

Oberhausen-Holten, 10. März 1944

Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Schwefelsäure-
 estern von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen einer-
 seits und Paraffinkohlenwasserstoffen andererseits.

(Zusatz zum Patent (Anmeldung R 116 69* IVd/120)

Gegenstand der Hauptanmeldung ist eine Trennung von Gemischen, bestehend aus den Alkali- oder Erdalkalisalzen der Schwefelsäureester höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, vornehmlich solchen mit der Molekülgrösse C_{12} bis C_{20} , und Paraffinkohlenwasserstoffen in Gegenwart von wenig Wasser durch kontinuierliche Extraktion mit niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 20 bis 40° .

Es hat sich herausgestellt, dass die praktische Durchführung der Extraktion häufig durch das geringe Absetzvermögen der Sulfonate erschwert wird. Dies gilt besonders dann, wenn die in Mischung mit Paraffinen vorliegenden Sulfonate die Molekülgrösse C_{11} bis C_{19} aufweisen. Während sich im allgemeinen bei der Extraktion die Sulfonate der hochmolekularen Olefine z.B. oberhalb C_{15} in Form eines halbfesten, sirupähnlichen Kuchens abscheiden, der dem Apparat gegebenenfalls nach leichtem Erwärmen mühelos entnommen werden kann, tritt eine Sedimentation der Sulfonate um so schwieriger ein, je mehr man mit der eingesetzten Dieselölfraction in dem Siedebereich unterhalb C_{15} heruntergeht, also anstatt C_{15} - bis C_{14} -Olefine beispielsweise C_{11} - bis C_{15} -Olefine sulfoniert. Selbst bei Anwendung grosser Mengen Pentan und Hexan bleiben sie in solchen Fällen auch bei längerem Stehen in der Schwebe.

Es wurde gefunden, dass das Absitzen der Sulfonate aus ihren Gemischen mit den Paraffinen wesentlich beschleunigt wird, wenn dem Gemisch nach dem Verdünnen mit den als Extraktionsmittel dienenden Flüssigkeiten, vornehmlich Hexan und Pentan, feinstverteilte Stoffe als Beschwerer zugegeben werden. Schon durch Zugabe verhältnismässig kleiner Mengen dieser Stoffe lässt sich das Absetzen der Sulfonate aus Gemischen mit Paraffinen, die zur hartnäckigen Aufrechterhaltung des Schwebezustandes neigen, nach kurzer Zeit erreichen. Zweckmässig findet nach Zugabe der als Beschwerer dienenden Stoffe ein kurzes Erhitzen auf Temperaturen

zwischen 30 und 90°, vornehmlich 30 und 50°, statt.

7840

Als Beschwerer eignen sich besonders Alkalisilikate von grosserflächiger Beschaffenheit, wie sie vielfach in der Technik als Kontaktträger Verwendung finden. Genannt seien besonders Talk, Tonsil sowie Bleicherden. Auch andere feinverteilte, als Kontaktträger dienende Substanzen, wie Tonerde und Magnesiumhydroxyd, lassen sich verwenden. In manchen Fällen hat sich auch die Zugabe von organischen Stoffen, wie z.B. Stärke oder Mehl, als ausserordentlich absetzbeschleunigend erwiesen. Häufig wird das Absitzen erst durch Wasserzugabe eingeleitet oder doch wesentlich beschleunigt. In bestimmten Fällen werden durch die gemeinsame Verwendung von Talk, Mehl und Wasser besondere Wirkungen ausgelöst. Auch hat es sich vorteilhaft erwiesen, wenn als Beschwerer anorganische Salze, wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat und Natriumsulfat, verwendet werden. Durch die Zugabe dieser Verbindungen sind irgendwelche Schwierigkeiten im Herstellungsgang nicht bedingt, da sie im Laufe des Verfahrens entweder noch zugesetzt werden oder auf Grund der Sulfonierungsbedingungen bereits im Gemisch enthalten sind.

Die durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens erreichten Vorteile werden durch die nachstehenden Ausführungsbeispiele erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

1500 ccm des Siedebereiches 220 bis 312° eines Kreislaufbenzins aus der katalytischen Kohlenoxydhydrierung werden nach Herunterkühlung auf 0° im Laufe von 10 Minuten unter Rühren zu 130 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit einem SO₃-Gehalt von 15 % und einer Temperatur von 0° gegeben. Die freie Säure des Gemisches wird durch Zugabe von 160 g NaOH, die vorher bei 430° entwässert wurden, abgesättigt und anschliessend die Extraktion der Paraffine mit Hexan durchgeführt. Hierbei bereitet die Ausbildung einer hartnäckigen Suspension erhebliche Schwierigkeit. Nachdem 100 g Talk, die mit 70 ccm Wasser verrührt worden waren, hinzugegeben wurden, setzten sich jedoch die Sulfonate schnell ab, so dass die Extraktion nunmehr im Laufe von 6 Stunden durchgeföhrt werden konnte. Ohne Zugabe von Talk konnte auch durch tagelanges Stehen ein nennenswertes Absitzen der Sulfonate nicht erreicht werden.

Wurden ausser Talk und Wasser noch 100 g trockene Soda,

die in einer Kugelmühle feinst verrieben waren, hinzugegeben, so konnte die Absitzdauer auf etwa 4 Stunden erniedrigt werden.

Ausführungsbeispiel 2

Zu dem in Beispiel 1 genannten Einsatz wurden nach dem Neutralisieren 100 g trockene Soda, die in einer Kugelmühle feinst zerkleinert waren, hinzugegeben. Nach 15 Minuten langem intensivem Durchrühren der gesamten Masse wurden 200 ccm Wasser hinzugefügt. Während ohne Zugabe von Soda und Wasser auch nach 24 Stunden kein nennenswertes Absitzen eingetreten war, schied sich nunmehr die Gesamtmenge der Sulfonate im Laufe von 3 Stunden ab, so dass die Extraktion des nicht umgesetzten Paraffins aus den Sulfonaten ohne Schwierigkeit durchgeführt werden konnte.

Ausführungsbeispiel 3

Zum gleichen Einsatz wie in den vorgenannten Beispielen wurden nach dem Neutralisieren mit Natronlauge 50 g Tonsil und 50 g Stärke gegeben. Nach 30 Minuten langem Rühren wurden 75 ccm Wasser hinzugefügt. Während ohne Zugabe der genannten Stoffe nach 24 Stunden sich beachtenswerte Mengen von Sulfonaten noch nicht abgesetzt hatten, betrug die Absitzdauer nach ihrer Zugabe etwas über 4 Stunden.

Patentanspruch

Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Patent
(Anmeldung R 116 69- IVD/120) zur Trennung von Gemischen von Schwefelsäureestern von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen einerseits und Paraffinkohlenwasserstoffen andererseits, wonach das Gemisch nach dem Neutralisieren der Ester mit Alkalihydroxyden oder Erdalkalioxyden bzw. -hydroxyden einer kontinuierlichen Extraktion mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, vornehmlich Pentan und/oder Hexan, zweckmässig zwischen 20 und 40° unterworfen wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass nach der Neutralisation anorganische oder organische feinstverteilte Stoffe, gegebenenfalls unter gleichzeitigem Wasserzusatz sowie unter kurzzeitigem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 30 und 90°, vornehmlich 30 und 50°, hinzugegeben werden.