

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

D. 67906 14/12/20

Unser Zeichen: O.Z.12360

Ludwigshafen a/Rh., 20. September 1940.
Sch/W.Verfahren zur Herstellung von Alkoholsulfonaten.

Es wurde gefunden, dass man aus technischen Gemischen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die paraffinische Bestandteile - oftmals in erheblichen Mengen - enthalten, dadurch in besonders guter Ausbeute reine Sulfonierungsprodukte von Alkoholen erhalten kann, dass man die Kohlenwasserstoffgemische mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Gegenwart von Katalysatoren umsetzt, die erhaltenen Reaktionsgemische hydriert und anschliessend einer Sulfonierung unterwirft, worauf man die nicht sulfonierten Bestandteile entfernt.

~~Als paraffinische Bestandteile enthaltende Gemische von ungesättigten Kohlenwasserstoffen kommen beliebige, und zwar sowohl natürliche als auch auf synthetischem Wege hergestellte Gemische der erwähnten Art in Frage. Die synthetisch hergestellten Gemische ungesättigter Kohlenwasserstoffe können sowohl aus natürlichen Kohlenwasserstoffen durch Cracken oder Dehydrierung als auch auf indirektem Wege, z.B. durch Einführung von Halogen in gesättigte Kohlenwasserstoffe und Abspaltung von Halogenwasserstoff gewonnen sein, sie können ferner auch in an sich bekannter Weise völlig synthetisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, z.B. in Gegenwart von Eisenkatalysatoren, hergestellt sein.~~

Das

Das vorliegende Verfahren gestattet insbesondere, technische Gemische der erwähnten Art von grösseren Siedebereichen als Ausgangsprodukte zu verwenden, die auch Alkohole enthalten können, ohne sie zuvor in enge Einzelfraktionen zu zerlegen und später die Reaktionsprodukte von den nicht umgesetzten Anteilen durch Destillation abtrennen zu müssen, wobei die ursprünglich in den Ölen enthaltenen Alkohole verloren gehen. So kann man beispielsweise zur Herstellung von besonders als Netz-, Wasch-, Reinigungs-, Emulgiermitteln und Weichmachern geeigneten Alkoholsulfonaten von Gemischen ungesättigter Kohlenwasserstoffe ausgehen, die einen Siedebereich von 200-350° aufweisen. Man kann aber auch niedriger oder höher siedende Kohlenwasserstoffgemische verwenden.

Besonders vorteilhaft ist das vorliegende Verfahren in solchen Fällen anwendbar, in denen die Gemische der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in starkem Maße durch paraffinische Kohlenwasserstoffe verunreinigt sind oder neben den Kohlenwasserstoffen noch Alkohole enthalten, wie dies z.B. bei den durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen oftmals der Fall ist. Sogar Gemische mit einem Gehalt von etwa 40% ungesättigten Bestandteilen und noch darunter lassen sich als Ausgangsstoffe für das beschriebene Verfahren verwenden.

Die Umsetzung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gemische mit Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgt - zweckmässig unter Druck - bei erhöhter Temperatur, z.B. bei Temperaturen zwischen 100 und 150°, in Gegenwart von Katalysatoren. Als Katalysatoren kommen hierbei insbesondere solche in Betracht, die Eisen, Kobalt oder Nickel enthalten; sie können auch durch Zusätze aktiviert

aktiviert sein. Als aktivierende Zusätze sind beispielsweise die Elemente Mangan, Chrom, Thorium und Kupfer oder deren Verbindungen geeignet. Die Katalysatoren können auch auf Trägermassen, wie Bimsstein oder Kieselgur, aufgebracht sein.

Nach der Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff wird mit reinem Wasserstoff, zweckmässig unter Verwendung des gleichen Katalysators, bei etwas höherer Temperatur (z.B. bei 180 bis 200°) und bei erhöhtem Druck, z.B. 150-200 Atm., hydriert. Die so erhaltenen Erzeugnisse stellen je nach dem Siedebereich der Ausgangskohlenwasserstoffe farblose, leichte bis dickflüssige Öle dar; sie werden in sehr hoher Ausbeute erhalten.

Die Sulfonierung der Hydrierungserzeugnisse kann unter Anwendung von Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure oder SO_3 erfolgen. Lösungs- und Verdünnungsmittel oder die Sulfonierung fördernde Zusätze, wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, niedermolekulare Äther oder Ester, Essigsäureanhydrid oder Phosphor-pentoxyd können bei der Sulfonierung mitverwendet werden, jedoch ist dies nicht immer nötig, insbesondere bei Hydrierungserzeugnissen, die grössere Mengen paraffinische Anteile enthalten.

Die Menge des anzuwendenden Sulfonierungsmittels hängt von dessen Reaktionsfähigkeit ab. Energisch wirkende Sulfonierungsmittel können in auf die Hydroxylzahl berechneten molekularen Mengen oder einem geringen Überschuss verwendet werden, während milder wirkende Sulfonierungsmittel, wie Schwefelsäure, in grösseren Mengen, z.B. etwa der doppelten bis dreifachen berechneten Menge, angewandt werden können.

Die Temperatur wird bei der Sulfonierung zweckmässig unterhalb

unterhalb 50° gehalten, was insbesondere bei Verwendung energisch wirkender Sulfonierungsmittel von Vorteil ist. Um das Reaktionsgut zu schonen, empfiehlt es sich, die Sulfonierung bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen, z.B. bei 10 bis 15°, durchzuführen, wobei man aber zweckmässig oberhalb des Erstarrungspunktes des Reaktionsgemisches bleibt. Besonders vorteilhaft ist es, die Sulfonierung kontinuierlich zu gestalten, was in einer Durchflussapparatur, durch die das Hydrierungserzeugnis zusammen mit dem Sulfonierungsmittel geführt wird, geschehen kann.

Die erhaltenen Sulfonierungserzeugnisse werden unter Anwendung von Kühlung neutralisiert, zweckmässig indem man sie in ein Gefäß mit Natronlauge einlaufen lässt. Man kann sie jedoch auch zunächst auf Eis giessen und sodann neutralisieren.

Die Abtrennung der nicht sulfonierten, insbesondere paraffinischen Anteile kann durch Erwärmung der Neutralisationslösungen erfolgen, wobei oftmals ein Zusatz von niedrigsiedenden wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln von Vorteil ist, beispielsweise von Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Aceton, Methylformiat, Acetonitril.

Die gegebenenfalls nach einer derartigen Abtrennung in der Wärme noch im Sulfonierungserzeugnis enthaltenen wasserunlöslichen Anteile können sodann z.B. durch Ausziehen mit niedrigsiedenden wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln, wie Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol oder Diäthyläther, erfolgen. Bei einem geringen Gehalt an wasserunlöslichen Bestandteilen kann man auch auf eine Abscheidung der Hauptmenge in der Wärme verzichten und nur ein Ausziehen in der beschriebenen Weise durchführen oder die geringen Beimengungen, die gegebenenfalls

auch nach Abscheidung der Hauptmengen der unsulfonierten Anteile in den erhaltenen Sulfonaten vorhanden sind, zusammen mit dem Lösungswasser beim Trocknen der Erzeugnisse, z.B. auf Walzentrocknern oder in Zerstäubungstrocknern oder nach dem Pipe-Still-Verfahren, entfernen. Sulfonierungserzeugnisse, die aus niedermolekularen Ausgangsstoffen gewonnen sind, können häufig auch schon durch zweckmässige Wahl der Konzentration zur Abtrennung der wasserunlöslichen Bestandteile gebracht werden. Oftmals kann man auch das erhaltene Sulfonierungsgemisch direkt durch Absitzenlassen sich in 2 Schichten trennen lassen, deren untere die gewünschten Sulfonierungserzeugnisse und deren obere die nicht umgesetzten Anteile enthält. Die gereinigten Sulfonierungserzeugnisse können dann anschliessend neutralisiert werden.

Aus den neutralisierten Lösungen von Alkoholsulfonaten können sodann durch Eindampfen, z.B. auf dem Walzentrockner oder in einem Zerstäubungstrockner, feste Sulfonate gewonnen werden. Sofern höhermolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Ausgangsstoffe gedient haben, stellen sie wertvolle Netz-, Reinigungs- und Dispergiermittel dar. Sie besitzen ausser einem ausgezeichneten Waschvermögen auch ein gewisses Weichmachungsvermögen für Textilien und eignen sich insbesondere für die Herstellung von Haushaltwaschmitteln. Die aus niedermolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhaltenen Produkte können als Mercerisierhilfsmittel oder als Emulsionsspalter verwendet werden. Aus den von nicht umgesetzten Bestandteilen befreiten Sulfonierungsprodukten oder ihren Alkalisalzen können leicht durch Behandlung mit

Wasser

Wasser bei saurer Reaktion und erhöhter Temperatur die freien Alkohole in reiner Form gewonnen werden.

Die in den nachstehenden Beispielen erwähnten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

1000 Teile eines durch Hydrierung von Kohlenoxyd gemäss Patent ... (Anmeldung I.61 591 IVd/12 o) erhaltenen alkoholhaltigen Olefingemisches vom Kp. $126-149^{\circ}$ und dem Molekulargewicht 200 mit 45,5% Olefingehalt werden in Gegenwart von 100 Teilen eines aus Kobalt, Manganoxyd und Chromoxyd bestehenden, auf Bimsstein aufgebrauchten Katalysators mit Wassergas von 120 Atm. bei 115° behandelt. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und das Wassergas durch reinen Wasserstoff ersetzt. Sodann wird bei 180° unter 200 Atm. Druck hydriert.

225 Teile des erhaltenen Hydrierungserzeugnisses werden in 100 Teilen Äther gelöst und bei 5 bis 6° mit einem Gemisch aus 80 Teilen Chlorsulfonsäure und 50 Teilen Äther sulfoniert, worauf man einige Zeit nachrührt. Das Sulfonierungserzeugnis wird nun auf Eis gegeben, mit Natronlauge neutralisiert, nach Verdampfung des Äthers mit der gleichen Raummenge Äthylalkohol versetzt und die erhaltene, etwa 50%ige alkoholische Lösung sodann mit Ligroin ausgezogen. Man erhält nach dem Einengen der Lösung in nahezu theoretischer Ausbeute ein pastenförmiges Erzeugnis, das ein vorzügliches Waschvermögen besitzt.

Beispiel 2.

Ein durch Cracken von Fischergatsen hergestelltes olefinhaltiges Rohprodukt, das bei 10 mm Druck zwischen 80 und 170°

170° siedet, mit dem durchschnittlichen Molekulargewicht 190 und einem Olefingehalt von 38%, wird in der in Beispiel 1 angegebenen Weise durch Umsetzung mit Wassergas und anschließende Hydrierung in ein gesättigtes, 37% Alkohole enthaltendes Erzeugnis übergeführt.

1800 Teile des so erhaltenen Erzeugnisses werden mit 374 Teilen Chlorsulfonsäure bei 5 bis 10° sulfoniert und sodann einige Zeit bei Zimmertemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgut wird auf Eis gegeben und mit Natronlauge neutralisiert. Man fügt zu der erhaltenen Lösung nun so viel Alkohol hinzu, dass eine etwa 20 bis 30% Alkohol enthaltende Lösung entsteht. Diese wird auf 50 bis 60° erwärmt, worauf sich die Hauptmenge der unsulfonierten Anteile abtrennt. Die alkoholisch-wässrige Lösung wird dann zur weiteren Reinigung mit Ligroin ausgeschüttelt. Nach Zusatz von 1865 Teilen Natriumsulfat wird das Erzeugnis im Zerstäubungstrockner in eine weisse pulverförmige Masse übergeführt, die sich vor allem als Haushaltwaschmittel, insbesondere für Feinwäsche, eignet.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Alkoholsulfonaten aus paraffinische Bestandteile enthaltenden Gemischen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsgemische in Gegenwart von Katalysatoren mit Kohlenoxyd und Wasserstoff umsetzt, die erhaltenen Reaktionsgemische sodann hydriert und anschließend einer Sulfonierung unterwirft, worauf man die nicht umgesetzten Bestandteile entfernt.