

9. Dez. 1943

Reine Anmeldung.

78

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

T 76 353 IVcl/120

150000199

304-12
304-02

Erfinder:

W. Leuepelt.

W. Grotz.

W. Drückel.

Unser Zeichen: O.Z. 14 484 Lu/T

Ludwigshafen a. Rh., den 29. November 1943

Verfahren zur Gewinnung salzreicher Sulfonate.

Die bei der Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstofföle oder Halogenkohlenwasserstoffe erhaltenen Sulfochloride lassen sich durch Erwärmen auf 80 bis 90° mit Lösungen von Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten verseifen; die dabei entstehenden Lösungen enthalten Sulfonate und Alkalichlorid. Beim Eindampfen der Lösungen erhält man daher salzhaltige Sulfonate, was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.

~~Es wurde nun gefunden, dass man weitgehend oder völlig alkalisalzfremde Sulfonate erhält, wenn man die sich beim Abkühlen der Verseifungsflüssigkeit auf Temperaturen unterhalb etwa 25° bildende untere Schicht entfernt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass sich in der oberen Schicht hauptsächlich Sulfonate mit wenig Alkalichlorid befinden, während die Unterschicht aus einer Lösung von Alkalichlorid neben wenig Sulfonat besteht. Man kann auf diese Weise bis zu 99 % der in der ursprünglichen Verseifungslösung enthaltenen Sulfonate in Form eines alkalichloridarmen Sirups gewinnen, so dass nur sehr wenig Sulfonat mit der Unterlauge verloren geht.~~

Als Ausgangsgut kommen insbesondere solche Lösungen in Betracht, die durch Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstofföle oder deren Halogenabkömmlinge mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen im Molekül und Verseifung der entstandenen Sulfochloride erhalten sind.

Besonders vorteilhaft ist es, Lösungen zu verarbeiten, die durch Verseifen von Sulfochloridierungsprodukten gesättigter Kohlenwasserstoffe usw. erhalten werden, bei denen die Sulfochloridierung nur so weit getrieben wurde, dass höchstens die Hälfte, zweckmässig nur 30 bis 40 %, des Umsetzungsgemischs aus Sulfochloriden besteht (vgl. die Patentschrift 715 747). Es empfiehlt sich, die Konzentration der zur Verseifung dienenden Alkalilauge oder Alkalicarbonatlösung nicht zu gering zu wählen, damit die Kon-

18365/100

zentration der Lösung an den bei der Verseifung entstehenden Erzeugnissen und damit die Ausbeute an salzarmem Sulfonat möglichst hoch wird. Die Alkalilauge darf jedoch nicht so konzentriert sein, dass die Sulfonatlösung mit noch vorhandenen nichtumgesetzten Kohlenwasserstoffen eine Emulsion bildet. Es wird daher zweckmässig z.B. mit etwa 5-16%iger Lauge gearbeitet.

Die Abkühlung der Ausgangslösungen kann man durch Kühlmittel oder durch einfaches Stehenlassen in kühlen Räumen bewirken. Bei Lösungen mit einem Gehalt von etwa 35 % an festen Stoffen genügt bereits ein Abkühlen auf 15 bis 20°, um salzarmes Sulfonat zu erhalten, während bei verdünnten Lösungen zur Erreichung der gleichen Wirkung unter Umständen ein Abkühlen auf etwa 0° und darunter angezeigt ist. Die Ausbeute an salzarmen Sulfonaten ist besonders gut, wenn die Sulfonate weitgehend als Monosulfonate mit einer Alkylkettenlänge von mehr als 12, zweckmässig von mehr als 15, Kohlenstoffatomen vorliegen.

Man arbeitet z.B. in der Weise, dass nach der Verseifung die heisse Sulfonat-Alkalichlorid-Lösung von den nichtumgesetzten Kohlenwasserstoffen, die sich oben abscheiden, abgelassen und auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wird. Nach dem Kühlen wird die Flüssigkeit ruhig stehen gelassen; dabei findet die Trennung in die obere Sulfonatschicht und die untere Alkalichloridlösung statt. Diese Schichtentrennung kann man auch in fortlaufend arbeitenden Abscheidern vor sich gehen lassen.

Die erhaltene alkalichloridarme Sulfonatschicht kann zur Entfernung der darin noch gelösten Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls nach Zusatz von Wasser, in einem Verdampfer eingedampft werden. Man erhält so ein kochsalzarmes und ölfreies Sulfonat, das beim Verlassen des Verdampfers plastisch ist und in diesem Zustand unter gleichzeitiger Abkühlung zu bei gewöhnlicher Temperatur festen Gebilden, wie Schuppen, Tafeln, Stangen, Blöcken oder Riegeln, verformt werden kann.

Beispiel 1.

Ein durch Sulfochlorieren von Paraffinkohlenwasserstoffen des Siedebereichs 230 bis 320° erhaltenes Gemisch, das zur Hälfte aus Paraffinsulfochloriden und zur anderen Hälfte aus Kohlenwasserstoffen besteht, wird bei 90° mit 5%iger wässriger Natronlauge

verseift. Nach dem Abtrennen der oberen Schicht, die aus unverseifbaren Bestandteilen besteht, wird die erhaltene heisse wässrige Sulfonatlösung mit etwa 20 % Feststoffgehalt auf -2° abgekühlt und dann stehen gelassen. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten; die obere enthält nahezu die Gesamtmenge des vorhandenen Monosulfonats mit wenig Natriumchlorid und die untere 75 % des gesamten Natriumchlorids. Wird die obere Sulfonatschicht eingedampft, so erhält man ein festes Gemisch, das 2,5 % Natriumchlorid, 1 % Natriumsulfat, 1,2 % Neutralöl und 95,3 % Paraffinsulfonate enthält. Dampft man die Verseifungslösung unmittelbar nach der Abscheidung der unverseifbaren Anteile in der Wärme ein, so erhält man ein Erzeugnis mit 18,5 % Natriumchlorid.

Beispiel 2.

Ein durch Sulfochlorieren eines Paraffinkohlenwasserstoffgemischs vom Siedebereich 240 bis 320° erhaltenes Erzeugnis, das zu 30 % aus Paraffinsulfochloriden und zu 70 % aus unverseifbaren Bestandteilen (meist Paraffinkohlenwasserstoffe und etwas Chlorparaffinkohlenwasserstoffe) zusammengesetzt ist, wird mit 10%iger wässriger Natronlauge bei 90° verseift. Nach der Verseifung wird das Gemisch bei der gleichen Temperatur ruhig stehen gelassen; dabei scheidet sich das Unverseifbare als Oberschicht ab. Die unten befindliche Sulfonatlösung wird wie folgt auf salzarmes Sulfonat verarbeitet:

3000 kg der noch heissen Sulfonatlösung mit einem Gehalt von 25 % Natriumsulfonat werden auf 5° abgekühlt und bei dieser Temperatur in geeigneten Behältern dem Absitzen überlassen. Dabei entstehen als Oberschicht 1635 kg Sulfonatlösung mit einem Gehalt von 45 % Natriumsulfonat und 1365 kg einer Unterlauge mit 8 % Natriumchlorid und 0,9 % Natriumsulfonat. Der Sulfonatanteil wird nach dem Abtrennen der unteren Schicht zur Entfernung öligter Beimengungen mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und in einem Schlangenverdampfer zur Trockne eingedampft.

Man erhält ein festes Gut von der Zusammensetzung 2,5 % Natriumchlorid, 1,5 % Neutralöl, 0,5 % Wasser und 95,5 % Natriumsulfonat. Auf diese Weise werden 98 % des in der ursprünglichen Kochsalzhaltigen Verseifungslösung enthaltenen Natriumsulfonats als Kochsalzarmes Sulfonat gewonnen. Ohne die geschilderten Massnahmen, also bei blossem Eindampfen der ursprünglichen heissen

Sulfonatlösung, enthält das feste Enderzeugnis bis zu 18 % Natriumchlorid.

Beispiel 3.

Ein durch Sulfochlorieren einer nachhydrierten, zwischen 240 und 340° siedenden Fraktion eines paraffinbasierten rumänischen Erdöls erhaltenes Erzeugnis, das zu 30 % aus Sulfochloriden und zu 70 % aus Kohlenwasserstoffen oder Chlorkohlenwasserstoffen besteht, wird mit 8 %iger wässriger Natronlauge bei 85 bis 90° verseift. Die erhaltene heisse Sulfonatlösung wird nach dem Abtrennen der als Oberschicht abgeschiedenen unverseifbaren Anteile auf 0° abgekühlt. In dem sich als Oberschicht abtrennenden Sulfonatanteil befinden sich 96 % der in der ursprünglichen Verseifungslösung enthaltenen Sulfonate mit wenig Natriumchlorid, während in der Unterlauge sich die Hauptmenge des bei der Verseifung gebildeten Natriumchlorids neben wenig Sulfonat befindet. Durch Eindampfen des Sulfonatanteils erhält man ein Erzeugnis, das aus 2,4 % Kochsalz, 1 % Natriumsulfat, 0,5 % Wasser, 0,7 % Neutralöl und 95,4 % Natriumsulfonat besteht. Ohne die beschriebene Verarbeitung, also bei einfachem Eindampfen der heissen Sulfonatlösung, erhält man ein Erzeugnis mit 17,5 % Natriumchlorid.

Patentanspruch.

Verfahren zur Gewinnung salzarmer Sulfonate aus wässrigen Lösungen, die durch Verseifen von Sulfochlorierungserzeugnissen gesättigter Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstofföle oder deren Halogenabkömmlingen erhalten worden sind, dadurch gekennzeichnet, dass man die sich beim Abkühlen der Verseifungsflüssigkeit auf Temperaturen unterhalb etwa 25° bildende untere Schicht entfernt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT