

7900  
Oberhausen-Holteln, 9. Juli 1943

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

Die Herstellung von Schwefelsäureestern von Olefinen erfolgt im allgemeinen durch Einwirkung der Sulfonierungsmittel, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure u.ä., auf die technisch anfallenden, z.B. aus dem Crackprozeß oder der Kohlenoxydhydrierung stammenden Gemische aus Olefinen und Paraffinkohlenwasserstoffen, so daß die entstandenen Schwefelsäureester nach ihrer Herstellung von den im Reaktionsgemisch enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden müssen. Ferner ergibt sich diese Notwendigkeit bei der Sulfonierung von Produkten, die aus der Kohlenoxydhydrierung unter Druck über Co- und Fe-Kontakte stammen, bei der in beträchtlicher Menge Alkohole bzw. sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen. Die Umsetzungsprodukte dieser Verbindungen mit Schwefelsäure usw. im Gemisch mit den Umsetzungsprodukten der Olefine müssen ebenfalls von den Restparaffinen getrennt werden. Die für diesen Zweck schon bekannte Verwendung hochwertiger organischer Lösungsmittel mit verschiedenen Lösevermögen für die Komponenten der Gemische, wobei die Lösungsmittel in verhältnismäßig großer Menge angewandt werden müssen, um eine gute Trennung zu erzielen, ist stets mit Verlust verbunden. Die naheliegende Verwendung von Wasser, das ein großes Lösevermögen für die Schwefelsäureester hat, Paraffinkohlenwasserstoffe jedoch nicht löst, ist nicht möglich. Infolge des starken Emulgiervermögens der Ester findet fast unmittelbar nach Zugabe des Wassers eine Aufteilung der Paraffinkohlenwasserstoffe in der gebildeten Lösung statt. Andererseits kann eine Trennung der Gemische aus den Estern und den Paraffinkohlenwasserstoffen auch nicht mit Hilfe der bekannten, in größeren Mengen zur Verfügung stehenden Lösemittel, wie z.B. niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw., vorgenommen werden. Lediglich einige niedrigsiedende Alkohole, Aldehyde, Ketone und Aether besitzen genügende Selektivität, um gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser unter eventuellem schwachem Erwärmen eine einigermaßen befriedigende Trennung der Ester von den Restparaffinen zu gewährleisten. Ihre Verwendung erscheint aber mit großen Nachteilen verknüpft, da sie mit erheblichen Verlusten verbunden ist und des weiteren eine

zeitraubende destillative Aufarbeitung notwendig macht, die in einer Trennung von Wasser und organischen Lösungsmitteln von den Estern bzw. Sulfonaten einerseits und den Restparaffinen andererseits besteht.

Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, daß eine Trennung von Gemischen aus Schwefelsäureestern von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen, vornehmlich solcher mit der Molekülgröße  $C_{12} - C_{20}$ , und Paraffinkohlenwasserstoffen in Gegenart von Wasser durch kontinuierliche Extraktion mit niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln nach Ueberführung der Ester in ihre Alkali- oder Erdalkalisalze bei Temperaturen von  $20$  bis  $40^{\circ}$  gelingt. Als besonders zweckmäßig hat sich die Verwendung von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, vornehmlich Pentan und/oder Hexan, erwiesen. Die Ueberführung der Ester in ihre Salze erfolgt zweckmäßig durch Zugabe von höchstkonzentrierter Alkalilauge, beispielsweise solcher von  $65$  bis  $75\%$ , oder Erdalkalioxyden bzw. -hydroxyden zum Gemisch. Bei der Neutralisation der Ester sind möglichst tiefe Temperaturen, vorteilhaft unter  $40^{\circ}$ , anzuwenden. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die Ester wieder unter Bildung von Schwefelsäure und Alkoholen, vor allem dann, wenn das Reaktionsgemisch noch sauer ist. Erst die Salze der Ester sind auch in heißer wässriger Lösung einigermaßen beständig. Das Gemisch der Alkali- bzw. Erdalkalisalze der Ester und der Paraffinkohlenwasserstoffe wird alsdann in einem Extraktionsapparat der kontinuierlichen Extraktion unterworfen, nachdem dem Extraktionsgemisch geringe Mengen niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe, wie Pentan und/oder Hexan, vor Beginn der Extraktion zugesetzt wurden. Man extrahiert vorteilhaft zwischen  $20$  und  $40^{\circ}$ , wobei nach verhältnismäßig kurzer Zeit, im allgemeinen im Verlauf von  $60$  bis  $90$  Minuten, die Paraffinkohlenwasserstoffe völlig herausgenommen werden, während im Extraktionsraum die Alkali- bzw. Erdalkalisalze der Ester in Form eines halbfesten, sirupähnlichen Kuchens anfallen, der dem Apparat gegebenenfalls nach leichtem Anwärmen mühelos entnommen werden kann. In manchen Fällen wirkt ein schwaches Rühren des zu extrahierenden Gutes während der Extraktion stark beschleunigend. Ein besonderer Vorteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß die Rohsulfonate mit einem nur geringen Wassergehalt anfallen, während sie nach den bekannten Verfahren im allgemeinen über  $30\%$  Wasser enthalten. Dieses Wasser muß größtenteils durch Trocknen

oder Evakuieren entfernt werden, wodurch die Aufarbeitung sich sehr zeitraubend gestaltet. hinzu kommt, daß durch das gemeinsame Aufarbeiten der Paraffin- und Esterphase die Gewinnung der Restsulfonate aus der Paraffinschicht und die Reinigung des Restparaffins fortfällt.

Die Möglichkeit, eine Trennung von Gemischen von Schwefelsäureestern höhermolekularer Kohlenwasserstoffe und Paraffinkohlenwasserstoffen nach Ueberführung der Ester in ihre Alkali- bzw. Erdalkalisalze durch kontinuierliche Extraktion mit niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln, vornehmlich Pentan und/oder Hexan, in Gegenwart von Wasser bei Temperaturen von 20 bis 40° durchzuführen, konnte nicht vorausgesehen werden. Es mußte angenommen werden, daß durch die unvermeidliche Gegenwart von Wasser, die durch die Neutralisation der Ester bedingt ist, auch in diesem Falle, in dem eine fortwährende Durchwirbelung des Gemisches erfolgt, eine Emulgierung der Paraffinkohlenwasserstoffe eintreten und damit eine Trennung der Komponenten des Gemisches unmöglich gemacht würde.

Die nachstehenden Ausführungsbeispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren.

#### Ausführungsbeispiel 1

490 cm<sup>3</sup> Spaltbenzin mit einer Siedekennziffer von 265°, einem Olefingehalt nach Kattwinkel von 44 % und einer Jodzahl von 53 werden auf etwa 0° gekühlt. Gleichzeitig werden davon getrennt 95 cm<sup>3</sup> konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 %ig) unter Köhlen und Rühren mit 250 cm<sup>3</sup> Restparaffin aus vorhergehenden Sulfonierungsstufen bei etwa 0° versetzt. Innerhalb 10 Minuten wird Spaltbenzin unter lebhaftem Rühren bzw. Rühren zu dem Schwefelsäure-Paraffin-Gemisch gegeben, wobei durch Außen- bzw. Innenkühlung die Temperatur bei etwa + 5° gehalten wird. Unmittelbar anschließend wird mit 70 %iger NaOH bis zur lakmusalkalischen Reaktion neutralisiert, wobei man die Temperatur nicht über 40° ansteigen läßt. Das gesamte Reaktionsgemisch wird nun mit 300 cm<sup>3</sup> Normalpentan vom Kp. 36° versetzt. Es tritt hierbei keinerlei Trennung ein. Die halb feste Masse wird darauf in einem Extraktionsapparat kontinuierlich der Extraktion mit Pentan bei etwa 30° unterworfen. Die Extraktion wird solange durchgeführt, bis die Sulfonate als sirupöse Masse abgeschieden werden, was im allgemeinen in 60 bis 90 Minuten erreicht ist.

Nach dem Ablassen der Sulfonate wird der noch in ihnen enthaltene geringe Anteil an Pentan bei geringem Unterdruck abdestilliert. Die Ausbeute an schwach bräunlichem Rohprodukt beträgt 92 % der Theorie. Es hat einen Wassergehalt von 10 %.

### Ausführungsbeispiel 2

1500 cm<sup>3</sup> eines Kreislaufbenzins, siedend von 230 bis 320°, einem Olefingehalt von etwa 25 %, einem Gehalt an Alkoholen von etwa 5 % und einer D<sub>20</sub> von 0,79 werden auf 0° gekühlt und innerhalb 5 Minuten zu einem ebenfalls auf 0° gekühlten Gemisch, bestehend aus 140 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 15 % SO<sub>3</sub> und 500 cm<sup>3</sup> Restparaffin, einem Rückstand aus vorangehenden Versuchen, unter lebhaftem Rühren oder Kneten hinzugegeben, wobei die Temperatur durch Kühlen auf ca. 3 bis 5° gehalten wird. Nach 15 Minuten langem Rühren wird unmittelbar anschließend mit festem CaO neutralisiert, wobei ebenfalls durch lebhaftes Rühren der Umsatz beschleunigt wird.

Die halbfeste Masse wird in einem Soxleth-Extraktionsapparat mit Hexan bei etwa 30° extrahiert, bis ein annähernd fester Kuchen von Ca-Sulfonaten zurückbleibt. Die unumgesetzten Paraffine werden hierbei vollständig entfernt.

Zur Herstellung der Na-Sulfonate wird der Ca-Sulfonatrückstand mit einer Lösung von 400 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 250gH<sub>2</sub>O unter Rühren bei 60° auf dem Wasserbade umgesetzt, wozu ungefähr 30 bis 60 Minuten benötigt werden. Man zentrifugiert anschließend, wobei man 2 Schichten erhält. Hierbei scheidet sich unmittelbar an der Wand des Zentrifugeneinsatzes eine feste CaCO<sub>3</sub>-Schicht ab. Darüber befindet sich die halbfeste Masse der Na-Sulfonate. Durch schwaches Erwärmen werden diese heruntergeschmolzen und in einem Auffanggefäß gesammelt. Die Ausbeute an Rohsulfonaten beträgt etwa 90 %.

### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Schwefelsäureestern von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen, vornehmlich der Molekülgröße C<sub>12</sub> - C<sub>20</sub>, und Paraffinkohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch nach dem Neutralisieren der Ester mit höchstkonzentrierter Alkali-lauge, zweckmäßig von 65 bis 75 %, oder Erdalkalioxyden bzw. -hydroxyden einer kontinuierlichen Extraktion mit geringen Mengen von

7040

- 5 -

niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln zwischen 20 und 40°  
unterworfen wird.

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 als Lösungsmittel niedrigsiedende  
Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Pentan und/oder Hexan verwandt  
werden.

RUARCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT