



Doctoral Thesis

Zur Kenntnis der Schwefeltrioxid-Sulfonierung von technischen Alkylbenzolen

Author(s):

Hoffmann, Jörg

Publication Date:

1963

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000109392> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3352

**Zur Kenntnis
der Schwefeltrioxid-Sulfonierung
von technischen Alkylbenzolen**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
JÖRG HOFFMANN
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Basel

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Juris-Verlag Zürich
1963

11. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Sulfonierung zweier technischer Alkylbenzole mit Schwefeltrioxid und Oleum unter spezieller Berücksichtigung der die Färbung beeinflussenden Faktoren untersucht.

1. Es wurde eine Literaturübersicht über die Sulfonierung von aromatischen Körpern mit Schwefelsäure, Oleum und Schwefeltrioxid gegeben. Weiter wurden die theoretischen Möglichkeiten zur Durchführung der Reaktion diskutiert und die technisch realisierten Verfahren zusammengestellt.
2. Es wurden verschiedene apparative Möglichkeiten untersucht, welche die Grundlage für den Bau einer Parallel-Sulfonierungsapparatur bildeten, die es gestattete, den Einfluss der Reaktionsvariablen einzeln zu untersuchen.
3. Die beiden verwendeten Edukte (DB_{JN} , DB_{TP}) bestehen aus Gemischen von 12 - 16 Isomeren und Homologen sowie olefinischen Komponenten. Es wurde nachgewiesen, dass geradkettiges n-Dodecylbenzol in keinem der beiden vorkommt.
4. Die Sulfonierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid wurde untersucht, indem die Reaktionsvariablen eine systematische Veränderung erfuhren. Bei den durchgeführten Versuchsbedingungen wurden durchwegs Sulfonierungsgrade von über 80 % erreicht. Es zeigte sich, dass die Färbung der entstandenen Produkte unabhängig vom Sulfonierungsgrad ist, hingegen durch Änderung der Reaktionsvariablen stark beeinflusst wird:
 - a) Eine Steigerung der Temperatur ist mit einer starken Zunahme der Färbung verbunden.
 - b) Eine Erhöhung der Schwefeltrioxidkonzentration im Trägergas bewirkt eine nur geringe Farbzunahme.
 - c) Der zeitliche Verlauf der Färbung zeigt sowohl zu Beginn der Sulfonierung als auch nach Beendigung der Schwefeltrioxid-Zugabe einen wesentlichen Anstieg.
 - d) Als Lösungsmittel eignen sich Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachloräthylen sehr gut, während Tetrachlorkohlenstoff und Dichloräthan zurückstehen.
5. Für die Farbintensität spielt die Abwesenheit von Protonenacceptoren (z. B. Wasser, Alkohole, Pyridin) eine grosse Rolle, da die Sulfonsäure in diesem Falle als Zwitterion vorliegt.

Es wurde beobachtet, dass die Zugabe von Wasser eine starke Aufhellung der Farbe zur Folge hat, was durch die Umwandlung des Zwitterions in die freie Säure erklärt wird.

6. Schliesslich wurde untersucht, welche Komponenten der verwendeten Sulfonierungsprodukte Ursache der auch in wässriger Lösung verbleibenden Färbung sind:

- a) Die Sulfonierung der durch Destillation aufgetrennten Edukte ergab, dass die niedrigsiedenden Fraktionen sowohl in Bezug auf Farbe wie Sulfonierungsgrad günstigere Ergebnisse zeigen als die höhersiedenden.
- b) Die olefinischen Anteile üben grossen Einfluss auf die Verfärbung aus, indem die mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten, olefinfreien Edukte zu wesentlich helleren Sulfonaten führen.
- c) Toluol und Anisol, die als Vergleichssubstanzen unter analogen Bedingungen sulfoniert wurden, um den Einfluss der nicht bekannten Seitenkette auszuschliessen, ergaben in wasserfreiem Medium gefärbte Produkte mit Absorptionsmaxima bei gleicher Wellenlänge wie die technischen Alkylbenzole. Im Gegensatz zu letzteren war aber die Farbaufhellung bei Zugabe von Wasser nahezu vollständig, d. h. die Färbung ist nur durch die Ausbildung des Zwitterions erklärt.

Damit ist erwiesen, dass die bleibende Färbung zur Hauptsache durch die Seitenkette und die darin enthaltenen Doppelbindungen bedingt ist.

7. Für ein Verfahren zur Herstellung von möglichst farblosen Sulfonaten sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

- kurze Reaktionszeit und schnelle Neutralisation
- niedrige Temperatur
- Abwesenheit olefinischer Anteile