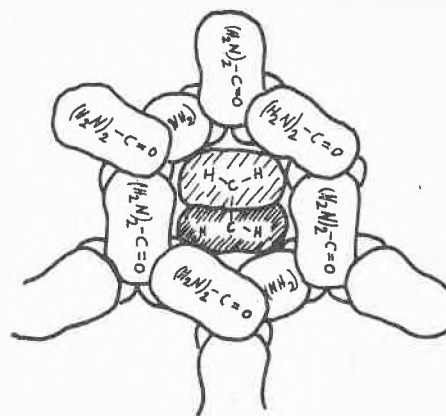


Abb. 1. Schematischer Querschnitt durch einen Kanalkomplex mit Harnstoff als Wirtmolekül und einem sich im Hohlraum befindenden unverzweigten Kohlenwasserstoff als Gast

durchgeführt wurden, ist von KOIJMAN und BORSTLAAP eine neue und schnellere Methode zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit entwickelt worden. Diese weist den Vorteil auf, daß die entsprechenden Untersuchungen in der Zeit von einigen Tagen durchgeführt werden können und nicht mehr wie früher einige Wochen benötigen. In Abb. 2 sind die Resultate von Bestimmung

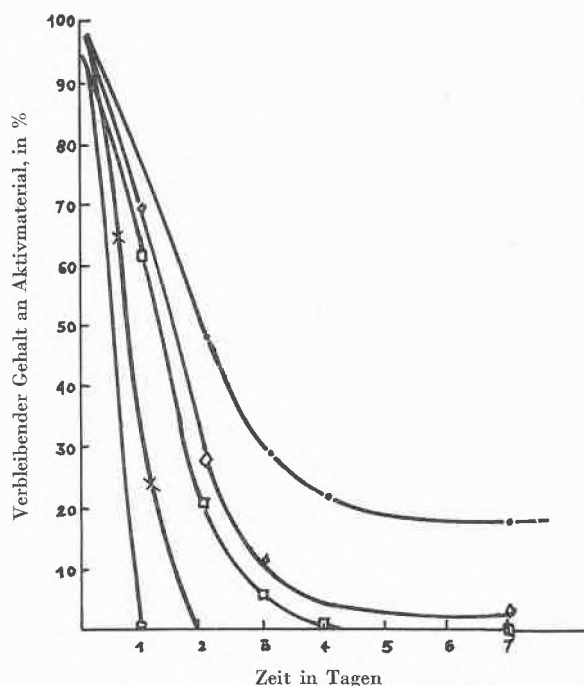


Abb. 2. Biologischer Abbau von synthetischen waschaktiven Substanzen als Funktion der Zeit

- Natrium-Tetrapropylenbenzolsulfonat
- ◇ Geradkettiges Natrium-Alkylbenzolsulfonat aus Olefinen von Wax Cracking
- Geradkettiges Natrium-Alkylbenzolsulfonat, hergestellt aus Olefinen, welche durch kombiniertes Wax Cracking und Harnstoffextraktionsverfahren gewonnen wurden
- × Natriumsalz eines sekundären Alkylsulfates («Teepol» .10)
- Fettalkoholsulfat (Natrium-Laurylalkoholsulfat)

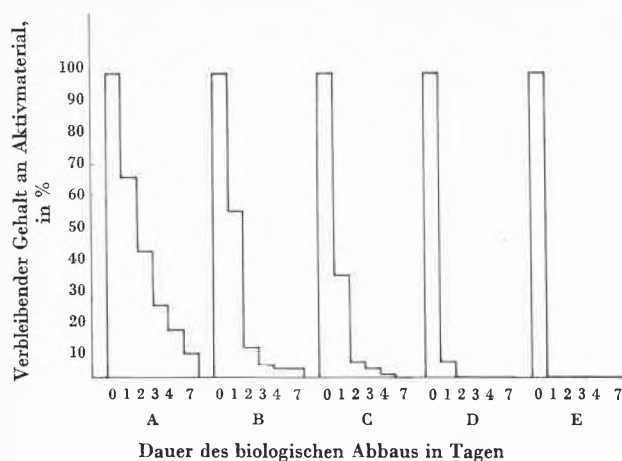


Abb. 3. Hier ist auf etwas andere Art als in Abb. 2 die biologische Abbaubarkeit als Funktion der Zeit einer Reihe verschiedener anion-aktiver Tenside, und zwar der entsprechenden Natriumsalze, angegeben. Es handelt sich dabei in der Reihenfolge von links nach rechts um:

- A Natrium-Tetrapropylbenzolsulfonat
- B Natrium-Alkylbenzolsulfonat, dessen Alkylrest durch Wax Cracking von weitgehend geradkettigen Paraffinen erhalten wurde
- C Natrium-Alkylbenzolsulfonat mit praktisch vollständig geradkettigem Alkylrest, der durch kombiniertes Wax Cracking und Harnstoffextraktionsverfahren erhalten wurde.
- D Natriumsalz eines sekundären Alkylsulfates («Teepol».10)
- E Natrium-Laurylalkoholsulfat

der biologischen Abbaubarkeit nach der neuen Methode von KOIJMAN und BORSTLAP für einige Tenside angegeben. Diese Kurven zeigen sehr deutlich, wie mit zunehmend geradkettigerem Charakter der Seitenkette auch die biologische Abbaubarkeit stark zunimmt. Daneben sind mehr zu Vergleichszwecken die Abbaukurven für ein sekundäres Alkylsulfat («Teepol».10) und ein Fettalkoholsulfat (Laurylalkoholsulfat) angegeben. Eine bezüglich der Produkte erweiterte Veranschaulichung dieser Art, nur in anderer Darstellungsweise, findet man in Abb. 3. In der darauffolgenden Abb. 4 ist an Hand von graphischen Darstellungen die biologische Abbaubarkeit von drei Alkylbenzolsulfonaten wiedergegeben. Diese sind aus den drei von Shell momentan lieferbaren Standardtypen geradkettiger Alkylate hergestellt. Die Bestimmung erfolgt in diesem Fall nach dem in der deutschen Verordnung über die biologische Abbaubarkeit von anionaktiven Tensiden im Anhang enthaltenen Meßverfahren.

In England werden im Moment 70 Prozent aller synthetischen Waschmittel auf Basis von biologisch abbaubaren Tensiden hergestellt, und trotzdem immer noch kleinere Mengen Schaum auf den Flüssen zu sehen sind, hat sich das allgemeine Bild doch sehr stark gebessert, um so mehr, als sich der Verbrauch an Waschmitteln auf Basis von Tensiden inzwischen sehr stark erhöht hat. Auch außerhalb Englands existiert eine ziemlich lebhaft Nachfrage für geradkettige Alkylbenzole. Im Moment ist diese Nachfrage nicht nur durch das Problem der biologischen Abbaubarkeit bedingt, sondern zu einem

großen Teil durch die bereits früher erwähnten günstigeren Eigenschaften von geradkettigen Alkylbenzolsulfonaten, verglichen mit Tetrapropylbenzolsulfonaten. Erstere sind besser wasserlöslich, und die sogenannten Löslichkeits-Vermittler sind bei gleichem Molekulargewicht für geradkettige Alkylbenzolsulfonate viel wirksamer als für Derivate des Tetrapropylbenzols. Dies ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil bekanntlich der Verbrauch an flüssigen Waschmitteln stets zunimmt, während derjenige an festen mehr oder weniger konstant bleibt. Bei einer weltweiten Untersuchung des Angebotes an flüssigen synthetischen Waschmitteln wird man eine Unzahl von verschiedenen Tensiden, wie z. B. Alkylphenoläthylenoxydaddukte, sulfatierte Äthylenoxydaddukte, Fettsäure-Alkoholamide und andere mehr, finden. Meistens stellen aber Alkylbenzolsulfonate die wichtigsten Komponenten dar und betragen mindestens 50 Prozent des totalen Aktiv-Material-Gehaltes. Höchst interessant und vielleicht auch etwas unerwartet ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß ein

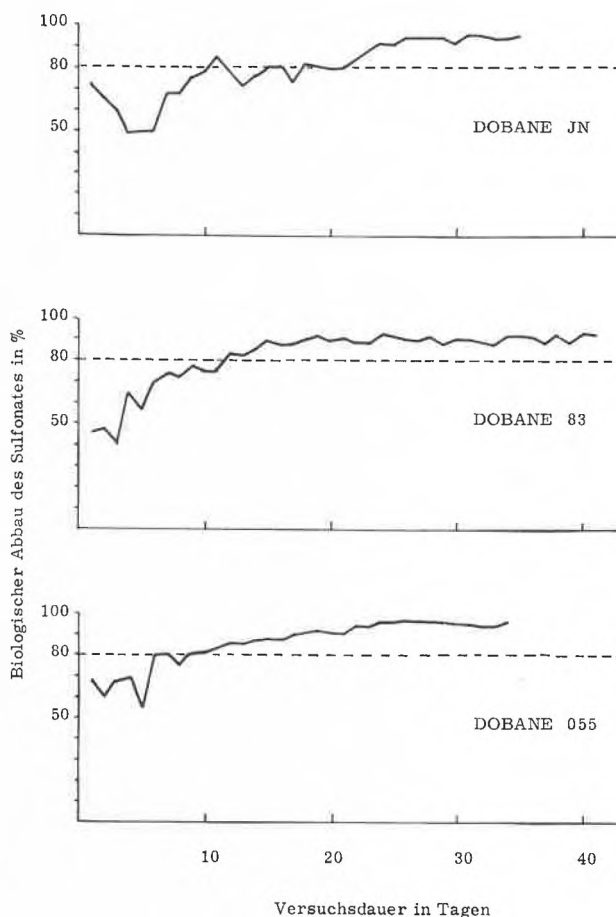


Abb. 4. Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von drei verschiedenen Natrium-Alkylbenzolsulfonaten, hergestellt aus den drei momentan von Shell produzierten Standardtypen von geradkettigen Alkylaten. Diese Bestimmungen wurden in den Laboratorien der Shell in Berre nach dem in der deutschen Verordnung über die biologische Abbaubarkeit von anionaktiven Tensiden angegebenen Meßverfahren durchgeführt

geradkettiges Dodecylbenzolsulfonat, welches gleichzeitig noch einige Prozent von verzweigt-kettigen Isomeren enthält, bessere Eigenschaften hinsichtlich Löslichkeit und Klarpunkt zeigt als ein absolut geradkettiges Dodecylbenzolsulfonat. Ein geradkettiges Dodecylbenzolsulfonat kann ohne weiteres sowohl für die Herstellung von flüssigen wie auch von pulverförmigen Waschmitteln verwendet werden. Allgemein verhält es sich so, daß Alkylbenzolsulfonate mit niedrigerem Molekulargewicht speziell für die Herstellung flüssiger, hingegen geradkettige Alkylbenzolsulfonate mit etwas höherem Molekulargewicht speziell für die Herstellung pulverförmiger Produkte geeignet sind. Nach England haben auch andere Länder in letzter Zeit weitgehend Anstrengungen unternommen, um die Verunreinigung der Gewässer bzw. Verunreinigung der Gewässer durch Tenside zu bekämpfen. Bekanntlich werden in Deutschland ab 1. Oktober dieses Jahres nur noch anionaktive Tenside zugelassen, die nach dem Meßverfahren der deutschen Verordnung über die Abbaubarkeit von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 1. Dezember 1962 zu 80 Prozent biologisch abbaubar sind. Sehr große Anstrengungen werden im Moment auch in den Vereinigten Staaten unternommen, und nicht zuletzt sind in der Schweiz entsprechende Bestrebungen unternommen worden, um in Theorie und Praxis dafür zu sorgen, daß uns sauberes Wasser als eine Lebensnotwendigkeit erhalten bleibt. Bekanntlich wird ja oft, wenn von Gewässerverunreinigung die Rede ist, zuerst auf die Verbraucher und Hersteller von Waschmitteln gezeigt, und zwar deshalb, weil auf den ersten Blick meist nur die von dieser Seite stammenden Verunreinigungen «sichtbar sind» und andere Umstände, die ebenso für die Bildung des Schaumes verantwortlich sind, zu wenig berücksichtigt werden. Glücklicherweise sind aber die Hersteller von Waschmitteln heute schon in der Lage, über die nötigen Rohstoffe zur Herstellung biologisch abbaubarer Waschmittel zu verfügen, welche ihnen als erste ermöglichen, ihren Anteil zur Sanierung der Gewässer mit mäßigem Aufwand zu leisten. Es kann ja dem Wunsch nach biologisch abbaubaren Ersatzprodukten für das Tetrapropylenbenzolsulfonat auf verschiedene Weise genügt werden. Bekanntlich bestehen verschiedene Projekte von Alkylbenzolproduzenten, geradkettige Alkylbenzole ähnlich wie «Dobane JN» aus geradkettigen Paraffinen herzustellen. Zu diesem Zweck werden zwei leicht verschiedene Prozesse angewandt. Das Ausgangsprodukt für beide Prozesse ist ein übliches Paraffin, wie es bei der Aufbereitung von Roherdöl anfällt, wobei die endgültige Isolierung mittels Molekularsieben geschieht. In diesem Zusammenhang ist es interessant, darauf hinzuweisen, daß die Molekularsiebe als eine Gruppe von Absorbentien zu betrachten sind. Molekularsiebe sind synthetische Zeolithe, d.h. Alkalimetall-Aluminiumsilicate. Durch Austreiben des Hydratwassers bilden sich einheitliche Höhlungen, in denen später die eigentliche Absorption, in diesem Falle der

Paraffine oder Olefine, stattfindet. Besonders geeignet für diesen Zweck sind Molekularsiebe, weil sie vor allem die kleineren Moleküle absorbieren. Die großtechnische Trennung von geradkettigen und verzweigten Kohlenwasserstoffen wird als Isosivprozeß bezeichnet. Die Paraffine werden hierauf zwecks Herstellung von Alkylchloriden chloriert, dann mit Wasserstoff zu Olefinen dechloriert und mit Benzol zur Reaktion gebracht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, ein Alkylchlorid direkt mit Benzol reagieren zu lassen. Geradkettige Paraffine können auch durch direkte Sulfonierung zu Tensiden verarbeitet werden, ein solcher Fabrikationsprozeß wurde letzthin angekündigt. Die so hergestellten Produkte sind den bereits erwähnten Mersolaten verwandt. Dann kann der Ziegler-Aufbau, Polymerisation von Äthylen, zur Herstellung von geradkettigen Alkoholen angewendet werden. Eine amerikanische Firma stellt nach diesem Verfahren synthetische Fettalkohole her. Obwohl die Gewinnung von Fettalkoholen aus Fetten schon seit längerer Zeit üblich ist, sind im Moment verschiedene Pläne für die Erweiterung der Kapazität bestehender oder Erstellung neuer Anlagen höchst aktuell. Abgesehen von der Ziegler-Aufbaureaktion und der Herstellung von primären Alkoholen aus Fetten besteht ein typisches Merkmal der anderen Herstellungswege darin, daß als Zwischenprodukt ein geradkettiger Kohlenwasserstoff benötigt wird, sei es nun ein Normalparaffin oder ein geradkettiges Olefin aus Erdöl. Werden Olefine für die Herstellung von Alkylbenzolen benötigt, so wird meist der letztere Weg gewählt. Aber die Möglichkeit besteht, daß der geradkettige Kohlenwasserstoff allein als hydrophobe Komponente für eine große Zahl verschiedenster biologisch abbaubarer Tenside verwendet werden kann. Von Wichtigkeit unter diesen Möglichkeiten ist die Herstellung von primären Alkoholen. Primäre Alkohole sind höchst geeignete Rohmaterialien für die Herstellung einer großen Zahl von Waschmitteln für den Haushalt und haben ihre Eignung auch für die Anwendung in pulverförmigen Waschmitteln bewiesen. Ferner werden diese Produkte durch Bakterien unter den meisten Bedingungen total abgebaut, und zwar

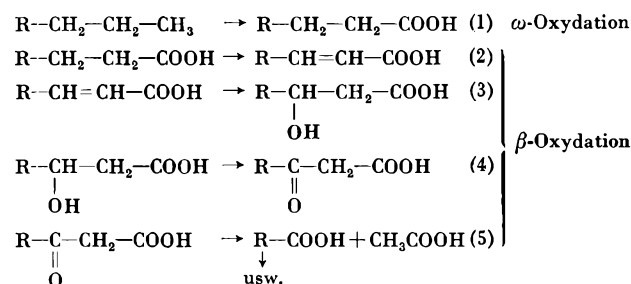


Abb. 5. In einem ersten Teilprozeß, welcher als ω -Oxydation bezeichnet wird, wird die endständige Methylgruppe zu einer Carboxylgruppe oxydiert. Im Verlaufe der Reaktionen (2) bis (5) erfolgt die Oxydation der CH_2 -Gruppe in β -Stellung zu einer Carboxylgruppe unter gleichzeitiger Abspaltung von Essigsäure. Die Gesamtheit der Reaktionen (2) bis (5) wird aus diesem Grunde als β -Oxydation bezeichnet

noch mit einer bedeutend höheren Geschwindigkeit als Alkylbenzolsulfonate. Dies ist nach den neuesten Erfahrungen teilweise dadurch bedingt, daß beim Abbau eines Alkylbenzolsulfonates der biologische Abbau der aliphatischen durch die aromatische Komponente des hydrophoben Teils etwas verlangsamt wird. In Abb. 5 ist der naheliegendste Mechanismus für den biologischen Abbau der geradkettigen aliphatischen Komponente des hydrophoben Teils eines anionaktiven Tensides detailliert angegeben.

Da für die Herstellung Erdöl als äußerst vielseitiger Rohstoff zur Verfügung steht, kann das Molekulargewicht der Alkohole entsprechend den verschiedenen durch die Praxis bedingten Anforderungen gewählt werden. Dann enthalten Produkte, welche auf diese Weise hergestellt werden, Kohlenwasserstoffe mit gerader und ungerader Anzahl von C-Atomen und unterscheiden sich solchermassen deshalb von primären Alkoholen, welche aus natürlichen Fetten oder durch Äthylen-Polymerisation hergestellt werden. Tetrapropylenbenzolsulfonat hat den Markt für synthetische Waschmittel seit mehr als zehn Jahren beherrscht. Es wird nun durch andere, biologisch viel besser abbaubare Produkte ersetzt werden, doch erscheint es im Moment unwahrscheinlich, daß eines dieser neuen Produkte eine ähnliche, beherrschende Stellung einnehmen wird. Seit der Zeit, da Tetrapropylenbenzolsulfonat erstmals für die Herstellung von Waschmitteln verwendet wurde, hat sich der Waschmittelmarkt immer mehr differenziert. In den letzten Jahren haben wir das Erscheinen von Waschmitteln für Waschmaschinen mit kontrolliertem Schaum, Waschmitteln für die Feinwäsche, Waschmitteln in

Tablettenform, Waschmitteln und Glanzspülmitteln für Geschirrwashmaschinen, Kaltwasserwaschmittel usw. erlebt, und in Zukunft werden noch weitere neue Produkte erscheinen.

Aus dieser veränderten Situation wird sich aus schon erwähnten Gründen das Bedürfnis nach einer immer größeren Zahl von Rohstoffen für die Herstellung biologisch abbaubarer Tenside ergeben, und es darf erwartet werden, daß die Petrochemie diesen Bedürfnissen entsprechen kann.

Literaturnachweis

- P. N. DEGENS *et al.*, *J. & Proc. Inst. Sewage Purification*, Part 1 (1950) p. 63.
 P. N. DEGENS *et al.*, *Sewage Ind. Wastes* 25 (1953) 20.
 P. N. DEGENS *et al.*, *J. Appl. Chem.* 3 (1953) 54.
 P. N. DEGENS *et al.*, *Sewage Ind. Wastes* 26 (1954) 1081.
 P. N. DEGENS *et al.*, *Sewage Ind. Wastes* 26 (1954) 1494.
 P. N. DEGENS *et al.*, *Sewage Ind. Wastes* 27 (1955) 10.
 H. W. HUYSER, *Proceedings of the Third International Congress on Surface Activity*, Cologne 1960, III, S. 295.
 C. HAMMERTON, *J. Appl. Chem.* 5 (1959) 517.
Interim Report of The Committee on Synthetic Detergents, Ministry of Housing and Local Government, Her Majesty's Stationery Office, 1954.
Report of The Committee on Synthetic Detergents, Ministry of Housing and Local Government, Her Majesty's Stationery Office, 1956.
Progress Reports of The Standing Technical Committee on Synthetic Detergents, Ministry of Housing and Local Government, Her Majesty's Stationery Office, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962 und 1963.
 J. LONGWELL und W. D. MANIECE, *Analyst* 80 (1955) 167.
 C. BORSTLAP und P. L. KOOLJMAN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 40 (1963) 78.
Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln, 1962.
 Einschlußverbindungen, *Chem. Rdsch.* 1962, Nr. 21, S. 851.
 Unveröffentlichte Berichte des Shell-Laboratoriums, Shell-Berre (Frankreich).