

Verfahren zur Herstellung saurer Schwefelsäureester
hochmolekularer Kohlenwasserstoffe:

(Text für Auslandsanmeldungen)

- 1.) R 107 549 IVd/12o vom 10.5.1940 { R 510 }
- 2.) R 109 400 IVd/22b vom 18.2.1941 { R 555 }
- 3.) R 109 422 IVd/12o vom 21.2.1941 { R 556 }
- 4.) R 109 969 IVd/12o vom 30.4.1941 { R 568 }

Es ist bekannt, Olefine mit 8 und mehr Kohlenstoffatomen in Form geeigneter Kohlenwasserstoff-Fractionen, die stets grössere Mengen an Paraffinkohlenwasserstoffen enthalten, mit Schwefelsäure zu verestern, um daraus Alkohole oder Waschmittel zu gewinnen. Infolge der schwierigen Lösungs- und Emulgierungsverhältnisse lassen sich die umgesetzten Olefine nur schwer von den nicht umgesetzten Paraffinen abtrennen. Diese Abtrennung gestaltet sich besonders schwierig, wenn mit einem Ausgangsmaterial gearbeitet wird, das nur geringe Olefinmengen enthält.

Die Olefin-Veresterung mit Hilfe von Schwefelsäure wird weiterhin durch die mit dieser Umsetzung verbundenen Wärmeentwicklung erschwert. Bei ungenügender Regelung der Temperaturverhältnisse treten unerwünschte Nebenreaktionen, insbesondere Oxydationen oder Verharzungen auf, welche die Wirtschaftlichkeit dieser Arbeitsweise infrage stellen.

Zur Vermeidung dieser Nachteile hat man die Veresterung bereits unter entsprechender Kühlung ausgeführt. Hierbei entstehen jedoch Schwierigkeiten, welche durch die physikalischen Eigenschaften der zur Anwendung kommenden Schwefelsäure bedingt sind. Die Säure muß in Form von 96 - 100 %-iger H_2SO_4 verwendet werden. In dieser Konzentration erstarrt Schwefelsäure bereits bei etwa $0^\circ C$, sodass man die Säure nicht tiefer abkühlen kann. Beim Einleiten des vorgekühlten Olefingemisches in die Säure tritt infolgedessen eine stürmische Reaktion ein, bei der die zulässige Reaktionstemperatur meist weit überschritten wird.

Es wurde gefunden, dass diese Schwierigkeiten nicht auftreten, wenn man die zur Umsetzung verwendete Schwefelsäure

vorher mit ausweichenden Mengen derjenigen Paraffinkohlenwasserstoffe mischt, die bei vorangegangenen Umsetzungen der gleichen Art übrig blieben. Derartige Mischungen können unter kräftigem Rühren bis auf -20°C und noch tiefer abgekühlt werden, ohne dass die Säure erstarrt. Es bildet sich dabei ein gut fliessender, emulsionsartiger Brei, der sich verfahrenstechnisch leicht handhaben lässt.

Diese tiefgekühlte Paraffinkohlenwasserstoff-Schwefelsäuremischung bietet bei der Umsetzung olefinhaltiger Kohlenwasserstoffgemische ausserordentliche Vorteile. Der in der Säureemulsion vorhandene grosse Kältevorrat gewährleistet einen langsamen und gleichmäßigen Ablauf der Veresterungsreaktion. Je nach dem Ausmass der zu erwartenden Wärmeentwicklung kann man die Säureemulsion in entsprechendem Mischungsverhältnis herstellen und vorher auf angemessene Temperaturen abkühlen.

In Verbindung mit dem erfindungsgemässen Sulfurierverfahren erfolgt die Abtrennung der nicht umgesetzten Paraffine von den hergestellten Estern in nachfolgender Weise:

Das Reaktionsgemisch wird zunächst mit kaltem Wasser und Alkohol versetzt. Zweckmässig wird Methylalkohol in Mischung mit Eis verwendet, es sind aber auch andere Alkohole brauchbar. Nach der Zugabe von Methylalkohol und Wasser bildet das Reaktionsgemisch zwei Schichten.

Die obere Schicht besteht aus Paraffinkohlenwasserstoffen, während in der unteren Schicht Ester, Schwefelsäure, Wasser und Methylalkohol vorhanden sind. Die abgeheberten Paraffine enthalten noch etwas Methylalkohol und Säure. Diese Verunreinigungen können in an sich bekannter Weise durch Destillation oder Auswaschung leicht entfernt werden, worauf man die paraffinischen Kohlenwasserstoffe in beliebiger Weise weiterverwenden kann. Ein Teil des Paraffingemisches wird abgezweigt und für die Bereitung der tiefgekühlten Säureemulsion benutzt, die bei der Veresterungsoperation Anwendung findet. Die hierfür nötige Paraffinmenge ist von der Art des zur Veresterung benutzten Rohmaterials abhängig.

Die esterhaltige Unterschicht wird in geeigneter Weise abgetrennt und nach der Abtrennung mit Chloroform oder anderen Chlorkohlenwasserstoffen vermischt. Man setzt annähernd soviel Chloroform zu, als dem halben Volumen der esterhaltigen Flüssigkeitsschicht entspricht. Bei der Mischung von Chloroform entstehen wiederum zwei Schichten. Das Wasser und die Schwefelsäure gehen in die Oberschicht, der hergestellte Ester und das Chloroform in die Unterschicht, während der Methylalkohol sich auf beide Flüssigkeitsschichten verteilt. Aus den verschiedenen Flüssigkeitsschichten können der Methylalkohol und die Chlorkohlenwasserstoffe in leichter Weise zurückgewonnen werden.

Die untenliegende Esterschicht kann in verschiedener Weise weiterverarbeitet werden.

Durch Neutralisation mit Natron- bzw. Kalilauge oder andere geeignete Neutralisationsmittel, wie z.B. Äthanolamin lassen sich Seifen gewinnen, die sich durch Destillation restlos vom Chloroform befreien lassen. Wenn notwendig oder gewünscht können die Seifen durch Umkristallisation aus Methylalkohol oder anderen geeigneten Flüssigkeiten noch weiter gereinigt werden.

Sollen Alkohole gewonnen werden, so wird die chloroformhaltige Esterschicht unmittelbar destilliert. Hierbei geht das Chloroform dämpfförmig über, während die zurückbleibende Flüssigkeit zwei Schichten bildet, von denen die untere wässrige Schwefelsäure und die obere die gewonnenen Alkohole enthält.

Die Trennung der Ester- von der Paraffinschicht, als auch eine Trennung der Seifen vom Alkalisulfat nach dem Neutralisieren lässt sich in ausgezeichneter Weise mit niedrigmolekularen Ketonen, Alkoholen, Äthern und ähnlichen organischen Verbindungen bzw. deren Gemischen durchführen. Besonders günstig ist es hierbei, dass die Halbester bzw. deren Alkalisalze in den angegebenen organischen Verbindungen leicht löslich sind.

Zur Trennung eines Paraffin-Ester-Gemisches versetzt man das Reaktionsprodukt zweckmäßig mit einer bestimmten Menge Wasser und einem organischen Lösungsmittel. Hierbei findet innerhalb kurzer Zeit eine weitgehende Trennung in eine untere spezifisch schwere und fast alles Wasser und Lösungsmittel enthaltende Esterschicht und eine obere Paraffinschicht statt. Manchmal ist es allerdings auch vorteilhaft, die Abtrennung so vorzunehmen, dass man das Wasser weitgehend mit dem betreffenden organischen Lösungsmittel sättigt oder mischt, um zunächst mit diesem Gemisch und durch anschließende Zugabe des restlichen organischen Lösungsmittels den Ester von der Paraffinschicht abzutrennen. Bei der zunächst erfolgenden ausschliesslichen Zugabe von Wasser tritt eine Emulsionsbildung ein, die auch durch das anschließende Hinzufügen des organischen Lösungsmittels nicht restlos zum Zusammenfallen zu bringen ist.

Die erhaltene Esterschicht wird neutralisiert, wobei durch Anwendung konzentrierter Alkalilösungen sich das entstehende Alkalisulfat nach einiger Zeit in grossen Kristallen abscheidet. Es kann abfiltriert, zentrifugiert oder abgesaugt werden. Wendet man zur Neutralisation des Esters verdünntere Alkalilösungen an, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere eine konzentrierte Alkalisulfatlösung darstellt, in der praktisch keine Seifen mehr vorhanden sind. Nach dem Abtrennen sind die zurückbleibenden Sulfonate, in denen sich auch die Hauptmenge des organischen Lösungsmittels befindet, frei von anorganischen Salzen.

Wesentlich für die Durchführung der Trennung ist die Erkenntnis, dass bei einer C-Zahl von 13 und weniger die Trennung der Ester von der Paraffinschicht nur unvollkommen und langsam erfolgt, wenn man Ketone und Äther anwendet. In diesem Falle liefert die Anwendung von Alkoholen gute Ergebnisse. Besonders Methanol kann mit Vorteil benutzt werden. Bei Estern mit weniger als 13-C-Atomen wird mit diesem Alkohol eine gute Trennung der Ester von der Paraffinschicht möglich. Nach dem Neutralisieren mit Alkali kristallisieren aus der alkoholischen Lösung weitgehend sowohl Alkalisulfonate als auch anorganische Salze aus. Durch Zusatz von beispielsweise

Methyl-Äthyl-Keton wird das Sulfonat leicht wieder gelöst, während das Sulfat ungelöst bleibt und sich so eine Abtrennung der organischen Bestandteile von den Alkalisalzen durchführen lässt.

Bei der Trennung sowohl der Ester von der Paraffinschicht als auch der Sulfonate von der konzentrierten Alkalisulfatlösung sind erhöhte Temperaturen nicht erforderlich, da die Schichtenbildung schon bei Zimmertemperatur schnell und glatt verläuft. Die Wiedergewinnung des organischen Lösungsmittels ist durch Abdestillieren auf einem Wasser- oder Ölbad, evtl. unter Anwendung eines geringen Vakuums, möglich. Eine Wiedergewinnung mittels Extraktion oder Wasserdampfdestillation lässt sich ebenfalls auf einfache Weise durchführen.

Die Aufarbeitung der nach Beendigung der Sulfonierung oberliegenden Paraffinschicht erfordert besondere Massnahmen.

Nach Entfernung der mit der Schwefelsäure gebildeten Ester befinden sich in der Paraffinschicht stets noch hartnäckig haftende Schwefelverbindungen. Derartige Schwefelverbindungen sind sowohl bei der Veresterung niedrigsiedender Olefine im Siedebereich der C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffe als auch hochsiedender Olefine im Siedebereich der C_{12} - bis C_{20} - und höherer Kohlenwasserstoffe vorhanden. Sie setzen den Wert der Restparaffine stark herab, da sie beim Erhitzen der gesättigten Kohlenwasserstoffe ein Schwarzwerden verursachen und diesen auch sonst noch unangenehme Eigenschaften erteilen.

Man kann die Paraffinkohlenwasserstoffe von diesen Stoffen befreien, wenn man sie unter bestimmten Bedingungen mit Alkali bzw. ^{stark} alkalihaltigen oder alkalisch reagierenden Kontakt ^{en} behandelt. So haben sich beispielsweise kalzinierter Whiterit, Natronkalk, kalzinierter Magnesit bei Temperaturen von ca. 300° bis 400° gut bewährt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Alkali in Kombination mit Eisenoxyd angewendet wird. Während bei den erstgenannten Stoffen über 95% des anwesenden Schwefels entfernt werden, können durch eine Mischung, die beispielsweise

ca. 20 % Soda und 80% Eisenoxyd enthält, die Schwefelverbindungen so weit aus den Kohlenwasserstoffen entfernt werden, dass die analytisch mit normalen Methoden nicht mehr nachweisbar sind. Eine Anwendung der zu reinigenden Produkte in Gasform ist nicht unbedingt erforderlich. Sie können auch zum Teil in flüssiger Phase mit den Kontakten in Berührung gebracht werden. Die Reinigungswirkung wird sowohl in Gegenwart wie Abwesenheit von Wasserstoff erhalten. Die günstigsten Temperaturen liegen bei etwa 300°, aber je nach der Art der Schwefelverbindungen kann auch unterhalb und oberhalb der Temperaturen gearbeitet werden. So wurden sowohl bei 200° als auch bei 400° günstige Ergebnisse erzielt.

Die Aufarbeitung der Paraffinschicht bereitet auch insofern Schwierigkeiten, weil die in ihr vorhandenen Esterreste bei der Einwirkung wässriger Flüssigkeiten, beispielsweise Salzlösungen, oder Alkaliläugen, als Emulgatoren wirken.

Durch die Anwesenheit gesättigter Kohlenwasserstoffe, ergeben sich nämlich grundsätzlich andere Verhältnisse für die Abtrennung der Ester in Form ihrer Alkalisalze. Wäscht man eine esterhaltige Paraffinschicht mit einer konzentrierten Natriumsulfatlösung oder mit einer konzentrierten Kochsalzlösung, so ergeben sich Emulsionen, die auch auf dem Wasserbade kaum noch zum Absetzen zu bringen sind. Noch stärker wirkt sich diese Emulsionsbildung aus, wenn eine niedrigprozentige Alkalilösung, beispielsweise 5%, als Waschmittel verwendet wird.

Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass derartige, zur Emulsionsbildung neigende Esterparaffinlösungen erfolgreich mit hochkonzentrierten Läugen, beispielsweise von 25 - 40% NaOH-Gehalt gewaschen werden können. Bei dieser Waschung tritt keinerlei Emulsionsbildung ein. Aufgrund der glatten Trennung der beiden Phasen lässt sich der Ester praktisch vollständig aus der Paraffinschicht entfernen. Voraussetzung für diese glatte Scheidung ist, dass der Gehalt an abzutrennenden Estern in der Paraffinschicht nicht zu hoch ist und 5% zweckmäßig nicht übersteigt. Die Hauptmenge des Esters ist vor der Alkaliwaschung zu entfernen.

Die glatte Abtrennung der Ester von der Paraffinschicht wird wesentlich erleichtert, wenn die ausgeschiedenen festen Alkalisulfonate anschliessend, z.B. durch Bespritzen mit Eiswasser, auf ca. 0° abgekühlt werden.

Weitere Einzelheiten sind den nachstehenden Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

Ausführungsbeispiel 1:

Von einem über 240° siedenden und durch einmalige Schwefelsäurebehandlung bereits weitgehend von Olefinen befreitem Spaltbenzin wurden 270 ccm auf -10°C gekühlt und zu 75 ccm auf 0° abgekühlter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,855 unter Rühren hinzugegeben. Nach einigen Minuten war die Schwefelsäure gelöst. Die Temperatur stieg während des Mischens auf ungefähr 0° und wurde anschliessend durch Kühlung wieder auf -10° herabgesetzt. Danach wurden 525 ccm Spaltbenzin (Frischprodukt) hinzugegeben, das über 230°C siedete und 45% Olefine enthielt. Das Spaltbenzin war vorher auf -10°C abgekühlt worden. Bei der Zumischung stieg die Temperatur auf etwa -7° an. Durch Kühlung mit Trockeneis wurde diese Temperatur 15 Minuten lang unter Rühren beibehalten. Dann wurden 200 gr zerkleinertes Eis sowie 15 ccm Butanol hinzugegeben.

Nach dem Eiszusatz bildeten sich zwei Hauptschichten und eine kleine Unterschicht. Die unterste, unerhebliche Schicht umfasste nur etwa 35 ccm und bestand aus verdünnter Schwefelsäure. Die mittlere Schicht erhielt den gebildeten Ester und die Oberschicht fast ausschliesslich Paraffinkohlenwasserstoffe.

Die esterhaltige Mittelschicht wurde abgetrennt und mit 60 ccm Methylalkohol versetzt. Hierbei schieden sich noch in Lösung befindliche Paraffinkohlenwasserstoffe ab, die mit der obersten Hauptschicht vereinigt wurden. Auf diese Weise erhielt man insgesamt 550 ccm paraffinische Kohlenwasserstoffe.

Die vom Paraffin befreite Esterschicht wurde sodann mit dem halben Volumen Chloroform versetzt, worauf sich wieder 2 Schichten bildeten. Die obere Schicht bestand aus verdünnter Schwefelsäure und der Ester liess sich auf

diese Weise weitgehend von überschüssiger Säure befreien. Nach Abtrennung der Oberschicht konnte die Ester-Chloroform-Lösung durch Neutralisation mit Ammoniak, Natronlauge, Kalilauge oder organischen Basen, wie z.B. Äthanolamin auf Seifen bzw. Netzmittel oder durch einfaches Verseifen mit Wasser auf Alkohole verarbeitet werden.

Ausführungsbeispiel 2:

Von einem über 280° siedenden weitgehend von Olefinen befreiten Spaltbenzin wurden 1 000 ccm auf -3° abgekühlt und zu 80 ccm 92,5%-iger Schwefelsäure gegeben, die auf 0° vorgekühlt war. Nach dem Mischen wurde auf -5° gekühlt danach setzte man 550 ccm eines Spaltbenzins mit einem Siedebeginn von 260° zu. Das Spaltbenzin war auf ca. 0° vorgekühlt. Es wurde 15 Minuten bei 0° bis $+5^{\circ}$ gerührt und anschliessend dem Reaktionsgemisch 200 gr zerkleinertes Eis, 300 gr H_2O und 25 ccm Butanol zugesetzt. Es entstanden drei Schichten, von denen die unterste nur 20 ccm umfasste und verdünnte Schwefelsäure enthielt. Die oberste bestand aus Paraffin und etwas nicht umgesetztem Olefin. Die mittlere Esterschicht wurde mit 150 ccm Methanol versetzt, worauf sich die restlichen Paraffine abschieden, die man mit der obersten Schicht vereinigte. Die Paraffinschicht wurde durch Erhitzen von Butanol und Wasser befreit. Zu der Esterschicht wurde die Hälfte ihres Volumens an Chloroform zugegeben, worauf zwei Schichten entstanden, Die obere enthielt Wasser und überschüssige Schwefelsäure. Nach Abtrennung dieser wässrigen Phase erfolgte die Aufarbeitung der Esterchloroformlösung in der aus Beispiel 1) ersichtlichen Weise. Der Zusatz von Butanol soll unerwünschte Schaumbildungen verhindern.

Das neue Verfahren hat den besonderen Vorteil, dass die bei seiner Ausführung verwendeten Lösungsmittel leicht und vollständig zurückgewonnen werden können. Die mit seiner Hilfe gewonnenen Seifen oder Emulgiermittel haben sehr zufriedenstellende Eigenschaften.

Ausführungsbeispiel 3:

Man vermischte innerhalb von 10 Min. 300 ccm des paraffinischen Rückstandes der C_{13} -Fraktion eines Spaltbenzins bei etwa $-5^{\circ}C$ mit 55 ccm einer konz. Schwefelsäure, die 5,8 % SO_3 enthielt, wobei ein Temperaturanstieg auf 0° erfolgte. Das Gemisch wurde wieder auf ca. -10° abgekühlt, worauf innerhalb von 5 Minuten 390 ccm der C_{13} -Fraktion eines Spaltbenzins zugegeben wurden, das auf -15° gekühlt worden war. Nach 15 Minuten langem intensiven Durchkneten, wobei ein geringer Temperaturanstieg erfolgte, wurden 25 ccm Wasser und 125 ccm Methanol hinzugefügt. Die Schichtentrennung erfolgte innerhalb kurzer Zeit und war nach 15 Minuten beendet. Die untere Esterschicht enthielt praktisch den gesamten Ester, während aus der oberen Paraffinschicht noch geringe Ester Mengen mit konzentrierter Natronlauge als Natriumsulfonate ausgewaschen werden konnten.

Beim Neutralisieren des Esters mit konzentrierter Natronlauge fiel die Hauptmenge der Natriumsulfonate und praktisch alles Natriumsulfat aus. Der gesamte Niederschlag wurde von der Mutterlauge abzentrifugiert und mit ca. 70 ccm Methyläthyl-Keton auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Std. erhitzt. Hierbei verflüssigten sich die Natriumsulfonate, während das Natriumsulfat ungelöst blieb. Es wurde abermals abzentrifugiert und die in Methyläthyl-Keton gelösten Natriumsulfonate, die nunmehr praktisch frei von anorganischen Salzen waren, auf dem Wasserbade mittels eines geringen Vakuums vom organischen Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibende halbfeste Seifenmasse enthielt noch geringe Mengen Wasser und war schwach gelb gefärbt. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie. Ungefähr 10% wurden durch Auswaschen aus der Paraffinschicht gewonnen, während durch Einengen der Mutterlauge weitere 10% Natriumsulfonate erhalten werden konnten.

Die Verluste an organischen Lösungsmitteln waren sehr gering.

Ausführungsbeispiel 4:

Man vermischte innerhalb von 5 Min. bei $-6^{\circ}C$ 210 ccm paraffinisches Rücklaufprodukt einer C_{15} -Fraktion mit 60 ccm H_2SO_4 (99%ig), wobei ein schwacher Temperaturanstieg erfolgte. Man kühlte wieder auf etwa $-8^{\circ}C$ herunter und gab innerhalb von 5 Min. 750 ccm einer C_{15} -Fraktion eines Kaltpressöles hinzu.

Nach 15 Min. langem intensiven Durchkneten wurden zu dem Gemisch 55 ccm Wasser und 180 ccm Methyl-Äthyl-Keton hinzugegeben. Die Trennung in zwei Schichten war innerhalb von 30 Min. praktisch beendet. Aus der oberen Paraffinschicht wurde, wie bereits angegeben, eine geringe Estermenge mit konzentrierter Natronlauge ausgewaschen.

Die Esterschicht wurde mit konzentrierter Natronlauge neutralisiert, wobei man noch 50 ccm Methyl-Äthyl-Keton hinzugab. Es bildeten sich zwei Schichten, die untere bestand praktisch nur aus einer wässrigen Natriumsulfatlösung und wurde abgetrennt. Aus der oberen, Sulfonat enthaltenden Ketonphase, schied sich nach einigem Stehen noch eine gewisse Menge Natriumsulfat in grossen Kristallen ab. Man befreite die Ketonlösung durch Zentrifugieren oder Filtration vom übrigen Natriumsulfat. Die Ketonlösung war nunmehr praktisch frei von anorganischen Salzen. Beim Abdestillieren auf dem Wasserbade unter Anwendung eines geringen Vakuums konnte das Keton mit geringen Mengen Wasser fast quantitativ zurückgewonnen werden, während die zurückbleibende Seifenmasse schwach gelb gefärbt war. Die Ausbeute betrug 80%, während noch ca. 16% beim Auswaschen der Paraffinschicht erhalten wurden.

Ausführungsbeispiel 5:

Man setzte 390 ccm eines Spaltbenzins mit einer mittleren Siedelage von ca. 230° unter Kühlung zu einem Gemisch, das aus 55 ccm Schwefelsäure (mit ca. 5,8% SO₂) und 300 ccm paraffinischem Rücklaufprodukt bestand. Das Gemisch wurde 15 Minuten intensiv durchgerührt und die Hauptmenge des gebildeten Schwefelsäurehalbesters mittels wenig Wasser und Methanol abgeschieden und anschliessend mit Alkali neutralisiert. Die restliche Paraffinschicht wurde zweimal mit 40%iger Natronlauge gewaschen. Nach dem Ablassen der wässrigen alkalischen Phase schieden sich die restlichen Natriumsulfonate in Form einer halbfesten Masse auf der Lauge ab. Der Seifenkuchen wurde mit wenig Methanol abgespritzt. Die so erhaltene Menge an Sulfonaten mit 35% Wassergehalt umfasste 10% der Gesamtaubeute.

Ausführungsbeispiel 6:

Man setzte 750 cm³ eines Kaltpressöles mit einer Siedelage von ca. 270° und einem mittleren Mol-Gewicht von ungefähr 212 unter Kühlung zu einem Gemisch, das aus 60 cm³ Schwefelsäure (-99%ig) und 250 cm³ eines paraffinischen Rücklaufproduktes bestand. Es wurde 15 Min. intensiv durchgerührt und danach das Sulfonierungsgemisch mit wenig Wasser und Methyläthylketon in eine Ester- und Paraffinschicht getrennt. Der Ester wurde mit Alkali neutralisiert. Die Paraffinschicht wurde zweimal mit wenig 40%iger Natronlauge und einmal mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Ablassen und Zusammengeben der Waschlauge trennte sich nach einigem Stehen der halb feste Seifenkuchen von der wässrigen Lauge. Zur Entfernung des anhaftenden Alkalis wurde mit wenig Eiswasser abgespritzt. Die Restseife besass einen Wassergehalt von 31%. Ihre Menge umfasste ungefähr 20% der Gesamtausbeute.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung saurer Schwefelsäureester hochmolekularer Kohlenwasserstoffe mit über 8 Kohlenstoffatomen aus olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen durch Umsetzung mit Schwefelsäure, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Veresterung mit einem tiefgekühlten Gemisch von Schwefelsäure und Paraffinkohlenwasserstoffen erfolgt, dessen Paraffinanteil vornehmlich aus den Rückständen vorhergehender Veresterungsoperationen stammt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass nach der Veresterung durch Mischung von kaltem Wasser oder Eis und Alkohol, zweckmäßig in Form von Methylalkohol, die Trennung in eine paraffinhaltige Oberschicht und eine esterhaltige Unterschicht erfolgt, worauf die abgetrennte Unterschicht durch Zugabe von Chloroform oder anderen Chlorkohlenwasserstoffen nochmals zerlegt wird und zwar in eine esterhaltige Chloroform-Unterschicht und eine Schwefelsäure, Wasser und Alkohol enthaltende Oberschicht.

3.) Verfahren nach Anspruch 1) und 2) d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass zur Abtrennung der sauren Schwefelsäureester organische Ketone, Alkohole, Äther und ähnliche Verbindungen Anwendung finden, die weniger als 5, vor-

wiegend 1 - 4 C-Atome im Molekül enthalten.

4.) Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das für die Trennung benötigte Wasser teilweise oder völlig in Mischung mit niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln zugesetzt wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass man zur Auswaschung der mit an sich bekannten Mitteln von dem grössten Teil der Ester bereits befreiten Reaktionsmischung alkalische Lösungen mit hohem, 10% wesentlich übersteigendem, vornehmlich zwischen 25 und 40% liegendem Alkaligehalt verwendet.

6.) Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass man zur Abtrennung der festen Alkalisulfonate aus der wässrigen Alkalilösung diese bis auf ca. 0° abkühlt.

7.) Verfahren nach Anspruch 1 - 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass zur praktisch restlosen Entfernung der Schwefelverbindungen aus der nach der Sulfonierung abgetrennten Paraffinschicht, diese mit alkalisch reagierenden oder alkalihaltigen Kontaktmassen, die das Alkali in feiner Aufteilung enthalten, bei erhöhten Temperaturen behandelt werden.

8.) Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass als Kontaktmassen eisenoxydhaltige Massen mit einem Alkaligehalt von über 1%, zweckmässig von 10% und mehr, verwendet werden.

9.) Verfahren nach Anspruch 7 und 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass bei Temperaturen um 300° gearbeitet wird.