

17. Februar 1941.

4i/2/3

11-1
3448 - 30 | 501 - 75

Herrn Professor M a r t i n .

Betrifft: Sulfonatherstellung aus Olefinen.

Nachtrag zu dem Bericht über die Herstellung von Estern durch Addition von Olefinen bzw. Olefinen im Gemisch mit Paraffinen, an Schwefelsäure.

Die im Hauptbericht erwähnten Versuche mit der C₁₃-Fraktion eines Crackbenzins aus der Schmierölanlage sind inzwischen abgeschlossen worden. Während die C₁₄-C₁₇-Fraktion nach dem Sulfonieren mittel Methyläthylketon und wenig Wasser eine gute Trennung in eine untere Esterschicht und eine obere Paraffinschicht ergaben, führte dieses Verfahren bei der C₁₃-Fraktion zu keinem Resultat, selbst als die Keton- und Wassermengen innerhalb weiter Grenzen variiert wurden. Die gegenseitige Löslichkeit nimmt anscheinend mit fallendem Molekulargewicht immer mehr zu. Jedenfalls blieb das Gemisch Paraffin-Ester-Keton-Wasser bei allen Trennungsversuchen homogen oder ergab nur eine äußerst unzulängliche Trennung. So mußte hier wieder auf die alte Beobachtung zurückgegriffen werden, daß sich unter bestimmten Verhältnissen auch mit Methanol eine brauchbare Abscheidung der Paraffine von der Esterschicht erreichen läßt. Auf diese Weise gelang es, auch bei der C₁₃-Fraktion nach dem Sulfonieren eine gute Trennung der Ester- von der Paraffinschicht zu erreichen. Die erforderliche Methanolmenge war allerdings nicht eben gering, es konnte aber - nach dem Neutralisieren des Esters mit Alkali - aus der konzentrierten Seifen-

Dav. Hg
Abb.

lösung durch Destillation auf dem Wasserbade die Hauptmenge und bei gleichzeitiger Anwendung eines geringen Vakuums praktisch aller Methylalkohol zurückgewonnen werden. Die erzielten Seifenausbeuten waren recht gut, bei Anwendung eines ca. 15%igen Säureüberschusses und einer Schwefelsäure mit 5,8 % SO_3 wurde bis zu 95 % der Theorie erhalten, in allen Fällen aber über 90 %. Wurde mit 99%iger bzw. 95%iger Schwefelsäure gearbeitet, so lagen die Ausbeuten etwas tiefer, betragen aber immer noch 85 % der Theorie. Selbstverständlich ist gerade hier - bei Anwesenheit von über 50 % Olefinen - beim Zusammengeben der mit den paraffinischen Rückstandgemischen konzentrierten Schwefelsäure und dem Frischprodukt auf sorgfältige Kühlung zu achten. Man kühlt zweckmäßig Frischprodukt und H_2SO_4 -Paraffinschicht so weit ab, daß beide Flüssigkeiten eine sirupartige Konsistenz annehmen. Beim Zusammengeben wird das Reaktionsgemisch wieder etwas dünnflüssiger und es tritt nun bei dem intensiven Durchkneten ein geringer Temperaturanstieg ein. Eine gute Außenkühlung mittels Eis ist unerlässlich, zweckmäßig erscheint es, auch noch eine Innenkühlung anzubringen.

Bevor ein Ausführungsbeispiel gebracht wird sei an dieser Stelle noch folgendes erwähnt, da diese Beobachtung gerade bei der Bearbeitung der C_{13} -Fraktion gemacht wurde: Schon früher konnte festgestellt werden, daß beim Abtrennen der Esterphase von der Paraffinschicht stets eine gewisse Menge Ester in der Paraffinschicht zurückblieb, dessen Menge bis zu 5 % der Gesamtausbeute betrug. Seinerseits war auch versucht worden, diese Estermenge durch Alkaliauswaschung

abzutrennen und zu erfassen. Bisher war dies stets daran gescheitert, daß mit verdünnten Alkalilösungen (5%iger - 7%iger NaOH) gearbeitet worden war, was jedesmal zu einer starken Emulsionsbildung geführt hatte. Diese Emulsion erwies sich als sehr beständig, so daß auf diesem Wege keine Trennung der Paraffin- von der Seifenschicht erreicht werden konnte. Durch Anwendung konzentrierter Natronlauge (20 - 40%iger NaOH) gelang es jedoch, ohne Emulsionsbildung die restliche Estermenge als Seife von der Paraffinschicht zu trennen, wobei noch der Vorteil hinzu kam, daß fast unmittelbar nach dem Auswaschen und Entmischen (oben Paraffin-, unten Alkali-Seifenschicht) sich die gebildeten Na-Sulfonate als fester Kuchen auf der wässrig-alkalischen Phase abschieden, ein Vorgang, der dem des Aussalzens weitgehend analog sein dürfte. In der Paraffinschicht waren jetzt nur noch Spuren von Seife nachzuweisen.

Im Folgenden sei die Durchführung eines Versuches mit der C₁₃-Fraktion angegeben.

Einsatzprodukt: Crackbenzin Schmierölanlage.

Siedelage: 5 % bei 203°, 50 % bei 229°, 95 % bei 244°

mittleres Molgewicht C₁₃ 184 D₂₀ = 0,770

Olefingehalt nach Kettwinkel: 54 % J.Z. = 86

Einsatzmengen: 390 ccm Frischprodukt

300 ccm paraffinisches Rücklaufprodukt

55 ccm H₂SO₄ (mit ca. 5,8 % SO₃)

Die Säure und das Rücklaufprodukt wurden unter Außenkühlung mit Wasser innerhalb 5 Min. gemischt. Dabei waren entsprechend vorgekühlt worden (auf ca. 0°). Das Gemisch

erwärmte sich auf ca. $+6^{\circ}$. Es wurde wieder auf -20° heruntergekühlt und innerhalb ca. 5 Min. zu dem auf eine Temperatur von -18° gebrachten Frischprodukt hinzugegeben. Nach 15 Min. langem, intensiven Durchkneten, wobei die Temperatur langsam auf $+6^{\circ}$ stieg, wurde mit 25 ccm H_2O und anschließend mit 125 ccm Methanol versetzt. Die Schichtentrennung trat sofort ein. Nach 15 Min. wurde die untere Esterschicht abgelassen und sofort mit 40%iger NaOH neutralisiert.

Der zu einer halbfesten Masse erstarrte Seifenkuchen wurde mit 80 ccm Methyläthylketon versetzt und schwach erwärmt. Nach einigem Stehen schied sich eine untere konzentrierte wässrige Na_2SO_4 -Lösung ab. Diese wurde abgelassen und die überstehende, noch methanol- und ketonhaltige Seife von den organ. Lösungsmitteln durch Erhitzen unter schwachem Vakuum befreit. Die jetzt nur noch Wasser enthaltende Seife war hellbraun gefärbt. Die Bestimmung des H_2O -Gehaltes erfolgte nach der Toluolmethode und wurde in vorliegendem Falle zu 9,5 % gefunden. Der in diesem Absatz geschilderte Gang der Aufarbeitung der Seife gestaltet sich deshalb etwas kompliziert, weil eine genaue Ausbeutebestimmung der Rohseife erfolgen sollte, wozu eine Abtrennung der überschüssigen Na_2SO_4 unbedingt notwendig war. In der Praxis könnte das gebildete Natriumsulfat natürlich in der Rohseife enthalten bleiben, da die marktgängigen Waschmittel dieser Art sowieso bis zu 30 % Neutralsalze als Füllmittel enthalten.

Die nach dem Abtrennen der Esterschicht zurückbleibende Paraffinschicht wurde zweimal mit je 40 ccm 40%iger NaOH gewaschen. Kurz nach dem Ablassen der wässrig-alkalischen

Phase erstarrten die aus der Paraffinschicht ausgewaschenen restlichen Na-Sulfonate - wie schon oben angegeben - zu einem halbfesten Kuchen. Der Kuchen wurde abgehoben und ein Teil zur H_2O -Bestimmung eingesetzt.

Die Gesamtausbeute an Rohseife betrug 260 g, d.h. 96 % der Theorie.

Anschließend an die Sulfonierungsversuche mit Crackbenzin wurden ähnliche Versuche mit einem Kaltpressöl unternommen. Dieses Produkt war von Kühnel (Abt. Clar) ursprünglich für andere Zwecke vorgesehen und destilliert worden. Es stellte eine ziemlich reine C_{15} -Fraktion dar. Die Konstanten sind weiter unten angegeben. Die hiermit angestellten Sulfonierungsversuche dienten zur Klärung und Beseitigung folgender Schwierigkeiten.

1.) Wiederholt war beobachtet worden, daß trotz Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen die Ausbeuten an Rohseife starken Schwankungen unterworfen waren. Mit Ausnahme des paraffinischen Rücklaufproduktes waren die eingesetzten Produkte und Mengen identisch, auch die sonstigen Bedingungen untereinander völlig gleich. Die Ursache für diese Differenzen konnte also nur in einer Verschiedenheit der paraffinischen Rücklaufschicht begründet liegen.

Ohne auf Einzelheiten und Versuche näher einzugehen wurde gefunden, daß in dem paraffinischen Rücklaufprodukt stets gewisse Mengen Keton und Wasser vorhanden sind. Absolut betrachtet sind diese Mengen nicht einmal sehr beträchtlich, es wurde von beiden zusammen bis zu 4 % gefunden. Die Anwesenheit dieser Stoffe verursacht allein die Verschiedenheit der Ausbeuten, denn Parallelversuche

000870

mit und ohne Keton + Wasser, bzw. jedes allein von beiden, zeigten eindeutig, das deren Vorhandensein mit steigender Menge ein Absinken der Ausbeute bewirkt. Ist dies bei Wasser an sich verständlich - Verdünnung der Schwefelsäure beim Mischen, im Hauptbericht wurde erwähnt, daß H_2SO_4 unterhalb 95 % nur schlechte Ausbeuten liefert - so trifft dies für Methyläthylketon nicht zu. Verschiedene Versuche ergaben jedoch, daß auch die Anwesenheit von Methyläthylketon allein eine Verminderung der Seifenausbeute nach sich zieht. Eine Erklärung für diese eigenartige Erscheinung kann im Augenblick noch nicht gegeben werden. Möglicherweise ist ein meistens geringer Wassergehalt des Ketons allein die Ursache. Allerdings reagieren auch Ketone - z.T. sogar recht heftig - mit Schwefelsäure.

Um nun diese lästige Schwierigkeit zu beheben, erwies es sich als unumgänglich notwendig, das Rücklaufprodukt vor dem Wiedereinsatz weitgehend von Keton und Wasser zu befreien. Es gelingt dies nicht durch einfaches Abddestillieren auf dem Wasserbade, da die Siedetemperaturen kaum erreicht werden und die Paraffinschicht sehr hartnäckig sowohl Wasser als auch Keton zurückhält. Temperaturen über 100° aber sind unzweckmäßig, da die noch in geringen Mengen in der Paraffinschicht vorhandenen schwefelhaltigen Verbindungen sich bei erhöhten Temperaturen zu ersetzen beginnen und die gesamte Paraffinschicht tief schwarz gefärbt wird. Diese Farbe wird beim Wiedereinsatz eines solchen Produktes später besonders leicht von der Esterschicht aufgenommen, wodurch die Seife eine

durch Reinigen und Umkristallisieren kaum zu beseitigende schwarze Farbe annimmt.

Es erwies sich daher als besonders vorteilhaft, das Abdestillieren von Keton und Wasser unter schwach vermindertem Druck - 500 bis 650 mm Hg - vorzunehmen, wodurch leicht ein von obigen Bestandteilen völlig freies, nur schwach gelb gefärbtes paraffinisches Rücklaufprodukt erhalten werden kann. Die Destillation erfordert nur kurze Zeit, besonders wenn das Abdestillieren so vorgenommen wird, daß man das wasser- und ketonhaltige Produkt in einen bereits auf 100° vorgewärmten Kolben gibt, worauf unmittelbar nach Anschluß des Vakuums Wasser und Keton abdestillieren.

- 2.) Ein weiteres, bisher ungelöstes Problem bildete die Befreiung der Rücklaufschicht von geringen Mengen schwefelhaltiger Verbindungen. Bereits im Hauptbericht wurde das Vorhandensein von derartigen Stoffen erwähnt. Damals wurde angenommen, daß geringe Mengen Ester bzw. Seife in der Paraffinschicht zurückblieben und somit das Auftreten von Schwefel erklären könnten, auch das Auftreten von Diestern war nicht ausgeschlossen. Waren also diese Stoffe tatsächlich vorhanden, so mußte es möglich sein - wie auch in der Literatur bekannt - durch Anwendung von Säuren oder Laugen bestimmter Konzentration umgekehrt wieder eine Spaltung in Olefin und Schwefelsäure zu erreichen. Ohne auch hier auf die zahlreichen durchgeführten Versuche im einzelnen einzugehen sei gleich vorweggenommen,

daß eine Entfernung des Schwefels bzw. der schwefelhaltigen Verunreinigungen auf diesem Wege nicht gelang. An Säuren wurden Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Ameisensäure der verschiedensten Konzentration bei wechselnden Temperaturen eingesetzt, desgleichen Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak. Zwar konnte eine teilweise Entfernung und Verringerung des Schwefelgehaltes beobachtet werden - von ca. 1 % im Rücklaufparaffin auf 0,5 - 0,7 % - darüber hinaus war aber auf diese Weise nichts mehr zu erreichen.

Es wurde nun die Möglichkeit untersucht, den Schwefel durch Überleiten über bestimmte Kontakte bei erhöhten Temperaturen auf katalytische Weise zu entfernen. Die nachfolgende Tabelle enthält die gefundenen Ergebnisse.

Tabelle 1

Kontakt	Reakt. Temp.	Kontaktbelastg. in $\frac{\text{cm}^3 \text{ Pl. Prod.}}{\text{cm}^3 \text{ Kontakt} \cdot \text{h}}$	% Schwefel im Reakt. Produkt.	Bemerkungen
BACO				
Whiterit	350°	3,33	0,07	nicht kalzin.
Natronkalk	350°	3,33	0,03	
Baurit	350°	3,33	0,13	kalz. b. 700°
Magnezit	350°	3,33	0,05	" " 850°
"	310°	2,00	0,19	" " "
Whiterit	310°	2,00	0,07	" " 1000°
Gramsil	380°	1,66	0,14	} Gramsil der Schmierölantl.
"	310°	1,45	0,44	
Eisnreiniger- masse	350°	1,90	schwefel- frei	Korngröße 1 - 3 mm
A-Kohle	350°	1,80	0,20	Solvorbán

Das Einsatzprodukt war bei allen Versuchen das Gleiche, der Schwefelgehalt betrug 1 %. Wie man sieht, gelingt es tatsächlich, bei Anwendung von Feinreinigungsmasse vollständig schwefelfrei, bei Anwendung von Natronkalk, MgO und BaO weitgehend vom Schwefel befreite Produkte zu erhalten. Weitere Kontakte wurden nicht geprüft, ebenso wurde auf Variation der Temperaturen und Durchsatzmengen verzichtet. Ob Anwendung von Vakuum eine Herabsetzung der Reaktionstemperaturen zulässt, konnte aus Zeitmangel nicht untersucht werden. Obige Versuche sollten nur zeigen, daß auf diesem Wege die paraffinische Rücklaufschicht wieder restlos schwefelfrei zu erhalten ist. Die Möglichkeit von Verbesserungen der oben aufgezeigten Versuchsbedingungen ist durchaus gegeben.

- 3.) Ein letztes schwieriges Problem bildete auch die Wiedergewinnung desjenigen organischen Lösungsmittels, das zur Abtrennung der Ester- von der Paraffinschicht gedient hatte. Versuche, die in Frage kommenden Stoffe - Methanol Siedepunkt 65° und Methyläthylketon Siedepunkt 80° - auf dem Wasserbade abzudestillieren, schlugen fehl, da die konzentrierte und sehr zähflüssige Seifenlösung kein richtiges Sieden zulässt und obige Substanzen hartnäckig festhält. Temperaturen über 100° sind wegen der Zersetzung der Seifen unter Schwarzfärbung nicht anwendbar, auch Temperaturen in der Nähe von 100° sind aus diesem Grunde unvorteilhaft, trotzdem bei kurzzeitigem Erhitzen bis 100° noch kein nennenswerter Zerfall eintritt. Diese

Eigenschaft der Zersetzung der Sulfonate bei höheren Temperaturen ist schon bekannt, daher darf z.B. mit einer Waschflotte, die mit Fewa hergestellt ist, nicht bei Temperaturen über 40° gewaschen werden. Natürlich fallen hierunter nur die Schwefelsäure-Halbester bzw. deren Alkalisalze, dagegen sind die regulären Sulfosäuren und deren Alkalisalze auch bei höheren Temperaturen sehr beständig.

Durch die Anwendung von Vakuum - z.B. 0,5 ata - gelang es, alle Schwierigkeiten restlos zu beheben. Die Destillationstemperatur konnte auf 30 - 40° gehalten werden, eine in die Seifenlösung eintauchende Kapillare, durch die ein schwacher Stickstoffstrom - man kann hier auch Luft anstatt Stickstoff einsetzen - geblasen wurde, konnte ein gleichmäßiges Abdestillieren des betreffenden organischen Lösungsmittels erreicht werden. War Methyl-Äthylketon zum Abtrennen der Ester- von der Paraffin-schicht angewandt worden, fiel gleichzeitig etwas Wasser an. Die zurückbleibende dickflüssige Seifenmasse ist stets noch wasserhaltig und hellbraun bis gelb gefärbt. Eine Entfernung des Restwassers durch einfaches Trocknen in dünner Schicht bei 40° ist nicht möglich. Ein derart durchgeführter Versuch zeigte nach 14 Tagen eine Abnahme des Wassergehaltes von 7,5 auf 6 %. Ein trockenes, pulverförmiges Produkt ist anscheinend nur durch Umkristallisation aus Methanol oder Versprühen auf eine vorgewärmte Platte zu erreichen. Letztere Methode findet bei den häufigen Waschmitteln auf Sulfonatgrundlage Anwendung.

Ganz kurz sei noch ein Versuch mit Kaltpresse beschrieben.

Einsatzprodukt: Kaltpresse Paraffinanlage

Siedelage: 5 % 260° 50 % 268° 95 % 282°

Mittleres Molgewicht C_{15} 212 $D_{20} = 0,781$

Olefingehalt nach Kattwinkel: 36 % J.Z. = 44

Einsatzmengen: 750 ccm Frischprodukt

250 ccm paraffin.Rücklaufprodukt

60 ccm H_2SO_4 (99%ig)

Die Versuchsführung war die gleiche wie schon bei der C_{13} -Fraktion und früher beschrieben. Lediglich die Vor- kühl- und Reaktionstemperaturen waren etwas anders. Die Schichtentrennung erfolgte durch Zugeben von 55 ccm H_2O und 180 ccm Keton. Nach dem Neutralisieren des abgelassenen Esters mit 40%iger NaOH fiel - wie stets bei Anwendung von Methyläthylketon - nach einigem Stehen das überschüssige Natriumsulfat aus. Es wurde abfiltriert und die Ketonhaltige Seifenmenge durch Destillation auf dem Wasserbade bei 40° und 400 mm Druck von dem organischen Lösungsmittel befreit. Die Rohseife besaß einen Wassergehalt von 22,5 %.

Der in der Paraffinschicht zurückgebliebene Ester wurde zweimal mit je 50 ccm konz. NaOH (40%ig) ausgewaschen, dann noch einmal mit 50 ccm H_2O . Die abgelassenen Waschlauge wurden zusammengegeben. Nach einigem Stehen schied sich ein halbfester Seifenknochen auf der wässrigen Phase ab. Es wurde abgehoben und mit wenig Methanol zur Entfernung der äußerlich anhaftenden NaOH abgespritzt. Eine Wasserbestimmung ergab

31 % H₂O. Die Gesamtausbeute betrug bei diesem Versuch 310 g oder ca. 95 % der Theorie.

Zuletzt wurden noch einige Versuche mit einem Ceten durchgeführt, was besonders im Hinblick auf die Ausbeutebestimmung vorteilhaft war. Da reine Olefine zu heftig reagieren, wurde das Ceten vor dem Einsatz mit einer bestimmten Menge paraffinischen Rücklaufproduktes verdünnt, sodaß das "Frischprodukt" einen "Olefingehalt" von ca. 40 % aufwies. Die Durchführung der Versuche erfolgte fast analog denen des "Kaltpreßöles". Für Schichtentrennung wurden ebenfalls Wasser und Keton angewandt. Die Ausbeuten waren auch hier befriedigend - 87 bis 95 % je nach der Säurekonzentration.

Einige orientierende Versuche zur Schichtentrennung Paraffin-Ester mittels konzentrierter Natriumsulfat- und Natriumchloridlösungen, ohne Anwendung organischer Lösungsmittel, zeigten kein positives Ergebnis. In allen Fällen trat starke Emulsionsbildung ein, ein Zerfall fand auch nach längerem Stehen nicht statt. Nachheriges Verdünnen mit Wasser führt wenigstens zu einer teilweisen Schichttrennung. Die Möglichkeit, auf diesem Wege doch noch zum Ziele zu kommen, erscheint nicht ganz aussichtslos, besonders wenn auf die Isolierung der festen Sulfonate verzichtet werden könnte und man sich mit mehr oder weniger konzentrierten Lösungen begnügen würde. Zur Klärung dieses Fragenkomplexes müßten jedoch noch eingehende Untersuchungen angestellt werden.

Ebenzentlich liegen die optimalen Wascheigenschaften der Sulfonate bei einem p_H-Wert von 10,7. Die nach vorliegendem Bericht hergestellten Sulfonate besitzen im all-

gemeinen einen p_H -Wert von ca. 8 - 8,1. Um die Sulfonate also auf einen p_H -Wert von 10,7 zu bringen, ist ein Zusatz von Puffergemischen entweder in Lösung oder in fester Form (Salzgemisch) unbedingt erforderlich. Die Zusammensetzung entsprechender Phosphat- und Boratpuffer wurde durch p_H -Messungen ermittelt. Pro Liter Waschlösung dürften hiervon 2 - 4 g erforderlich sein, allerdings sind diese Angaben der vorhandenen Literatur entnommen.

Ganz kurz sei noch erwähnt, daß es auch gelang, durch vorsichtige Hydrolyse der Halbestar - Verdünnen mit wenig 15 - 30%iger Schwefelsäure und längeres Digerieren auf dem Wasserbade - leicht zu den, den Olefinen entsprechenden Alkoholen zu gelangen.

Die dem Hauptbericht angefügte Kalkulation und Apparateskizze bleiben unverändert.