

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949  
(WiGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEBEBEN AM  
26. APRIL 1951

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTCHRIFT

Nr. 804 571

KLASSE 120 GRUPPE 23 01

p 40633 IV d / 120 D

743

Dr. Gerhard Free, Ludwigshafen/Rhein  
ist als Erfinder genannt worden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
(I. G. Farbenindustrie A. G. »In Auflösung«),  
Ludwigshafen/Rhein

Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäuren bzw. deren Salzen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 24. April 1949 an  
Patenterteilung bekanntgemacht am 1. März 1951

Es wurde gefunden, daß man aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen vorzügliche Reinigungs-, Netz-, Dispergiermittel u. dgl. gewinnen kann, wenn man die Ausgangsstoffe einer aromatisierenden Behandlung, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren, unterwirft und die so erhaltenen Produkte, insbesondere die mittleren Fraktionen davon, sulfoniert und gegebenenfalls neutralisiert.

Als Ausgangsstoffe kommen insbesondere paraffinbasierte oder gemischtbasierte Erdöle, vorteilhaft Fraktionen dieser in Betracht, z. B. die sog. Mittelöle, sowie die durch Reduktion von Kohlenoxyd erhaltenen Kohlenwasserstoffe oder die durch Druckhydrierung von Kohle oder Ölen erzeugten wasserstoffreichen, vorwiegend paraffinischen Kohlenwasserstoffe.

Diese Ausgangsstoffe werden zur Aromatisierung, zweckmäßig in dampfförmigem Zustand, in an sich bekannter Weise über Katalysatoren bei etwa 450 bis 650° oder darüberliegenden Temperaturen geleitet, wobei z. B. ein Durchsatz von 0,1 bis 2,0 l Ausgangsstoff je Liter Reaktionsraum und Stunde gewählt wird. Bei Verwendung der höher siedenden Ausgangsstoffe ist es oft auch zweckmäßig, diese in flüssiger Phase zu behandeln. Die aromatisierende Behandlung kann auch unter Druck, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff, durchgeführt werden. Als Katalysatoren kommen z. B. Silicate in Betracht oder vorteilhaft aktive Tonerden, die mit Oxyden von Metallen, insbesondere solchen von Molybdän, Chrom, Vanadin oder von anderen Metallen der 5. bis 8. Gruppe des Periodischen

Systems, versehen sein können. Bei der Verwendung von Wasserstoff unter Druck kann z. B. auch aktive Kohle als Träger für die Metalloxyde verwendet werden.

5 Unter den Tonerden sind besonders solche gut geeignet, die aus Aluminiumsalzlösungen oberhalb 75° bei einem  $p_H$ -Wert von 6,5 bis 70 gefällt werden. Man kann auch von einer Aluminatlösung ausgehen und aus dieser mit Säuren, z. B. Salpetersäure, bei einem  $p_H$ -Wert zwischen 3 und 7 bei erhöhten Temperaturen, z. B. 35 bis 60°, das Hydroxyd fallen, aus dem sich durch Peptisieren mit Salpetersäure und Erhitzen eine aktive Tonerde herstellen läßt. Das aus Aluminiumsulfat gefällte Hydroxyd wird zweckmäßig mit Ammoniak bei Temperaturen oberhalb 80° nachbehandelt, um eine katalytisch hochaktive Tonerde zu erhalten.

Ferner eignen sich als Katalysatoren Metalle, die z. B. durch Reduktion von Metallverbindungen, z. B. von Oxyden oder durch Zersetzung von Metallcarbonylen gewonnen sind. Die Metalle können in stückiger oder in feinverteilter Form oder als Späne angewandt werden. Ferner kann man poröse, temperaturbeständige Massen, wie Bimsstein, Tonscherben, Porzellan usw., verwenden. Bei diesen Katalysatoren wählt man zweckmäßig eine um etwa 50 bis 100° höhere Temperatur als bei Verwendung von tonerdehaltigen Katalysatoren.

30 Von dem Aromatisierungsprodukt, das aus den verschiedensten aromatischen und nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, wird je nach dem herzustellenden Endprodukt eine Benzin- oder Mittelölfraktion, insbesondere eine solche, die einen Anilinpunkt unter 40, vorzugsweise unter 20 besitzt, für die Weiterverarbeitung gewählt. Diese Fraktion kann man zunächst mit Schwefelsäure in an sich bekannter Weise raffiniert werden. Das Raffinat wird dann, z. B. mit konzentrierter Schwefelsäure, sulfoniert. Auch andere Sulfonierungsmittel können zur Anwendung gelangen, z. B. kann eine Behandlung mit Oleum, Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure, für sich oder zusammen mit Äthern, Estern oder Säureanhydriden, erfolgen. Die entstandenen Sulfonsäuren werden mit Natronlauge neutralisiert und zweckmäßig mit aktiver Kohle oder ähnlich wirkenden Adsorbentien gereinigt. Die erhaltene wässrige Lösung wird gewünschtenfalls zur Trockne eingedampft.

50 Die erhaltenen Produkte zeigen ein gutes Schaum-, Netz-, Durchdringungs-, Wasch-, Dispergier-, Egalisier- und Emulsionsbrechungsvermögen und können eine vielseitige technische Verwendung

finden, z. B. als Hilfsmittel in der Textil- und Lederindustrie, in der Färberei und Reinigungsmittelindustrie. Sie können für sich oder zusammen mit anderen Stoffen, z. B. Lösungsmitteln, zur Anwendung gelangen.

#### Beispiel

60 Aus einer wässrigen Lösung von Aluminiumnitrat wird nach Erhitzen auf 90° durch Zugabe von so viel Ammoniak, daß sich ein  $p_H$ -Wert von 7,5 bis 8 einstellt, Aluminiumhydroxyd ausgefällt. Der Niederschlag wird filtriert, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Aus der Masse formt man Pillen, die bei 600° calciniert werden.

Über 5 l dieses Katalysators leitet man bei 590° in der Stunde 2,5 l einer von 200 bis 350° siedenden Fraktion eines deutschen paraffinbasierten Erdöls in Dampfform. Man erhält in einer Ausbeute von 63% ein flüssiges Produkt mit 27% bis zu 200° siedenden Anteilen und 73% eines Mittelöls, das die gleichen Siedegrenzen wie das Ausgangsprodukt aufweist. 500 Gewichtsteile einer von 200 bis 320° siedenden Fraktion des Mittelöls werden mit 500 Gewichtsteilen 100%iger Schwefelsäure bei 50° sulfoniert, indem man die Säure innerhalb 1/2 Stunde allmählich unter Rühren zusetzt. Nach etwa 1 Stunde kann man die sulfonierten Anteile als abgeschiedene Schicht von dem nicht sulfonierten Öl trennen. Das Sulfonierungsprodukt wird auf Eis gegossen und mit Natronlauge neutralisiert. Die Lösung wird eingedampft, und man erhält ein vorzügliches Waschmittel.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäuren bzw. deren Salzen aus vorwiegend paraffinischen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangsstoffe einer aromatisierenden Behandlung, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren, unterwirft und die so erhaltenen Produkte oder Fraktionen davon, insbesondere die mittleren Fraktionen, sulfoniert und gegebenenfalls neutralisiert.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatisierende Behandlung durch Erhitzen der Ausgangsstoffe, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren, wie aktive Tonerde, auf denen gegebenenfalls Schwermetallverbindungen niedergeschlagen sind, bei etwa 450° oder darüber in flüssiger oder dampfförmiger Phase ausgeführt wird.