

Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Schwefelsäureestern  
von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen einerseits und Pa-  
raffinkohlenwasserstoffen andererseits

(Zusatz zur Patentanmeldung R 116 698 IVd/120)

Gegenstand der Hauptanmeldung ist eine Trennung von Gemischen, bestehend aus den Alkali- oder Erdalkalisalzen der Schwefelsäureester höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, vornehmlich solcher mit der Molekülgröße  $C_{12}$  bis  $C_{20}$ , und Paraffinkohlenwasserstoffen in Gegenwart von wenig Wasser durch kontinuierliche Extraktion mit niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 20 bis  $40^{\circ}$ . Hierbei erfolgt die Ueberführung der Ester in ihre Alkalisalze zweckmäßig durch Zugabe von höchstkonzentrierter Alkalilauge, beispielsweise solcher von 65 bis 75 % zum Gemisch. Die in wässriger Lösung momentan und stürmisch verlaufende exotherme Neutralisationsreaktion bedingt das Vorhandensein umfangreicher Kühlvorrichtungen, um ein zu starkes Ansteigen der Temperatur und damit die Erreichung der Gefahrenzone der Zersetzung der gebildeten Schwefelsäureester jederzeit abfangen zu können.

Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, daß es mit großer Leichtigkeit gelingt, bei Verwendung von festem Alkalihydrat die Neutralisationstemperatur in den wünschenswerten Grenzen zu halten, wenn das Alkalihydrat in praktisch wasserfreier, feinstgepulverter Form zur Anwendung gebracht wird. Zweckmäßig wird das Alkalihydrat zuvor kurzzeitig auf Temperaturen von 350 bis  $450^{\circ}$  erhitzt, nach der Wiederabkühlung fein gepulvert und darauf die Neutralisation der sauren Schwefelsäureester im Laufe von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden durchgeführt. Dadurch, daß die Umsetzung der Ester mit dem Alkali nunmehr in praktisch wasserfreiem Medium erfolgt - es ist nur das Wasser vorhanden, das nach der Gleichung  $NaOH + HXSO_4 = NaXSO_4 + H_2O$  entsteht, wobei X ein Kohlenwasserstoffmolekül darstellt, - wird die Heftigkeit der Reaktion so gemildert bzw. diese so verlangsamt, daß die bei Anwendung konzentrierter Laugen notwendigen Kühlmaßnahmen auf ein Mindestmaß reduziert werden können. Ferner ist die Gefahr der lokalen Ueberhitzung, die bei Neutralisation mit konzentrierter Lauge stets vorhanden ist, praktisch

beseitigt. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß bei Verwendung von wasserfreiem Alkalihydrat der Wassergehalt der Fertigprodukte von rund 10 auf 2 bis 4 % herabgesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise wird durch das nachstehende Ausführungsbeispiel erläutert.

#### Ausführungsbeispiel

1500 ccm einer Kreislaufbenzinfraction (Siedelage 210 bis 340°, Olefingehalt 23 % und Gehalt an Alkoholen 8 %) wurden auf + 2° gekühlt und langsam innerhalb 5 Minuten zu einem ebenfalls auf + 2° gekühlten Gemisch, bestehend aus 120 ccm Schwefelsäure mit 18 % SO<sub>3</sub> und 500 ccm paraffinischem Restprodukt aus vorherigen Sulfonierungen, hinzugegeben. Es wurde 15 Minuten mechanisch weitergerührt, wobei durch Außen- und Innenkühlung dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur im Reaktionsgemisch 5° nicht übersteigt. Nach dieser Zeit wurden zum Reaktionsprodukt 120 g NaOH, das vorher 30 Minuten auf 420° erhitzt und wieder auf Zimmertemperatur gebracht war, hinzugefügt. Um eine zu starke Bildung von Carbonat beim Erhitzen zu vermeiden, ist es zweckmäßig, in einer Inertgasatmosphäre, z.B. Stickstoff, zu arbeiten. Zwecks besseren Umsatzes wurde das NaOH in einer Mühle fein zerkleinert. Die Neutralisation erfolgte in einem Rührgefäß, das nach außen einen Wassermantel besaß. Sie war nach 90 Minuten beendet.

Das erhaltene Produkt wurde in einem Extraktionsapparat mehrere Stunden zwecks Entfernung nicht umgesetzten Restparaffins mit Hexan extrahiert. Die Sulfonate hinterblieben als hellbraune Masse von der Konsistenz eines dicken Sirups. Der Wassergehalt des Produkts betrug 4 %. Es wurde eine Ausbeute von 93 % der Theorie erhalten.

Bei Anwendung von 170 g KOH an Stelle von 120 g NaOH, die gleichfalls vorher auf 420° erhitzt wurden, wurde ebenfalls eine Ausbeute von 93 % erhalten.

Patentanspruch

Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Patent .....  
(Patentanmeldung R 116 698 IVd/120) zur Trennung von Gemischen  
aus Schwefelsäureestern von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen,  
vornehmlich der Molekülgröße  $C_{12}$  bis  $C_{20}$ , und Paraffinkohlenwas-  
serstoffen, wobei das Gemisch nach dem Neutralisieren der Ester  
mit höchstkonzentrierter Alkalilauge einer kontinuierlichen  
Extraktion mit geringen Mengen von niedrigsiedenden organischen  
Lösungsmitteln zwischen 20 und  $40^{\circ}$  unterworfen wird, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Neutralisation  
mit weitgehend wasserfreiem, feinstgepulvertem Alkalihydrat, das  
gegebenenfalls vorher auf  $350$  bis  $450^{\circ}$  erhitzt und anschließend  
wieder auf Raumtemperatur (etwa  $20^{\circ}$ ) abgekühlt wird, erfolgt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT