

051 E. R.

Verfahren zur Herstellung von Sulfonierungserzeugnissen,
ausgehend von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Es ist von anderer Seite vorgeschlagen worden, Fettalkohole in Gegenwart von niedrigen Aldehyden mit sulfonierenden Mitteln zu behandeln. Hierbei wird eine bessere Löslichkeit der aus den natürlichen Fettalkoholen gewonnenen Sulfonierungsprodukte erhalten.

Es wurde nun erkannt, dass sich Sulfonierungserzeugnisse von weit verbesserten Eigenschaften in folgender Weise erhalten lassen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden durch katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Oxyverbindungen übergeführt. Diese Anlagerung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 - 200°C und bei wesentlich erhöhten Drücken in der Größenordnung von etwa 50 at und darüber bewirkt. Je höher die hierbei angewandten Temperaturen liegen, umso größer ist der Anteil an Alkoholen, während bei niedrigeren Temperaturen vornehmlich Verbindungen von aldehydischem und ketonischem Charakter gebildet werden. Die erhaltenen Anlagerungsprodukte werden nun entweder unmittelbar oder nachdem sie zuvor einer weiteren teilweisen bzw. unvollständigen Hydrierung bis zu Alkoholen unterzogen sind, in an sich bekannter Weise mit sulfonierenden Mitteln behandelt.

Nach der beschriebenen Arbeitsweise wird die Sulfonierung von höher molekularen Fettalkoholen in Gegenwart von höher molekularen Aldehyden durchgeführt. Durch Eintritt der höher molekularen Aldehyde in das sulfonierte Molekül der Fettalkohole wird eine besondere, von chemischen Aufbau der bishe-

100254

bekanntem Sulfonierungsprodukte abweichende Struktur erhalten. Dadurch wird noch eine weitere Verbesserung der Löslichkeit und Emulgierungsfähigkeit derselben erreicht.

Als Sulfonierungsmittel wird in bekannter Weise Schwefelsäure, zweckmäßig mit geringem Wassergehalt, Oleum und Chlorsulfonsäure verwandt. Die Behandlung kann in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt und gegebenenfalls durch die bekannten Mittel beschleunigt werden. Die erhaltenen Produkte zeichnen sich durch klare Löslichkeit und besonders Benetzung-, Emulgierungs- und Reinigungsvermögen aus.

Die Gewinnung von Sulfonierungserzeugnissen nach dem erfinderischen Verfahren kann auch in der Weise durchgeführt werden, dass Mischungen von Anlagerungsprodukten, von denen der eine Teil ganz oder fast ganz zu Alkoholen hydriert und der andere Teil nicht hydriert ist, der Schwefelsäurebehandlung unterzogen werden. Hierbei hat sich als zweckmäßig erwiesen, dass die hydrierten und nicht hydrierten Gemengeteile verschiedene Molekülgrößen aufweisen. Beispielsweise werden hydrierte Anlagerungsprodukte, die durch katalytische Behandlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Molekülgrößen $C_{10} - C_{18}$ mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bei stark erhöhtem Druck und erhöhten Temperaturen erhalten sind, im Gemisch mit nicht hydrierten Anlagerungsprodukten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Molekülgrößen $C_7 - C_9$ mit sulfonierenden Mitteln verwandt.

Als besonders geeignete Ausgangsstoffe für die Erzeugung von Sulfonierungsprodukten haben sich Mischungen von un-

Geättigten Kohlenwasserstoffen erwiesen, die aus der katalytischen Kohlenoxydhydrierung herrühren. Diese werden in an sich bekannter Weise der katalytischen Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff beispielsweise bei 50 - 200° und Drucken oberhalb 50 at unterworfen. Die hierbei erhaltenen Anlagerungsprodukte werden alsdann in unvollständig bzw. teilweise hydriertem Zustand mit sulfonierenden Mitteln behandelt. Ebenso können auf diesem Wege Mischungen von vollständig und nicht hydrierten Anlagerungsprodukten durch Sulfonierung in brauchbare Produkte übergeführt werden. Als Ausgangsprodukte können auch Mischungen von unmittelbar/durch Kohlenoxyd- und Wasserstoffanlagerung erzeugten Alkoholgemischen mit solchen Anlagerungsprodukten verwandt werden, bei denen die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff praktisch einzig oder vornehmlich zur Bildung von aldehydischen Produkten geführt hat.

Das beschriebene Verfahren wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

8 kg einer Fraktion von 70 - 320°, die durch Spaltung eines durch Kohlenoxydhydrierung mittels Eisenkatalysatoren erhaltenen Reaktionsproduktes von annähernd gleichem Siedebereich in bekannter Weise gewonnen wurde und rund 50 % der Olefine C₇ - C₁₈ aufweist, werden destillativ in rund 5 kg Schweröl mit den Kohlenwasserstoffen C₁₀ und darüber (1) und 3 kg Benzol mit den Kohlenwasserstoffen C₇ - C₉ aufgeteilt.

Gemisch 1 wird alsdann in einzelne Fraktionen unterteilt, wie den Kohlenwasserstoffen C₁₀ - C₁₁, C₁₂ - C₁₃, C₁₄ - C₁₅

C₁₆, C₁₇ und C₁₈ entsprechen. Diese Fraktionen werden für sich bei 120° und 150 atü mit einem aus gleichen Teilen CO und H₂ bestehenden Gemisch über einen Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt (100 : 15 : 200) geführt und die erhaltenen Reaktionsprodukte für sich anschliessend von den nicht umgesetzten niedriger siedenden Neutralölen durch Destillation abgetrennt. Durch Hydrierung der vereinigten Reaktionsprodukte bei 190° und 150 atü werden insgesamt 2,4 kg Alkohole C₁₁ - C₁₉ erhalten.

Das die Kohlenwasserstoffe C₇ - C₉ enthaltende Gemisch 2 wird in die den Olefinen C₇, C₈ und C₉ entsprechenden Fraktionen aufgeteilt, die für sich mit einem Kohlenoxydwasserstoffgemisch der gleichen Zusammensetzung und unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei der Behandlung von Gemisch 1 angewandt wurden, umgesetzt werden, worauf anschliessend in jedem Falle eine Abtrennung des erhaltenen Reaktionsproduktes von dem nicht umgesetzten Neutralöl durch Destillation erfolgt. Hierbei werden insgesamt rund 1,2 kg Aldehyde C₇ - C₉ erhalten.

Die Gesamtmenge der aus Gemisch 1 erhaltenen 2,4 kg Alkohole C₁₁ - C₁₉ wird in etwa 4 Ltr. ^{Ather} gelöst und nach Zugabe der Hälfte der aus Gemisch 2 gewonnenen Aldehyde (0,6 kg) mit rund 1,1 Ltr. Chlorsulfonsäure in der Kalte langsam sulfoniert. Nachdem alles zugetropt ist, wird nach kurzer Zeit auf etwa 40° erwärmt und nach dem Verdünnen und Neutralisieren eingedampft. Man erhält rund 3,6 kg eines schwachgelben pastenartigen Produktes von besonderer Löslichkeit und Schaumkraft auch in salzhaltigen Lösungen.

Beispiel 2

10 kg eines durch Spaltung eines Kohlenoxydhydrirungsproduktes gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisches mit einem

Olefingehalt von rund 50 % und einem Siedebereich von 150 - 320° wird in Fraktionen von den Siedelagen 150 - 195°, 195 - 235°, 235 - 270°, 270 - 290°, 290 - 305° und 305 - 320° aufgeteilt, die annähernd den Olefinen C₁₀ - C₁₁, C₁₂ - C₁₃, C₁₄ - C₁₅, C₁₆ C₁₇ und C₁₈ entsprechen.

Alle Fraktionen werden dann für sich durch Behandlung mit CO-H₂-Gemischen von 1 : 1 bei 110° und rund 150 atü über einen Kobalt-Fluorid-Kieselgur-Kontakt der bereits angegebenen Zusammensetzung in aldehydische Gemische umgewandelt

Nach destillativer Abtrennung der Reaktionsprodukte von den nicht umgesetzten neutralen Ölen, die für sich in den einzelnen Fraktionen vorgenommen wird, wird durch anschließende Hydrierung bei 180° und 150 at, teilweise Überführung in Alkohole vorgenommen. Hierbei werden die Hydrierungsbedingungen derart gewählt, dass je Mol Aldehyd 0,7 Mole Wasserstoff aufgenommen werden. Das erhaltene Produkt ergibt bei der Sulfonierung bei den unter Beispiel 1 genannten Bedingungen insgesamt 9 kg Sulfonierungsprodukte von ähnlichen Eigenschaften.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Sulfonierungsprodukten, ausgehend von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, das durch gekennzeichnet ist, dass die aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 4 und mehr C-Atomen durch katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Produkte in unvollständig bzw. teilweise zu Alkoholen hydriertem Zustand mit sulfonierenden Mitteln behandelt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, das durch gekennzeichnet ist,

kenntzeichnet, dass Gemische aus vollständig und nicht hydrierten Anlagerungsprodukten sulfoniert werden.

3.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrierten und nicht hydrierten Mischungen verschiedene Molekülgrößen aufweisen.

4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht hydrierten Bestandteile niedrigere Molekülgrößen haben als die hydrierten.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT