

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

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,

sowie

Herrn Dr. A. Guyer Jr.

möchte ich für ihre wertvollen Ratschläge und Unterstützung, welche sie mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilten, meinen besten Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
Theoretischer Teil	10
1. Allgemeines	10
2. Herstellung des Dodecylbenzolsulfonates	11
a) Aufbau der Alkylseitenkette	11
b) Kondensation mit Benzol	12
c) Sulfonierung	12
d) Neutralisation und Reinigung	14
3. Reaktionsmechanismus	15
4. Nebenreaktionen und Färbung	20
a) Sterische Einflüsse	21
b) Nebenreaktionen: Sulfonbildung	21
c) Bildung von Sulfonsäureanhydrid	22
d) Oxydation des Aromaten	22
e) Oxydation der Seitenkette	22
5. Technische Verfahren	24
a) Flüssig-Flüssig-Kontakt	25
b) Flüssig-Gasförmig-Kontakt	27
Experimenteller Teil	29
1. Problemstellung	29
2. Arbeitsprogramm	30
3. Das Ausgangsmaterial	30
4. Farbmessung und Farbbildung	35
5. Analytik	40
a) Titration mit Cetavlon	40
b) p-Toluidinmethode	41
6. Konventionelle Oleumsulfonierung	43

7.	Entwicklung der Gasförmig-Flüssig-Sulfonierung	46
8.	Düsenversuche	51
	a) Herstellung des SO ₃ /Trägergasgemisches	53
	b) Der Reaktor	53
	c) Arbeitsweise	54
9.	Einfluss der Variablen	58
	a) Lösungsmittel	58
	b) Einfluss der Reaktionstemperatur	61
	c) Einfluss des Schwefeltrioxid-Gehaltes der Luft	62
	d) Einfluss der Vorbehandlung der Alkylbenzole	66
10.	Flüssig-Flüssig-Sulfonierung	74
	a) Versuche mit vorgelegtem Alkylbenzol	76
	b) Versuche mit Parallelzugabe	77
	c) Versuche mit beidseitigem Verdünnen	78
	d) Diskussion	79
11.	Zusammenfassung	80

Einleitung

Die Rohstoffknappheit während des ersten Weltkrieges führte unter anderem zur Erzeugung eines Seifenersatzes, der durch Sulfonierung von *i*-Propyl-Naphthalin mit Schwefelsäure und anschließende Neutralisation zum Sulfonat dargestellt wurde. Die Netzmitteleigenschaften waren hervorragend, und was anfänglich nur als Ersatz betrachtet wurde, entwickelte sich im Verlauf der Jahre zu einem Grossprodukt, dessen Abkömmlinge heute einen bedeutenden Platz in der Waschmittelindustrie einnehmen.

Sowohl der aromatische Kern wie auch die Seitenkette dieser Produkte wurden in der Folge variiert. Nach dem zweiten Weltkrieg war es die Erdölindustrie, die für ihre niedermolekularen Olefine aus dem Krackprozess neue Anwendungsbereiche suchte und durch die Tetramerisierung von Propylen, kondensiert mit Benzol, zu einem wirtschaftlich äusserst interessanten Grundstoff gelangte.

Dadurch gewann auch der anschließende Prozess der Sulfonierung an Bedeutung, was durch die Vielzahl der Veröffentlichungen und Patente deutlich gezeigt wird. Die kommerzielle Herstellung eines stabilisierten Schwefeltrioxids, des Sulfans, weckte das Interesse an den Anwendungsmöglichkeiten dieses ballastlosen Sulfonierungsmittels.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag liefern zur Abklärung der Einflüsse verschiedener Arbeitsvariablen auf die bei der Sulfonierung zweier technischer Alkylbenzole mit Schwefeltrioxid auftretende Färbung.

THEORETISCHER TEIL

1. Allgemeines

Der Begriff der Sulfonierung hat wissenschaftlich keine so weiten Grenzen, wie ihm im landläufigen Sinne zukommt, indem die Art der Verknüpfung zwischen dem organischen Teil und der Schwefeltrioxidgruppe unterschieden wird. Die Einführung einer Schwefeltrioxidgruppe in ein organisches Molekül kann einerseits zu einer Sulfonsäure führen, in welcher der Schwefel direkt an den Kohlenstoff gebunden ist, oder anderseits zu einem Schwefelsäuremonoester, bei welchem ein Sauerstoff die Verbindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff herstellt.

Eng mit der Sulfonierung verbunden ist die Sulfochlorierung, welche hauptsächlich für Alkane verwendet wird, sowie die Halosulfonierung, welche mit Halogensulfonsäuren die entsprechenden Gruppen in Aromaten und heterocyclischen Verbindungen einführt.

Analog dem chemischen Aufbau der schon seit langem bekannten Seife, wird ein langkettiger organischer Körper (hydrophober Teil) mit einem wasserlöslichen, hydrophilen Teil kombiniert, wobei sich die Schwefeltrioxidgruppe durch ihren stark polaren Charakter dazu besonders eignet. Für die folgenden Untersuchungen wurden als organische Komponenten zwei grosstechnisch hergestellte Dodecylbenzole verwendet, welche aus Gemischen von je 10 - 16 Isomeren und Homologen bestehen. Die Seitenkette umfasst im Durchschnitt 12 Kohlenstoffatome, deren struktureller Aufbau eine grosse Zahl von Isomeren gestattet. Diese sind jedoch noch nicht so weit aufgeklärt, dass Anzahl und Lage der die Verzweigungen bildenden tertiären und quaternären C-Atome der einzelnen Komponenten mit Sicherheit bekannt wären.

Es wird deshalb in der Folge zuerst der Herstellungsgang des Alkylbenzols besprochen, bevor auf das Kernproblem der Sulfonierung eingegangen wird.

2. Herstellung des Dodecylbenzolfulfonates

Der Aufbau des Dodecylbenzolfulfonates lässt sich in vier Stufen unterteilen. Erst wird die Alkylseitenkette hergestellt und mit dem Aromaten kondensiert. Anschliessend folgt die Sulfonierung in para-Stellung des Kerns und die Neutralisation der freien Säure zum Sulfonat.

a) Aufbau der Alkylseitenkette

Die Hauptmenge der für die anschliessende Alkylierung verwendeten Alkene wird heute durch Tetramerisierung von Propylen aus Krackgasen gewonnen, wobei meist Phosphorsäure als Katalysator angewandt wird. Es wird bei Drucken von 20 - 30 atü und Temperaturen von ca. 250°C gearbeitet. Das Reaktionsprodukt, Polypropylen, hat den grossen Vorteil, dass es gegen Depolymerisationseffekte der in den anschliessenden Prozessen verwendeten Säurekatalysatoren sehr stabil ist. Durch Rektifizierung wird der zwischen 130 und 260°C destillierende Schnitt als Alkylierungsmedium genommen, der sich aus Isononylen, Isododecylen und höheren Olefinen zusammensetzt. Die Tetramerisierung ist hauptsächlich durch Patente der Standard Oil (1) und Shell (2) geschützt.

Die Struktur der in diesem Verfahren erhaltenen Alkene ist heute noch umstritten. Man weiss jedoch mit Sicherheit, dass mehrere verzweigte Stellen in der Kette auftreten, die besonders der Abwasserreinigung grosse Probleme stellen. Durch vorhandene quaternäre Kohlenstoffatome wird die Abbaufähigkeit der Seitenkette des Alkylbenzols blockiert. Deshalb muss die Bakterienmenge mit der Zahl der Verzweigungen steigen, um die gleiche Reinheit des Wassers wie bei Verwendung geradkettiger Alkylbenzole zu erreichen.

Die Dimerisierung von Hexylen und Heptylen führt ebenfalls zu einem weit verbreiteten Alkylierungsmittel. Die Reaktion wird kontinuierlich in 14 Meter hohen Türmen mit 85%iger Schwefelsäure ausgeführt. Auf 1 Volumenteil Olefin benötigt man 1,25 Volumenteile Säure. Die Temperatur wird wegen der starken Wärmetönung (20 Cal/Mol Dimeres) durch Kühlung auf 100 - 120°C gehalten. Die Formel des Endproduktes wird mit 4,6,6-Trimethyl-4-nonen angegeben, was jedoch für die im Sulfonat vorhandene Seitenkette nicht zwingend ist, da sowohl bei der Alkylierung wie bei der Sulfonierung Isomerisierungen auftreten können.

(1) Standard Oil Development Co. A. P. 2 166 981 (1937)

(2) Shell Development Co. A. P. 2 139 394 (1936)

b) Kondensation mit Benzol

Sharrah und Feighner (1) unterschieden bei der Verbindung der Alkylseitenkette mit dem Aromaten drei Katalysatorgruppen. An erster Stelle stehen das meistverwendete Bortrifluorid und die Flussäure, als nächstes wird Aluminiumchlorid genannt und an dritter Stelle Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die genannten Autoren vergleichen die einzelnen Katalysatorgruppen und kommen zum Schluss, dass mit Schwefelsäure die höchste Ausbeute erreicht wird. Sowohl bei Verwendung von Schwefelsäure wie auch von Flussäure entstehen aber geringe Mengen von in para-Stellung disubstituierten Produkten, während beim Friedel-Crafts-Katalysator Spuren von Dodecenympolymerisaten sowie Isomerisierungen auftreten. In vielen Fällen wird der von der Oronite Chemical Co. (2) eingeführte Flussäure-Katalysator verwendet, der zugleich als selektives Lösungsmittel für die Trennung des Alkylbenzols vom Ausgangsmaterial gebraucht werden kann.

Aluminiumchlorid wird bevorzugt bei der Kondensation von Kerylchloriden mit Benzol. Die portionenweise Zugabe des Katalysators erniedrigt dabei die Bildung von unerwünschten hochsiedenden Rückständen aus Isomerisierungen und Umlagerungen.

Die Verwendung von Schwefelsäure bringt den Vorteil mit sich, dass die Abfallsäure die poly-ungesättigten Komponenten aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und dadurch ein reineres Ausgangsmaterial gewonnen wird. Als Alkylierungskatalysator wird eine 85 - 95%ige Säure bei niedriger Temperatur vorgezogen, um eine vorzeitige Kernsulfonierung zu verhindern.

Phosphorsäure auf Kieselgur aufgezogen eignet sich für die Alkylierung von Benzol mit Paraffinen in der Gasphase, wobei es sich um eine Dehydrierungs-Kondensation handelt.

c) Sulfonierung

Die für die vorliegende Arbeit im Mittelpunkt stehende Sulfonierung soll an dieser Stelle nur von der allgemeinen Seite beleuchtet werden, da in einem späteren Kapitel auf den Reaktionsmechanismus und die technischen Lösungen eingegangen wird.

Eines der Hauptprobleme bei der Sulfonierung liegt in der Bildung von gefärbten Nebenprodukten, die eine starke Qualitätsverminderung hervorrufen, falls sie nicht durch den zusätzlichen Arbeitsgang der Bleichung weitgehend beseitigt werden.

(1) Sharrah & Feighner, J./E.C. 46, 248 (1954)

(2) Oronite Chemical Co., A.P. 2 477 382

Als Ursache werden instabile Verbindungen wie leichtoxydierbare oder zu Polymerisation neigende Seitenkettenkomponenten vermutet.

Es ergeben sich drei Wege, um auf die Färbung Einfluss zu nehmen, nämlich vor, während und nach der Reaktion. Durch Destillation oder Behandeln des Ausgangsmaterials mit Schwefelsäure kann eine erste Verbesserung erzielt werden. Während der Reaktion kann durch geschickte Wahl der Arbeitsbedingungen und durch Zusätze, welche die oxydative Wirkung des Schwefeltrioxids vermindern, die Farbbildung stark beeinflusst werden. Die letzte Möglichkeit besteht in der Nachbehandlung des Reaktionsproduktes mit Bleichmitteln wie Hypochlorit, was jedoch nur einen Teil der bleibenden Färbung eliminieren kann.

Bei der eigentlichen Sulfonierung wird nach dem verwendeten Sulfonierungsmittel unterschieden. Je nach den an das Endprodukt gestellten Ansprüchen, verwendet man Schwefelsäure, Oleum oder gasförmiges Schwefeltrioxid.

Beim nachfolgenden Vergleich von Schwefelsäure und gasförmigem Schwefeltrioxid wurde hauptsächlich von verfahrenstechnisch interessierenden Gesichtspunkten ausgegangen:

Faktoren	Schwefelsäure	Schwefeltrioxid
Siedepunkt	330°C	44,8°C
Löslichkeit in halog. KWen	sehr klein	teilweise mischbar
Reaktionsgeschwindigkeit	langsam	augenblicklich
Reaktionswärme	gegen Ende Zufuhr nötig	stark exotherm
Umsatz	unvollständig	vollständig
Abfallsäure	je nach Konz. der Ausgangsre.	keine
Bildung von Nebenprodukten	Spuren	je nach Reaktionsbed.: beträchtlich
erforderliche Anlagen	gross	klein
Viskosität des Reaktionsgem.	klein	je nach Reaktionsbed.: hoch
Anwendungsgeb.	sehr gross	begrenzt

Die Bedeutung der einzelnen Faktoren ist je nach dem Standpunkt des Beobachters sehr verschieden. Den aus der Uebersicht hervorgehenden Vorteilen von Schwefeltrioxid, wie schnelle und vollständige Reaktion, kleinere Anlagen, keine zusätzliche Wärmezufuhr, Wegfallen von kaum mehr zu verwendender Abfallsäure, stehen die Nachteile der hohen abzuführenden Reaktionswärme und der daraus erfolgenden vermehrten Nebenreaktionen sowie die hohe Viskosität gegenüber, was aber durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen, der Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln und einem Kontakt gasförmig-flüssig, der keine örtlichen Ueberhitzungen aufkommen lässt, überwunden werden kann.

Die industrielle Verwendung von Schwefeltrioxid wurde erst ermöglicht durch die grosstechnische Herstellung eines stabilisierten, reinen Produktes, das flüssig in den Handel kommt. Der meistverwendete Stabilisator ist Boroxid, welches in der angewandten Konzentration keinerlei Nachteile für die Sulfonierung zeigt.

Oleum kann als Uebergangsgebiet betrachtet werden, in welchem der Schwefeltrioxidgehalt beliebig bis zum Grenzwert, der durch die ursprüngliche Wassermenge gegeben ist, erhöht werden kann.

Vollständigkeitshalber seien noch die Schwefeltrioxidaddukte erwähnt, bei welchen an die Stelle des Wassers ein Schwefeltrioxid addierender, organischer Körper tritt, der jedoch keine chemische Bindung eingeht, sondern nur einen Komplex bildet und, je nach der Reaktionsfähigkeit der zu sulfonierenden Verbindung, das Schwefeltrioxid wieder frei gibt. Eines der stabilsten Produkte ist der Trimethylamin-Schwefeltrioxid-Komplex, der selbst aus Wasser umkristallisiert werden kann. Die Aether-Komplexe dagegen sind sehr instabil und entsprechend reaktionsfähiger; sie werden schon durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert. Der bekannteste Vertreter der Aethergruppe ist Dioxan, welches zwei Mole Schwefeltrioxid auf ein Mol des Ringes addieren kann.

d) Neutralisation und Reinigung

Die Neutralisation ist eine nicht zu unterschätzende Stufe bei der Herstellung der Alkylbenzolsulfonate. In der Literatur widersprechen sich die Angaben über den Einfluss der Kontaktdauer, der Lagerungstemperatur, von Wasserzusatz u. s. f. gegenüber dem im unneutralisierten Reaktionsgemisch noch im Ueberschuss vorhandenen Sulfoniermittel auf die Farbvertiefung. Der Idealfall wäre durch Dichteunterschiede oder Verwendung eines Lösungsmittels, in welchem sich die gebildete Sulfonsäure nicht löst, letztere der weiteren Einwirkung von Schwefeltrioxid zu entziehen und

zur Neutralisation zu bringen, was die Kontaktzeit auf einen Bruchteil reduzieren würde. Inwiefern dies erreicht werden kann, hängt seinerseits vom verwendeten Sulfoniermittel ab. Wurde mit Oleum oder Schwefelsäure gearbeitet, so muss die Abfallsäure so weit verdünnt werden, dass eine gute Schichtentrennung eintritt. Für bestimmte Reaktionsbedingungen (Temperatur, Säurekonzentration, verwendetes Molverhältnis, usw.) erhält man einen immer gleichbleibenden Wert der Restschwefelsäure, der den Grenzwert der Schwefelsäurekonzentration darstellt, welcher in die entsprechende Verbindung keine Sulfongruppe mehr einführt.

Die Verwendung von gasförmigem Schwefeltrioxid ist in den meisten Fällen mit einem Lösungsmittel verbunden, das zugleich die Aufgabe der Temperaturregelung übernimmt, indem die Reaktionswärme durch verdampfendes Lösungsmittel abgeführt wird. Dadurch ist wohl das Problem der Temperaturkontrolle gelöst. Dafür tritt der zusätzliche Arbeitsgang der Lösungsmittelabtrennung hinzu, der je nach Lösungsmittel erhebliche Schwierigkeiten bereitet, da das entstandene Sulfonat ein ausgezeichnete Emulgator ist und eine Schichttrennung Wasser-Lösungsmittel beinahe verunmöglicht. Mit der erwähnten Abtrennung kann auch eine Reinigung verbunden sein, indem die färbenden Teile im organischen Körper zurückbleiben können.

Je nach dem anschliessenden Verwendungszweck wird die Neutralisation mit Lauge, Aminen oder quaternären Ammoniumbasen u. a. m. vorgenommen, wobei entweder dünnflüssige Lösungen, Pasten oder feste Salze erhalten werden.

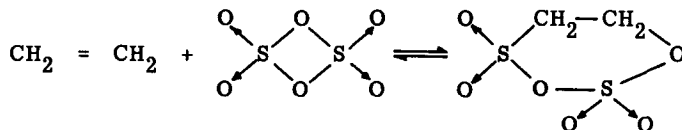
3. Reaktionsmechanismus

Die Vielzahl der grundlegenden theoretischen Veröffentlichungen über die Sulfonierung von Aromaten erweckt den Eindruck, dass der Reaktionsmechanismus ausreichend untersucht wurde. Trotzdem werden heute noch vier verschiedene Ionen und Moleküle für den Mechanismus verantwortlich gemacht. Es sind dies: S_2O_6 als Dimeres von SO_3 , dann SO_3 oder ein Solvatationsprodukt davon, je nach dem Lösungsmittel, sowie $H_3SO_4^+$ und HSO_3^+ , die sich jedoch nur durch ein Wassermolekül unterscheiden.

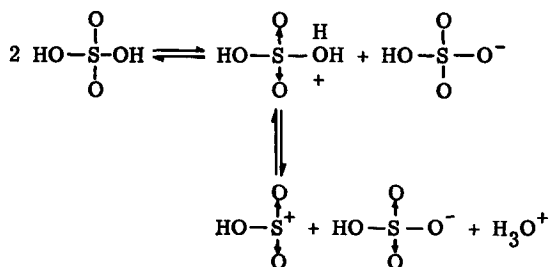
Michael und Weiner (1) schliessen aus der Reaktion von Aethylen mit niedrigprozentigem Oleum, dass die Konzentration an Pyroschwefelsäure für die Bildung der Aethionsäure ($HO_3S-CH_2-CH_2-OSO_2H$) verantwortlich ist. Zwischen SO_3 und dem Dimeren S_2O_6 nehmen sie ein Gleichgewicht an und erläutern anhand

(1) A. Michael & N. Weiner, J. Am. Chem. Soc. 58, 294 (1936)

ihrer Resultate aus dem Kontakt von gasförmigem Schwefeltrioxid mit einem Ueberschuss von Aethylen, dass die Bildung von Karbilsulfat nur über ein S_2O_6 -Molekül möglich ist.



Gillespie und Wasif (1) nehmen für die Sulfonierung einen Jonenmechanismus an, und zwar in Anlehnung an die Nitrierung und Halogenierung, die gleichfalls elektrophile Substitutionen sind. Aus konduktometrischen Messungen an konzentrierter Schwefelsäure und Oleum leiten sie folgende Jonengleichgewichte ab:



Aus obigem Schema geht die Bildung der aktiven Teilchen $H_3SO_4^+$ und HSO_3^+ hervor, mit welchen die Autoren den Jonenreaktionsmechanismus erklären.

Mit der Bildung des Pyridin- SO_3 -Adduktes in konzentrierter Schwefelsäure und dessen Identifizierung durch alkalischen Abbau zu Glutaconaldehyd versucht Baumgarten (2) zu beweisen, dass bereits konzentrierte Schwefelsäure freies SO_3 enthält. Dies erscheint jedoch fraglich, da Pyridin als stärkere Base das Wasser in der Schwefelsäure verdrängen kann.

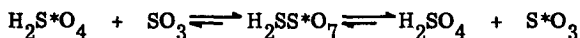
Der analytische Nachweis der einzelnen für den Reaktionsmechanismus entscheidenden Jonen oder Moleküle ist äusserst schwierig und kann bei der hohen Reaktionsgeschwindigkeit nicht verfolgt werden.

(1) R. J. Gillespie & S. Wasif, Soc. 1953, 964
 (2) P. Baumgarten, Chemie, 55, 115 (1942)

Ein entscheidender Schritt zur Aufklärung des Mechanismus wurde durch Christensen (1) vorgenommen, indem er den Weg von markiertem S³⁵ verfolgt. Als Aromaten verwendet er Jodbenzol, das nach seinen Angaben mit 100%iger Schwefelsäure nicht reagiert. Das SO₃ als Sulfoniermittel löst er in Nitromethan. Einem mMol Aromaten gibt er 3,3 % radioaktiv markierte 100%iger Schwefelsäure zu und variiert die anschliessende SO₃-Nitromethanzugabe, um ein sehr verschieden aktives Parajodophenylsulfonsäureanhydrid (pipsan) zu erhalten. Seine interessanten Ergebnisse sind in der Folge aufgeführt:

Vers. Nr.	Zugeg. mMol SO ₃ mMol Arom		%Ausbeute pipsan bezogen auf		spez. Akt. pipsan μC m-equiv	Aktiv. ausbeute Roh- pipsan
	Schritt		SO ₃	C ₆ H ₅ J		
	1	2				
1	1.65	0	40,0	67,9	230 ± 10	38 %
2	0.83	0.83	44,5	75,3	330 ± 15	60 %
3	0.33	1.33	45,0	76,2	360 ± 15	66 %

Er nimmt ein Gleichgewicht zwischen markierter Schwefelsäure und SO₃ an und behauptet, dieses liege stark nach der Mitte und nach rechts verschoben vor:



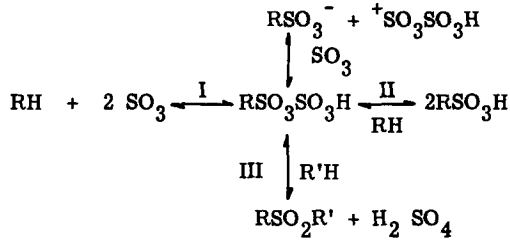
Wenn angenommen wird, dass die Pyroschwefelsäure das aktive Partikel bildet, so können die experimentellen Ergebnisse folgendermassen interpretiert werden: Einerseits findet eine direkte, allerdings verhältnismässig langsame Sulfonierung mit SO₃ statt, wie sie auch ohne Schwefelsäure vor sich gehen kann. Andererseits erfolgt über die Pyroschwefelsäure eine schnellere Sulfonierung, die je nach den Molverhältnissen zwischen SO₃ und Schwefelsäure mehr oder weniger ins Gewicht fällt.

Mit dieser Annahme lässt sich die grössere Aktivität im Endprodukt bei Zugabe der SO₃-Menge in zwei Schritten erklären, denn die Molverhältnisse liegen dann günstiger, so dass die Reaktion über die Pyroschwefelsäure einen grösseren Anteil des Gesamtumsatzes ausmacht, wie die höhere Aktivität zeigt. Dass die Steigerung der Aktivität im dritten Versuch nicht deutlicher zum Ausdruck kommt, lässt sich auf die grosse Zugabe von 1,33 mMol im zweiten Schritt zurückführen, wodurch die markierte Schwefelsäure zu stark verdünnt wird; denn es sind im besten Falle erst 0,33 mMol

(1) N. H. Christensen, Acta Chem. Scand. 15, 1507 (1961)

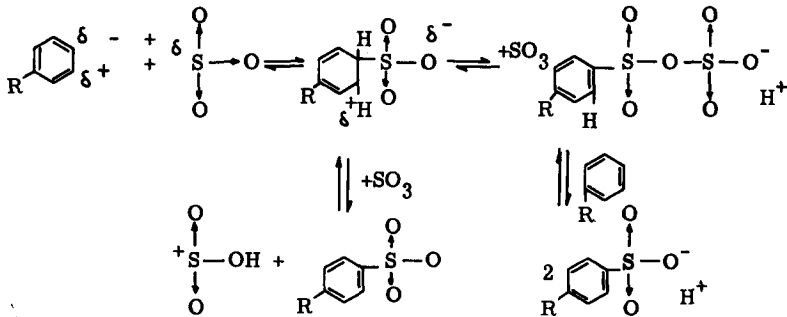
Jodbenzol verbraucht. Leider nicht angeführt ist die Aktivitätsausbeute bei langsamer kontinuierlicher Zugabe der SO_3 -Nitromethanlösung, denn dies müsste zu einem Optimum an Aktivität unter den aufgestellten Mechanismen führen, da die langsame direkte Sulfonierung fast vollständig ausgeschaltet wäre.

Die folgende Formulierung umfasst im Grunde alle angeführten Theorien, indem sowohl SO_3 und HSO_3^+ als auch S_2O_6 in der Pyroschwefelsäure darin vorkommen.



Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, dass ein Teil des Aromaten mit monomerem SO_3 und ein Teil mit der Pyrosulfonsäure reagiert. Reaktion II und III sind theoretisch gleichbedeutend, doch hängt die unerwünschte Sulfonbildung von den sterischen Verhältnissen des Ausgangsmaterials ab, die im Falle des Dodecylbenzols sehr ungünstig sind.

Es wird angenommen, dass Reaktion I, wie alle aromatischen Substitutionen, in zwei Schritten vor sich geht, nämlich dass zuerst der Substituent eine partiell polarisierte C-C-Doppelbindung angreift unter Bildung eines mehr oder weniger stabilen Zwischenproduktes A und anschliessend durch Abspaltung eines Protons das aromatische System wieder hergestellt wird.



Obiger Mechanismus zeigt, dass sich die Zwischenverbindung A durch Protonenabspaltung oder durch Anlagerung eines weiteren SO_3 -Moleküls unter gleichzeitiger Abspaltung des Protons stabilisieren kann. Dadurch gelangt man zur Pyrosulfonsäure, die ihrerseits als sulfonierendes Agens wieder mit einem aromatischen Kern unter Bildung von zwei Sulfonsäuren reagiert.

Welcher Verlauf im einzelnen Falle in vermehrtem Masse auftritt, hängt weitgehend von den herrschenden Konzentrationsbedingungen ab. Leitet man das gasförmige Schwefeltrioxid in eine den Aromaten enthaltende Lösung ein, so wird zu Beginn die Pyrosulfonsäurebildung sehr gering sein, um parallel der Sulfonsäurebildung in vermehrtem Masse aufzutreten. Gibt man aber den Aromaten zu einer SO_3 -Lösung, so wird die Pyrosulfonsäurekonzentration anfänglich am grössten sein und allmählich abnehmen. Ein Mittelweg kann dadurch erreicht werden, dass beide Komponenten kontinuierlich in äquimolarem Verhältnis in einem Lösungsmittel zur Reaktion gebracht werden.

Obwohl der Mechanismus der Sulfonierung im allgemeinen dem der Nitrierung und Halogenierung gleicht, besteht doch ein grundlegender Unterschied, indem sich die Zwischenverbindung A elektrisch neutral verhält und deshalb stabiler ist als die Analoga bei den entsprechenden Substitutionsreaktionen. Folglich ist auch anzunehmen, dass der zweite Schritt der Protonabspaltung bei der Sulfonierung viel langsamer ist und dementsprechend der zeitbestimmende. Diese aussergewöhnliche Stabilität kommt auch darin zum Ausdruck, dass die Sulfonierung reversibel ist.

Cowdrey (1) gibt die Reaktionsgeschwindigkeit in hochprozentiger Schwefelsäure folgendermassen an:

$$v = k_2 \frac{(\text{ArH})}{w^2}$$

wobei mit w die anwesende Wasserkonzentration und mit ArH die Aromatenkonzentration bezeichnet wird. Daraus ist ersichtlich, dass sich mit fortschreitendem Absinken der Schwefelsäurekonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt und sich bei Erreichen des π -Wertes der Gleichgewichtszustand einstellt. Verdünnt man das System durch Wasserzugabe unter den π -Wert, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach links und man gelangt in das Gebiet der Desulfonierung, die folglich an die Anwesenheit von Wasser gebunden ist. In wasserfreiem Medium ist somit bei Verwendung von gasförmigem Schwefeltrioxid nicht mit diesen Gleichgewichten zu rechnen.

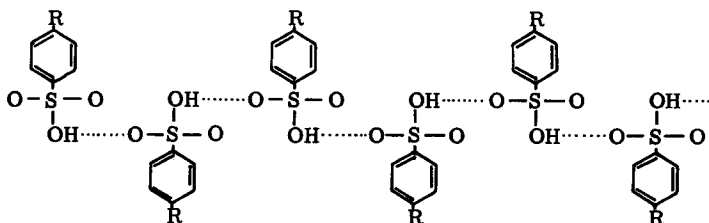
(1) Cowdrey & Davies, J. Chem. Soc. 1949, 1871

4. Nebenreaktionen und Färbung (1)

Bei Verwendung von Schwefeltrioxid treten in vermehrtem Masse Nebenreaktionen auf. Während Schwefelsäure mit niedermolekularen Kohlenwasserstoffen selbst bei erhöhter Temperatur nicht reagiert, erhält man mit Schwefeltrioxid schon bei Zimmertemperatur die entsprechenden Säuren. Um diese unerwünschten Reaktionen zu verhindern, wird das SO_3 gewöhnlich an Dioxan, Pyridin oder Polyäthylenoxid komplex gebunden, um mildere Bedingungen zu schaffen. Damit Dodecylbenzol dennoch mit Schwefeltrioxid direkt sulfoniert werden kann, ohne dass in vermehrtem Masse Färbungen auftreten, stehen unter anderem folgende Wege offen:

1. die "acid heel"-Technik: Dabei werden ca. 10 Vol.-% 96%ige Schwefelsäure dem Ausgangsprodukt zugegeben und mit einem ca. 6%igen SO_3 /Luft-Gemisch sulfoniert, wodurch Pyroschwefelsäure als Zwischenstufe entsteht.
2. direktes Einleiten eines niedrigprozentigen SO_3 /Luft-Gemisches. Man erhält damit ein sehr sulfatarmes Produkt, jedoch sind Durchmischung und Wärmeaustausch schwierig zu bewerkstelligen.
3. die Sulfonierung mit einem flüssigen Gemisch von SO_3 in einem niedrigsiedenden, inerten Lösungsmittel, z. B. SO_2 ; dabei wird die Reaktionswärme durch das verdampfende Lösungsmittel abgeführt.

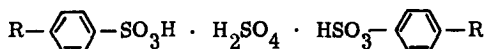
Eines der Hauptprobleme der Methode 2) liegt in der starken Zunahme der Viskosität gegen Ende der vollständigen Sulfonierung. Der Grund dafür ist in der starken Zunahme der vorhandenen, polarisierten Sulfonsäuregruppen zu suchen, die untereinander assoziieren und eine mehr oder weniger polymere Struktur aufweisen:



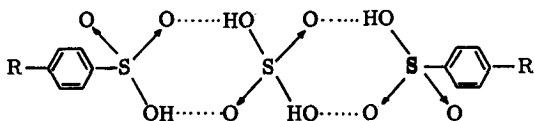
Zugabe von Schwefelsäure scheint eine "Depolymerisierung" hervorzurufen, da die Viskosität sofort sinkt.

Aus einem solchen Sulfonierungsgemisch lässt sich mittels eines leichten Kohlenwasserstoffes z. B. 2-Methyl-Pentan, ein Komplex von folgender Formel extrahieren:

(1) J. E. Woodbridge, J. Am. Oil. Chem. Soc. 35, 528 (1958)

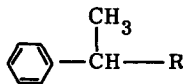
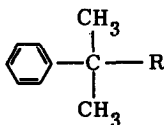


Die Analyse des Extraktes ergibt zwei Mol Sulfonsäure zu einem Mol Schwefelsäure im Komplex. Zudem zeigt das IR-Spektrum, dass die OH-Linie der Schwefelsäure fehlt, was auf folgende Struktur schliessen lässt:



a) Sterische Einflüsse auf die Sulfonierung

Bei der Sulfonierung von Toluol mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man 80 % para- und 20 % ortho-Toluolsulfonsäure. Geht man über zu höheren Monoalkylbenzolen (Aethyl-, Isopropyl-, t-Butylbenzol etc.), so nimmt der Anteil an ortho-Sulfonsäure stark ab. t-Butylbenzol wird nur sehr wenig, wenn überhaupt, in ortho-Stellung sulfoniert. Das handelsübliche Dodecylbenzol ist ein Gemisch des t-Butyl-Typ (60 - 80 %) und des Isopropyl-Typ (20 - 40 %).



Das grosse Ausmass der Alkylgruppe und die Grösse des eintretenden Säureions lassen aus sterischen Gründen eine ortho-Sulfonierung nur in geringem Masse zu. So zeigt das Infrarot-Spektrum von technischem, sulfoniertem Dodecylbenzol 95 und mehr % para-Substitution.

b) Nebenreaktionen: Sulfonbildung

Bei der Sulfonierung von Dodecylbenzol tritt die Sulfonbildung nur in Spuren auf (unter 1 %). Dies ist um so überraschender, als in der Literatur an mehreren Stellen bei der Sulfonierung von Toluol und Xylol von 10 - 20 % Sulfongehalt gesprochen wird. Dabei wurden anscheinend höhere Temperaturen angewendet, als sie in der syntheti-

schen Waschmittelindustrie gebräuchlich sind. So wurde Toluol mit 60%igen Oleum sulfoniert, wobei 8 - 12 % Sulfone gefunden wurden. Durch Verbesserung der Apparatur und genaue Kontrolle der Reaktionstemperatur wurde bei gleichbleibendem Molverhältnis der Reaktionspartner ein Produkt mit nur 1 % Sulfongehalt gefunden.

c) Bildung von Sulfonsäureanhydrid

Diese ungewöhnliche Verbindung wurde erst kürzlich in einem neutralisierten Sulfonierungsgemisch festgestellt, das mit einem SO_3 -Luft-Gemisch sulfoniert worden war (1). Es wird hauptsächlich dort gefunden, wo SO_3 im Ueberschuss verwendet worden ist. Mit Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln kann es aus dem neutralisierten Gemisch extrahiert werden. Wenn es nicht durch Zusatz eines kleinen Prozentsatzes von Wasser vor der Neutralisation zerstört wird, so erhält man einen Abfall des pH-Wertes des neutralisierten Sulfonates, wie er in der Literatur oft erwähnt wird.

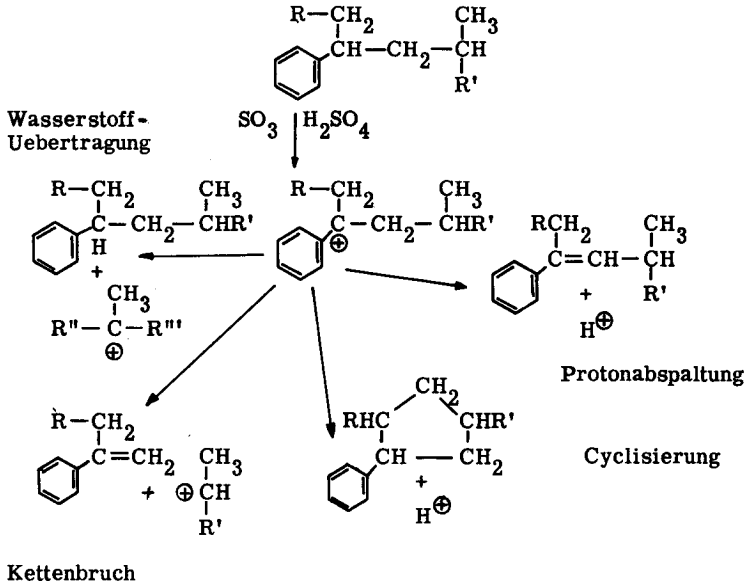
d) Oxydation des Aromaten

Sulfoniert man Benzol, Toluol und Xylol mit Oleum unter gleichen Bedingungen, so erhält man mit steigender Methylgruppenzahl dunklere Produkte. Es wird vermutet, dass der Kern zu quinoidartigen Produkten oxydiert wird, was durch anwesende Alkylseitenketten noch begünstigt wird. Man ist versucht, daraus zu schliessen, dass Dodecylbenzol mit Anteilen von Dialkylbenzol eine Farbvertiefung verursacht, wie der Farbunterschied zwischen Dodecylbenzol und Dodecyltoluol bestätigt.

e) Oxydation der Seitenkette

Es wird angenommen, dass die meisten Oxydationsreaktionen an der Seitenkette vor sich gehen, indem durch Abspaltung eines Protons mit Schwefelsäure am ersten tertiären C-Atom der Seitenkette ein Carboniumion gebildet wird, welches sich auf verschiedenste Weise stabilisieren kann, wie das folgende Schema zeigt. Der genaue Mechanismus ist noch zu ungewiss, da diese Nebenprodukte in sehr untergeordneten Konzentrationen auftreten und in der Folge schwer identifizierbar sind. Trotzdem kann die oxydative Wirkung sowohl der Schwefelsäure wie des Schwefeltrioxids anhand des austretenden Schwefeldioxidgases gemessen werden.

(1) Gilbert & Veldhuis, 127th Am. Chem. Soc. Meeting (1955)



Die entstehenden Produkte sind ihrerseits wieder sulfonierbar, teilweise dunkel gefärbt und äusserst schwierig zu bleichen. Drei Punkte sind dabei speziell hervorzuheben:

1. Das entstehende SO_2 ist ein Mass für die entstandenen Oxydationsprodukte. Das gebildete Wasser verbindet sich mit SO_3 zu Schwefelsäure, welche bei der Neutralisation als anorganisches Salz in Erscheinung tritt. Somit werden dunkel gefärbte Sulfonierungsprodukte auch einen höheren Gehalt an anorganischen Salzen aufweisen.
2. Im stark sauren Medium, wie es das Sulfoniergemisch darstellt, kann angenommen werden, dass eine Desalkylierung zum ursprünglichen Olefin und Benzol stattfindet, wobei die Möglichkeit besteht, dass beide Teile sulfoniert werden. Allerdings konnte bis jetzt keine Benzolsulfonsäure im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.
3. Erwiesenermassen tritt auch Pyrosulfonsäure auf, welche bei der Neutralisation hydrolysiert und als Sulfat im Endprodukt erscheint.

Schliesslich sei noch das Ausgangsmaterial erwähnt, welches je nach der Herstellungsart Färbung verursachende Nebenprodukte enthalten kann.

Bei der Alkylierung geht ein Teil des Katalysators mit dem Alkylbenzol zur anschliessenden Destillation. Da diese Beimengungen den gleichen Siedebereich haben, werden sie durch Rektifizierung nicht abgetrennt, sondern ergeben mit 96%iger Schwefelsäure eine starke Färbung.

Ein weiteres Nebenprodukt entsteht bei zu langer Kontaktzeit oder zu grossem Katalysatorüberschuss während der Alkylierung. Dabei entsteht aus dem Dodecylbenzol ein Cycloalkylbenzol, welches für eine langsam zunehmende Färbung während der Sulfonierung verantwortlich gemacht wird.

5. Technische Verfahren

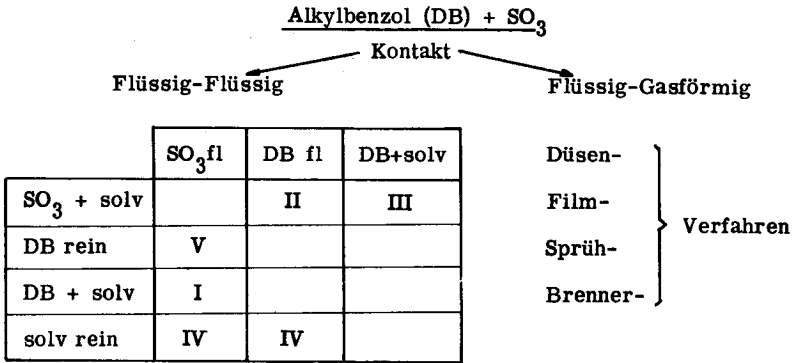
Bei der Ausarbeitung eines neuen Verfahrens werden die labormässigen Erfahrungen und Resultate wohl ausgenützt und beachtet, aber es kommen neue Gesichtspunkte hinzu, wie Wirtschaftlichkeit, Materialfragen, Raumkosten, Nebenprodukte usw., die in richtigem Verhältnis zueinander in Beziehung gesetzt werden müssen, um ein möglichst konkurrenzfähiges Produkt zu erhalten.

Es ist die Aufgabe und der Ansporn jedes wirtschaftlich ausgerichteten Forschers, alle diese Gesichtspunkte mit den im einzelnen Falle gegebenen Randbedingungen so in Einklang zu bringen, dass daraus ein Höchstmass an Qualität zu möglichst niedrigen Kosten resultiert.

Unter diesen Gesichtspunkten sind auch die folgenden Verfahren über gasförmige und flüssige Sulfonierungen zu werten, indem technische Ideen unter Verwendung sehr einfacher Apparaturen, die den gestellten Bedingungen gerade noch entsprechen, zu weitverbreiteten Verfahren geführt haben.

Im vorliegenden Falle der Sulfonierung von Alkylbenzolen mit Schwefeltrioxid bedeutet dies, eine Reaktion mit grosser Wärmetönung, bei der eine Flüssigkeit und ein Gas oder zwei Flüssigkeiten in Kontakt gebracht werden, so unter Kontrolle zu bringen, dass keine örtlichen Ueberhitzungen auftreten können, die zu Oxydationen und damit verbundenen irreversiblen, gefärbten, qualitätsvermindernden Nebenprodukten führen. Andererseits muss die Säurekonzentration hoch genug sein, um ein Optimum an sulfoniertem Endprodukt zu erhalten.

Die folgende Tabelle zeigt die theoretischen Möglichkeiten, von welchen aber nur ein Teil unter Berücksichtigung der Reaktion und der Randbedingungen praktisch durchführbar ist:



Beiden Kontakten gemeinsam liegt das Problem zugrunde, ein Lösungsmittel zu finden, das unter den Reaktionsbedingungen nicht mit dem Schwefeltrioxid reagiert und mindestens eines der beiden Edukte gut löst. Ist zusätzlich die gebildete Sulfonsäure nur in geringem Masse darin löslich, so eignet es sich speziell für eine kontinuierliche Arbeitsweise, indem sich das Endprodukt nach der Sättigung ausscheidet und abgezogen werden kann, während die Edukte auf der entgegengesetzten Seite des Reaktors zugegeben werden können.

a) Flüssig-Flüssig-Kontakt

Die oben angeführten Kombinationen unterscheiden sich durch die Konzentrationsänderungen der einzelnen Reaktionspartner mit der Zeit und durch die relativen und absoluten Konzentrationsdifferenzen, die einen entscheidenden Einfluss auf die Nebenreaktionen und damit auf die Färbung haben.

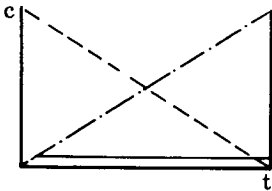


Fig. A Fälle I, II, III, V
 - - - - c Alkylbenzol
 ——— c Sulf. -mittel

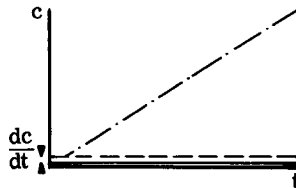


Fig. B Fall IV
 - · - · - c Produkt

Die Zugabe von Lösungsmitteln ändert an den obigen graphischen Darstellungen nur den Massstab und hat, da es sich nur um Verhältnisse handelt, keinen Einfluss.

Figur A veranschaulicht die Versuchsanordnungen I, II, III, IV, V mit vorgelegtem Alkylbenzol und kontinuierlicher Zugabe des Sulfoniermittels, das sofort reagiert und deshalb nie in grösserer Konzentration auftritt.

Figur B veranschaulicht den Fall IV, wo von reinem Lösungsmittel ausgegangen wird, in welches langsam kontinuierlich äquimolare Mengen Alkylbenzol und Sulfoniermittel eingeleitet werden. Beides wird nun sofort verbraucht, und bei guter Messtechnik kann somit in einem relativ kleinen Lösungsmittelvolumen eine nahezu unendliche Verdünnung der Edukte erzielt werden.

Bei stark exothermen Reaktionen, zu welchen auch die Sulfonierung mit Schwefeltrioxid zu rechnen ist, fällt dem Lösungsmittel nicht nur die Rolle eines Verdünners, sondern auch eines Temperaturreglers zu, indem die Reaktionswärme durch die Verdampfungswärme des Lösungsmittels abgeführt wird. Durch Konstanthalten des Druckes kann so eine gewünschte Temperatur im Reaktor aufrechterhalten werden. Diese elegante Lösung wird auch bei Verwendung von Oleum angewandt.

Mammen (1) nimmt als Temperaturregler Butan, welches gasförmig durch flüssiges Schwefeltrioxid perlt, anschliessend komprimiert und gekühlt einem Druckkessel mit Alkylbenzol zugeführt wird. Das verdampfende, aufsteigende Butan sorgt für eine gute Durchmischung und mit dem Ueberdruckventil, durch welches das Gas abgelassen wird, kann die gewünschte Temperatur reguliert werden. Das Endprodukt läuft über einen leicht erhitzten Rieselturm zur Neutralisation, während das Lösungsmittel erneut mit SO_3 beladen dem Reaktor zugeführt wird.

An Stelle des Butans kann jedes inerte, niedrigsiedende Lösungsmittel verwendet werden; z. B. wird sehr oft Schwefeldioxid genommen.

Einen Uebergang zu den Flüssig-Gasförmig-Kontakten bilden die Sprühverfahren, bei welchen wohl beide Ausgangskomponenten flüssig vorliegen, aber während des Kontaktes feinst verteilt werden.

Fincke (2) nützt den Kühleffekt eines sich entspannenden Gases in einer Mischdüse aus. Er vollzieht den Kontakt, indem er das SO_3 mit SO_2 verdünnt und die beiden Edukte unter Druck aus zwei konzentrischen Düsen austreten lässt. Das SO_2 wird am Kopf des Reaktors abgezogen und wieder mit SO_3 gemischt, während das lösungsmittelfreie Endprodukt zur Neutralisation weitergeht. Dieses Verfahren ist durch seine ausgesprochene Einfachheit und niedrigen Apparaturkosten ausgezeichnet.

(1) Mammen & Hervert, A. P. 2 616 936 (1949)

(2) J.K. Fincke, A. P. 2 572 605 (1948)

Nach dem gleichen Prinzip baut **Hervert (1)** sein Verfahren auf mit dem Unterschied, dass er ein noch billigeres Kühlmittel, nämlich Luft, nimmt. Er bringt die Düse mit den Zuleitungen Alkylbenzol und flüssiges Schwefeltrioxid in einen engen Windkanal, durch welchen ein Luftstrom mit hoher Geschwindigkeit strömt. Dieser nimmt das Reaktionsprodukt fein verteilt mit sich in einen Abscheidungstank, wo der Luftstrahl an einem gekühlten, rotierenden Zylinder gebrochen wird. Das Endprodukt fließt der Wand entlang nach unten, während die Luft durch ein zentrales Rohr mit grossem Durchmesser zur Erreichung einer kleinen Luftgeschwindigkeit abgezogen wird.

Der Kontakt von zwei getrennten gegeneinander gerichteten Düsen wurde von **Partisch (2)** patentiert. Auch dort wird die Kühlung durch einen aufsteigenden Luftstrom vorgenommen. Er kombiniert im weiteren das Film- und Sprühverfahren (3), indem er den Aromaten als dünnen Film die gekühlte Innenwand herunterfließen lässt und mit einer Düse das Sulfoniermittel aufträgt, wobei wieder ein aufsteigender Luftstrom für Kühlung sorgt.

Um eine bessere Durchmischung des immer höher viskos werdenden Films zu erreichen, verwendet **Bloch (4)** ein rotierendes Sprühsystem, in welchem er hinter jede Düse einen Schaber schaltet, der den Film von der Wand löst. Unterhalb der vom Schaber nicht erreichten Wandzone bildet sich der Film erneut und wird in einem nächsten Schritt wieder besprüht und abgelöst. Dadurch erreicht man eine Aufteilung in einzelne Schritte, die in weiten Grenzen variiert werden kann.

Wie bereits erwähnt, nehmen die letztgenannten Verfahren eine Mittelstellung zwischen den beiden Kontaktmöglichkeiten ein. Sie werden im weiteren nicht mehr erwähnt, obwohl auch mit gasförmigem Sulfonierungsmittel gefahren werden kann.

b) Flüssig-Gasförmig-Kontakte

Das einfachste Prinzip haben **Gerhart & Popovac (5)** angewandt, die einen Düsenkranz in den untern Teil eines gekühlten Rührkessels einbringen und auf diese Weise das SO_3 -/Inertgas-Gemisch in die stark bewegte Reaktionsmasse einführen. Die Verteilung ist sehr gut und der Verbrauch des SO_3 vollständig. Zusätzlich erzielen sie eine verlängerte Kontaktzeit, indem sie das Reaktionsprodukt unten abziehen, durch einen Wärmeaustauscher schicken und es oben dem Reaktor wieder

(1) G. L. Hervert, A. P. 2 697 031 (1951)

(2) Partisch, Frazer & Frazer, Brit. Pat. 553 212

(3) Partisch, Frazer & Frazer, Brit. Pat. 553 589

(4) Bloch & Mammen, A. P. 2 691 040 (1951)

(5) Gerhart & Popovac, J. Am. Oil Chem. Soc. 31, 200 (1954)

zuföhren. Sie erreichen damit in gewissem Sinne ein Gegenstromprinzip, das je nach den Apparaturdimensionen und der Umwälzgeschwindigkeit eine erhebliche Kontaktzeitverlängerung mit sich bringt und zudem die frisch reagierten Teile auf dem kürzesten Weg der Kühlung zuföhrt.

Luntz & Popovac (1) erreichen im Grunde genommen den gleichen Effekt wie Bloch, indem sie das Alkylbenzol in ein horizontal gelagertes Drehrohr geben, das SO_3 auf verschiedene Zonen verteilt aus einem zentralen Rohr zuföhren und auch mit dazwischengeschalteten Schabern die Durchmischung und zugleich den Stofftransport bewerkstelligen.

Die Allied Chemical & Dye Corp. baute eine technische Versuchsanlage nach dem Wasserstrahlpumpenprinzip auf und stellte die Wärmeabfuhr an erste Stelle. Das gasförmige Schwefeltrioxid wird in einem der Umwälzpumpe vorgelegerten Mischrohr zugegeben. In der Pumpe erfolgt die Reaktion und Durchmischung, um anschliessend das Reaktionsprodukt mit hoher Geschwindigkeit durch ein Kühlsystem in ein Reservoir zu befördern. Die hohe Durchflussgeschwindigkeit wurde gewählt, um die Wirksamkeit des Wärmeaustauschers zu steigern.

(1) Luntz & Popovac, A. P. 2 768 (1953)

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Problemstellung

Die Sulfonierung von Dodecylbenzol hat sich nach dem zweiten Weltkrieg zu einem grosstechnischen Prozess entwickelt und erreichte bereits 1959 in der freien Welt eine Produktion von ca. 150'000 Jahrestonnen (1) als Grundstoff für synthetische Waschmittel. Die Verfahren sind je nach den verwendeten Sulfoniermitteln sehr verschieden und in gleichem Masse streuen auch die Resultate in bezug auf Farbe, Sulfonierungsgrad und Elektrolytgehalt, welche sämtliche für die Qualität mitbestimmend sind.

Je nach dem späteren Verwendungszweck für pulverförmige, pastenartige oder flüssige Waschmittel werden die drei Charakteristika nicht gleich bewertet. Immer wird jedoch angestrebt, eine möglichst helle Farbe zu erzielen, um den herkömmlichen Ansichten der Verbraucher über Reinheit, die verbunden sind mit Klarheit, Weissegrad und Durchsichtigkeit, nachzukommen. Deshalb wird das Fertigprodukt sehr oft in einem weiteren Arbeitsprozess gebleicht, z. B. mit Hypochlorit. Dies erfordert jedoch erneut nicht nur Chemikalien und Arbeitszeit, sondern je nach dem Verfahren kostspielige, zusätzliche Apparaturen und hat zudem den Nachteil, den Elektrolytgehalt in den meisten Fällen zu erhöhen.

Es galt nun, in labormässigem Massstab zu untersuchen, welche Faktoren in welchem Masse vor, während und nach der Sulfonierung diese Farbbildung beeinflussen und was für Mittel zur Verfügung stehen, diese auf ein Mindestmass zu reduzieren. Dabei war man sich voll bewusst, dass einerseits die Randbedingungen wie Anfahren, Konstanthalten von Temperaturen, Konzentrationen, Gasströmen u. a. m. bei labormässigen Versuchen in viel grösserem Masse ins Gewicht fallen als in grosstechnischen Anlagen.

(1) E. Jaag, *Chimia*, 15, 450 (1961)

2. Arbeitsprogramm

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Gebiete:

1. Untersuchung des Ausgangsmaterials auf seine chemische Zusammensetzung und Homogenität.
2. Untersuchung des Reaktionsablaufes und der Farbbildung.
3. Sulfonierung von Dodecylbenzol mit Oleum als Vergleichsbasis für technische Verfahren.
4. Untersuchung des Einflusses verschiedener Variablen, wie Temperatur, SO_3 -Konzentration, Lösungsmittel und Vorbehandlung auf die Farbbildung in einem Flüssig-Gasförmig-Kontakt (Düsenversuche).
5. Untersuchung des Einflusses verschiedener Variablen auf die Farbe des Endproduktes in einem Flüssig-Flüssig-Kontakt.

3. Das Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial standen für die Untersuchungen zwei Alkylbenzole verschiedener Herstellungsweise zur Verfügung. Die Seitenkette des Dodecylbenzols JN (DB_{JN}) hat geradkettigeren Charakter als diejenige des Tetrapropylen-Typs (DB_{TP}).

In erster Linie interessierte die chemische Zusammensetzung des Rohmaterials. Aus der Literatur ist ersichtlich, dass die Destillation durch die Temperaturen bei 5, 50 und 95 % der Destillatmenge festgelegt wird. Das Intervall zwischen 5 und 95 % beträgt ca. 50°C ; somit umfasst das Destillat eine Reihe von Isomeren und Homologen, die mit einer durchschnittlichen Seitenkettenlänge von 12 C-Atomen angegeben wird.

Man versuchte, eine Auftrennung im Gaschromatographen zu erreichen, was einer um ein Vielfaches verfeinerten Destillation gleichkommt. Da der Siedebereich zwischen $280 - 330^\circ\text{C}$ liegt, musste mit einer Hochtemperaturzelle gemessen werden. Mit einer 5 m Emulphor-o-Säule wurde bei 195°C wenigstens eine zahlenmässige und teilweise abschätzbare Auflösung erreicht.

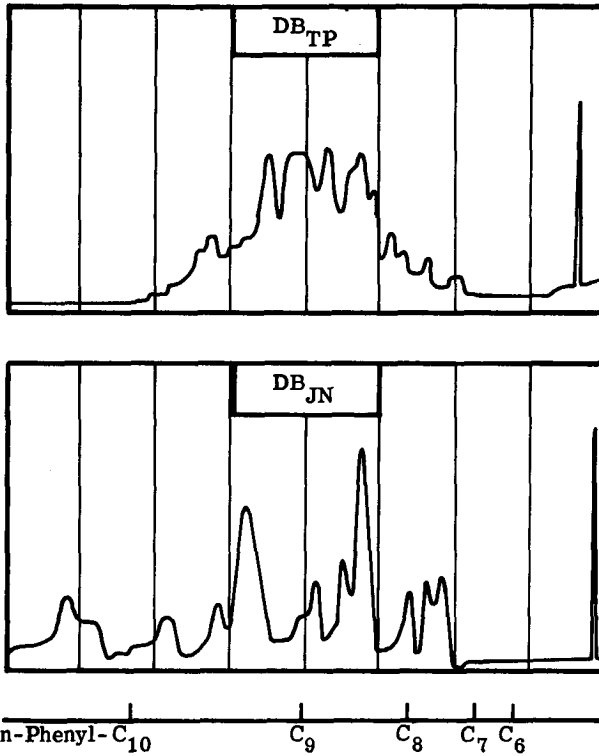


Fig. 1 Gaschromatogramme der technischen Alkylbenzole (oder Ausgangsprodukte)

Die sonst übliche Identifizierung mit Testsubstanzen versagte vollständig, weil definierte, verzweigte Alkylbenzole sehr schwierig zu synthetisieren und analytisch nachzuweisen sind.

Da jedoch theoretisch für beide Fälle eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht dass das n-Dodecylbenzol im technischen Produkt enthalten ist und diese Testsubstanzen eine Lokalisierung der übrigen ermöglicht sowie Schlüsse über deren Konstitution zulässt, wurde dieses synthetisiert.

Es stehen dafür zwei Wege offen:

1. Ausgehend von der Säure (1) wird mit Thionylchlorid das Säurechlorid hergestellt. (Es wäre natürlich auch der Weg über das Alkylchlorid möglich, doch

birgt dieses - zugegeben raschere - Verfahren den grossen Nachteil in sich, nicht nur endständig chlorierte Alkane zu bilden, deren Auftrennung sehr schwierig ist).

Mit Aluminiumchlorid wird das Säurechlorid mit dem Benzolkern kondensiert (Friedel-Crafts), was zum n-Alkylphenylketon führt.

Aus diesem Keton wird durch Reduktion mit Hydrazinhydrat und Natronlauge (Huang-Minlon) das n-Dodecylbenzol gewonnen.

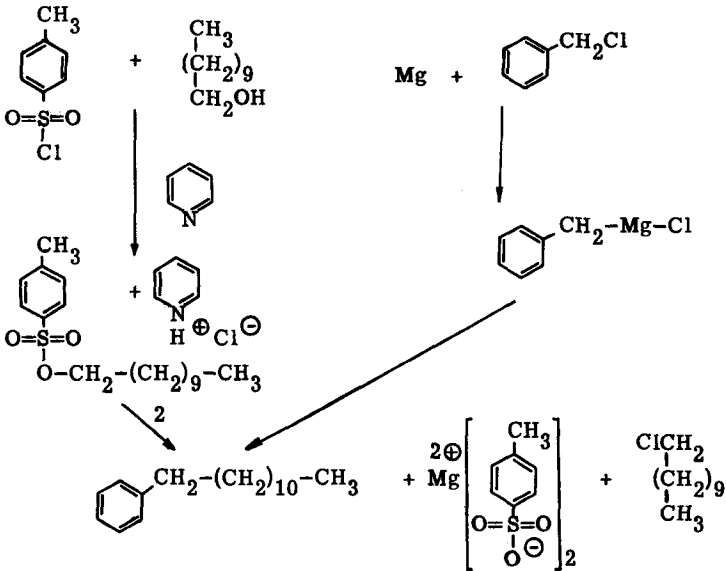
2. Aus Benzylchlorid wird Benzylmagnesiumchlorid hergestellt (Grignard-Methode).

n-Undecylalkohol und p-Toluolsulfochlorid liefern den p-Toluolsulfonsäure-n-undecylester.

Mit Benzylmagnesiumchlorid und dem p-Toluolsulfonsäure-n-undecylester wird schliesslich das n-Dodecylbenzol dargestellt.

Die beiden Methoden scheinen zwar zum gleichen Endziel zu führen, wobei aber bekannt ist, dass eine Friedel-Crafts-Reaktion zu Isomerisierungen führt, was im vorliegenden Fall unter allen Umständen vermieden werden musste. Es wurde demzufolge der zweite Weg gewählt.

Reaktionsschema:



Ausführung:

Die Veresterung wurde in einem Dreihalskolben in Pyridin mit 0,5 Mol n-Undecylalkohol und 0,55 Mol p-Toluolsulfochlorid ausgeführt, wobei letzteres portionenweise in die auf 10°C gekühlte Lösung gegeben wurde. Nach dreistündigem Rühren wurde das Reaktionsprodukt auf stark salzsaures Eis gegossen, wobei sich der Ester auskristallisierte und abfiltriert werden konnte. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Methylalkohol umkristallisiert.

Zur Herstellung der Grignard-Verbindung wurden 0,25 Mol gereinigte Magnesiumspäne in 25 ml wasserfreiem Aether vorgelegt und aus dem Tropftrichter langsam 0,25 Mol Benzylchlorid zugegeben. Zur Einleitung der Reaktion wurde ein kleiner Jodkristall zugegeben. Die Zugabe von Benzylchlorid richtete sich in der Folge nach der aus dem Rückflusskühler kondensierten Aethermenge.

Für die Kondensation wurde das Benzylmagnesiumchlorid im Kolben vorgelegt und der p-Toluolsulfonsäure-n-undecylester in wasserfreiem Aether so zugegeben, dass der Aether am Sieden erhalten werden konnte und Reaktionswärme durch den Rückflusskühler abgeführt wurde. Langsam entstand eine helle hochviskose Masse, die nach vollendeter Reaktion zur Hydrolyse auf salzsaures Eis gegossen wurde. Der Aether mit dem Alkylbenzol wurde abgetrennt, getrocknet, filtriert und auf dem Wasserbad abdestilliert. Das Endprodukt konnte, nachdem es mit Natrium am Rückfluss erhitzt worden war, durch Destillation gereinigt werden.

Das Destillat wurde bei einem Vakuum von 0,5 - 1 mm Hg in Fraktionen unter 100°C, bis 135°C und über 135°C aufgeteilt. Die Charakterisierung durch den Schmelzpunkt und den Brechungsindex ergab folgendes Bild:

Fraktion	I	II	III	Lit.
Kp °C	99 _{0,5}	135 ₁	147 ₁	185 ₁₂
Fp °C	+4	+3	-3,5	-3
n _D ²¹	1,493	1,487	1,483	1,479 ³⁰

Aus diesen Daten konnte geschlossen werden, dass in der letzten Fraktion der grösste Anteil an n-Dodecylbenzol zu finden ist.

C-Methylendgruppen - Bestimmung

Um sich über die Anwesenheit von nur einer endständigen Methylgruppe an der Seitenkette zu vergewissern, wurde nach Pregl (1) eine Mikrooxydation mit Chrom-

(1) F. Pregl, Quantitative org. Mikroanalyse, 248 (1947)

säure und Schwefelsäure durchgeführt.

176 mg Alkylbenzol wurden in ein Kölbchen eingewogen. Man gab 15 ml eines Oxydationsgemisches bei, das man aus 20 ml 5 n-Chromsäure und 5 ml Schwefelsäure ($d=1,84$) unter Kühlen hergestellt hatte. Während 90 Minuten erhitzte man das Gemisch am Rückfluss. Nachdem das Oxydationsgemisch erkaltet war, tropfte man 3 ml Wasser zu und begann vorsichtig, die Essigsäure abzudestillieren. Sobald etwa 3 ml überdestilliert hatten, konnte wieder Wasser zugegeben und von neuem destilliert werden. Dieses Prozedere wiederholte sich fünfmal, wobei jedesmal - nach kurzem Aufkochen des Essigsäure-Gemisches - sofort mit Natronlauge titriert wurde. (Das Aufkochen war nötig, um vorhandenes Schwefeldioxid zu vertreiben.)

Der Gesamtverbrauch an Natronlauge belief sich auf 0,605 mMol, was 84,5 % des theoretischen Wertes ausmacht (176 mg n-Dodecylbenzol entsprechen 0,715 mMol Natronlauge). Trotz dieses Fehlers kann mit grosser Sicherheit gesagt werden, dass nur eine Methylgruppe am Molekül vorhanden ist, also der Beweis, dass die Seitenkette unverzweigt ist.

Diese Testsubstanz wurde nun im Gaschromatographen mit dem technischen Produkt verglichen:

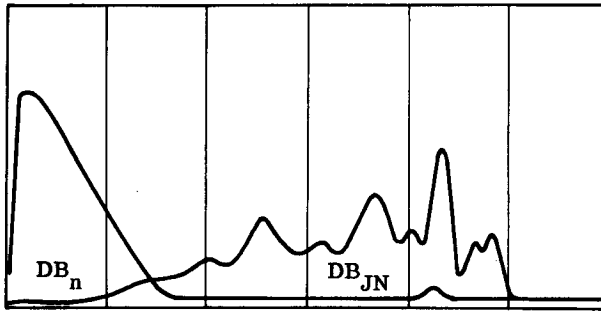


Fig. 2 Gaschromatogramm von technischem DB_{JN} und synthetisiertem n-Dodecylbenzol

Das Gaschromatogramm zeigt denn auch deutlich, dass weder im DB_{JN} noch im DB_{TP} geradkettiges Dodecylbenzol enthalten ist. Die Erhöhung der Retentionszeit von 480 auf 1240 Sekunden unter gleichen Bedingungen zeigt, wie stark einerseits die Siedepunktserhöhung ist und wie andererseits die kugelige Form des verzweig-

ten Alkylbenzols an der stationären Phase weniger adsorbiert wird und deshalb schneller fortschreitet.

Die Lagen der übrigen n-Alkylbenzole von $C_6 - C_{10}$ wurden vergleichsweise in Fig. 1 unten angegeben und zeigen, dass das Vorhandensein von n-Nonylbenzol im Polypropylenprodukt sehr wohl möglich ist.

Aus den graphischen Darstellungen kann nur quantitativ auf die Anzahl der einzelnen Komponenten geschlossen werden, und dies nur mit dem Vorbehalt, dass in einem Peak auch mehrere Isomere enthalten sein können. Es handelt sich also um Gemische mit 12 - 16 Isomeren und Homologen, wobei aber keine der Komponenten in dominierender Weise auftritt.

Eine weitere, sehr elegante Lösung für die Aufklärung solcher Gemische wäre die präparative Gaschromatographie, welche es erlaubt, die einzelnen Fraktionen automatisch getrennt wieder aufzufangen, sofern eine Säule mit genügender Trennwirkung gefunden werden kann. Leider fehlt aber die anschließende analytische Identifizierung der einzelnen Fraktionen, da die Auswertungen mit dem Massenspektrographen, der als einziger Aufschluss über die tertiären und quaternären C-Atome geben kann, nicht bekannt sind. Eine viel gröbere Unterteilung in nur fünf Fraktionen wird in einem späteren Kapitel besprochen, wobei nur das Verhalten bei der Sulfonierung untersucht wurde.

4. Farbmessung und Farbbildung

Durch die Problemstellung bedingt, galt es als erstes, eine objektiv urteilende Farbmessskala aus den zur Verfügung stehenden Messgeräten zu finden. Zu diesem Zweck wurde ein Versuch mit Oleum im Kolben ausgeführt und die Transmission der freien Säure in einem Lumetron (Photovolt) bei 6 verschiedenen Wellenlängen zwischen 650 und 420 m μ gemessen. Es wurden kontinuierlich sinkende Werte mit abnehmender Wellenlänge festgestellt. Eine weitere Messung des neutralisierten Produktes ergab eine relativ gleichmässige Aufhellung bei allen 6 Filtern, jedoch trat die im übrigen erwünschte Eigenschaft des Sulfonates als hochaktiver Emulgator in Erscheinung und bewirkte eine Trübung, die im Lumetron miterfasst wird. Dadurch kam man zum Schluss, dass die bei 420 m μ gemessenen Transmissionen der freien Sulfonsäuren in wasserfreiem Medium ein besseres Charakteristikum der Färbung darstellen, da die zusätzliche Fehlerquelle durch Trübungserscheinungen vermieden werden kann.

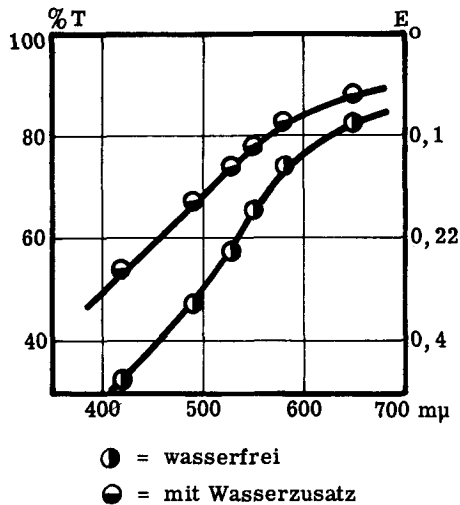


Fig. 3 Spektrum anhand von 6 Bandenfiltern

Im Verlauf der Untersuchung traten unter bestimmten Bedingungen sehr starke Färbungen auf, die jedoch im Photometer (Lumetron) gemessen relativ gute Werte aufwiesen. Es drängte sich daher eine Ueberprüfung der festgelegten Farbskala bei 420 mμ auf, und zwar durch Aufnahme eines Spektrums über das ganze sichtbare Gebiet. Es interessierte dies auch im Hinblick auf den Verlauf der Farbbildung während der Sulfonierung. Das Resultat ist aus dem folgenden Diagramm, in welchem die % Transmissionen gegenüber der Wellenlänge für Produkte verschiedener Sulfonierungszeit aufgetragen ist, ersichtlich:

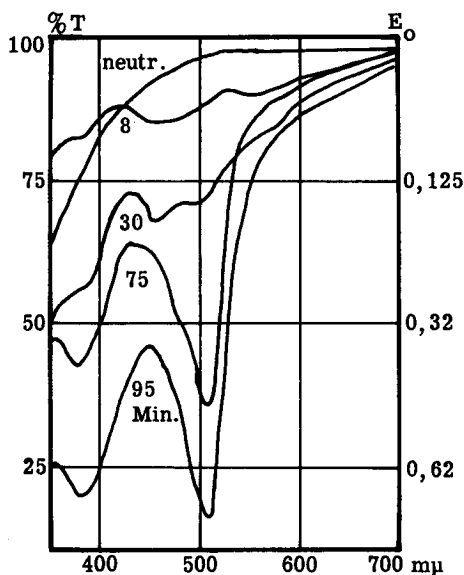


Fig. 4 Entstehung der Färbung während der Sulfonierung

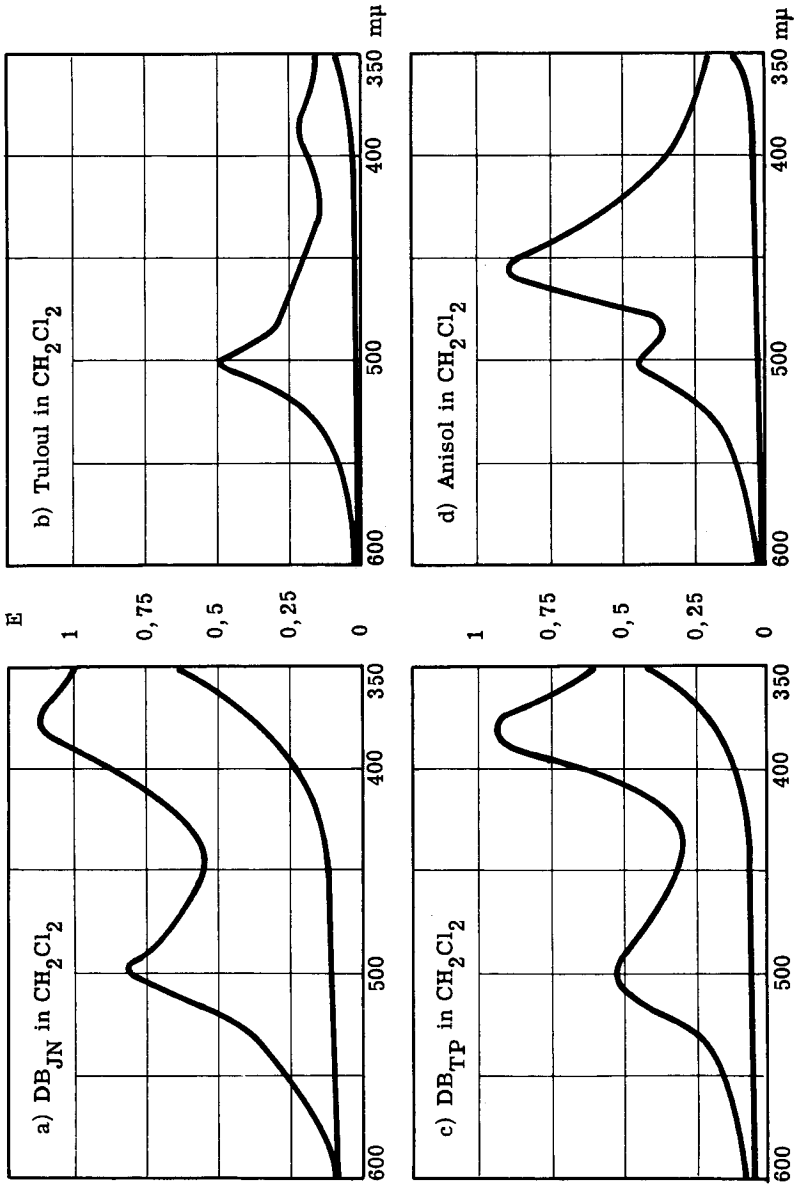
Mit den 6 zuerst verwendeten Bandenfiltern war das bei 504 $m\mu$ liegende Transmissionsminimum nicht zu erfassen, während die Kurve des mit Wasser versetzten Produktes dem gefundenen Spektrum entsprach.

Die Minutenangaben in Fig. 4 beziehen sich auf die Sulfonierungsdauer der einzelnen Proben, in welchen sowohl eine zeitliche wie sulfonierungsgradmässige Aussage enthalten ist, da sich die kontinuierliche Schwefeltrioxidzugabe über 95 Minuten erstreckt.

Es kann deshalb nur die Tatsache festgestellt werden, dass eine konzentrationsmässige Zunahme der bei 504 $m\mu$ ein Minimum abgebenden Komponente mit zunehmender Sulfonierungsdauer stattfindet; die Ursache jedoch, ob die Farbvertiefung rein zeit- oder sulfonierungsgradabhängig ist, bleibt offen.

Die frappante Aenderung der Proben durch Zusatz von Wasser führte zur Frage nach der Natur dieser verschwindenden Rotfärbung. Wie im theoretischen Teil erwähnt, vermutet man die Ursache der Färbung in Kernoxydationen, Seitenkettenreaktionen oder mitdestillierten Katalysatorverbindungen.

Als erstes wurde die undefinierte Seitenkette eliminiert, indem an Stelle des Alkylbenzols Toluol sulfoniert wurde mit dem Resultat, dass eine ebenso starke Rotfärbung bei der gleichen Wellenlänge auftrat (siehe Fig. 5b).

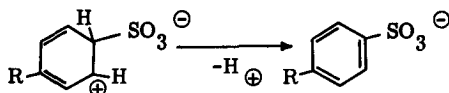


Figur 5 Spektren verschiedener Alkylbenzole und Anisol in Methylenchlorid

Den beiden Alkylbenzolen Toluol und Dodecylbenzol ist einzig der Benzolkern gemeinsam, sowie die para-dirigierende Wirkung der Seitenkette. Der Phenyl-Methyläther (Anisol) hat durch seine Sauerstoffbrücke eine noch ausgeprägtere para-dirigierende Wirkung. Deshalb wurde auch das Farbverhalten dieser Verbindung bei der Sulfonierung in wasserfreiem Medium mit Schwefeltrioxid untersucht (Fig. 5d).

Das allen gemeinsame Resultat eines Maximums bei 500 m μ und dessen Verschwinden in allen vier Fällen bei Zugabe eines Protonenacceptors, wie Pyridin, Alkohol oder Wasser, veranlasste, die Erklärung in einer allen gemeinsamen Komponente zu suchen.

Im Reaktionsmechanismus tritt eine Zwischenstufe A auf, die sich durch ihre Struktur als Zwitterion nach aussen neutral verhält und in einem Medium ohne Protonenacceptoren keine Möglichkeit hat, das Proton abzugeben und dadurch die aromatische Struktur wieder zu erlangen.



Für den Nachweis dieses Zwitterions, das sich gegenüber der stabilisierten Form um ein Proton unterscheidet, ist das Kerninduktionsspektrum geradezu prädestiniert, ist doch die Umgebung des umstrittenen Protons durch die benachbarte Stellung der Sulfonsäuregruppe gekennzeichnet. Es ist deshalb ein sehr spezifisches Signal zu erwarten, falls eine genügende Konzentration erreicht werden kann.

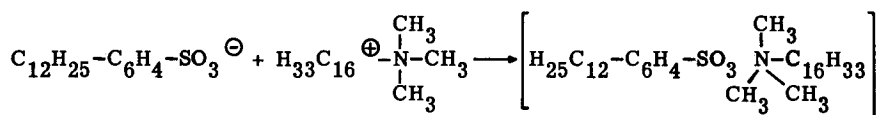
Eine Probe von mit flüssigem Schwefeltrioxid sulfoniertem Toluol wurde in Schwefeldioxid als Lösungsmittel eingeschmolzen und das Kernresonanzspektrum aufgenommen. Es wurde jedoch kein signifikanter Unterschied gegenüber den beiden farblosen bekannten ortho- und para-Toluolsulfonsäuren gefunden. Dies schliesst unseres Erachtens die relativ grosse Stabilität des Zwitterions nicht aus, beweist aber, dass die für die Kernresonanz nötige Konzentration nicht erreicht wurde.

5. Analytik

Die quantitative Bestimmung von Alkylbenzolsulfonaten ist nicht nur für den Hersteller für die Ueberwachung der Produktion und für die Qualifizierung des Produktes von grosser Bedeutung, sondern nimmt heute auch in der Analyse von Abwässern eine entscheidende Stellung ein und wurde in ihrer Genauigkeit in den jüngsten Jahren um ein Vielfaches verfeinert. Je nach der geforderten Präzision, die ihrerseits von Zweck und Ziel der Analyse im Zusammenhang mit den Untersuchungen abhängt, kommen verschiedene Methoden in Frage. Im vorliegenden Falle liegen die Messfehler bei der Farbbestimmung und bei der SO_3 -Bestimmung, sowie bei der Einwaage des Alkylbenzols in der Grössenordnung von $\pm 0,5\%$, womit dies auch für die Analysenmethode gefordert werden muss.

a) Titration mit Cetavlon nach Epton (1)

Das Prinzip der von Epton ausgearbeiteten Zweiphasentitration beruht auf der emulsionsbildenden Eigenschaft der anionaktiven Alkylbenzolsulfonate und dem Verlust dieser Eigenschaft durch die Salzbildung mit einem ebenfalls emulgierenden kationaktiven Reagens. Hinzu kommt noch die leichtere Löslichkeit des sich bildenden inneren Salzes in einer organischen Phase, da die hydrophilen Gruppen sich gegenseitig inaktivieren. Chemisch gesehen geht folgendes vor sich:



Die Arbeitsweise ist sehr einfach und schnell, nur die Endpunktbestimmung braucht Erfahrung und muss mit derjenigen bei der Titerbestimmung übereinstimmen. Die zu titrierende Sulfonatlösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumbicarbonat gepuffert. Als Indikator gibt man 10 Tropfen 1%ige alkoholische Bromphenolblaulösung zu. Die gepufferte, wässrige Lösung weist eine violette Farbe auf. Ein gleiches Volumen Chloroform wird zugegeben. Nun titriert man mit einer 0,004 m Cetyltrimethylammoniumbromidlösung, indem man 2 ml-weise Masslösung zugibt und schüttelt. Sobald sich die Farbe nach reinem Blau ändert, ist man dem Äquivalenzpunkt nahe und verkleinert die Zugabe, bis die Emulsion relativ schnell aufricht,

(1) S.R. Epton, Trans. Farad. Soc. 44, 226 (1948)

jedoch ohne die Chloroformschicht blau zu färben. 0,1 ml zusätzliche Masslösung genügt in den meisten Fällen schon, um den Äquivalenzpunkt zu erreichen, in welchem das Bromphenolblau mit dem als organischer Körper vorliegenden kation-anion-aktiven Salz in die Chloroformschicht wechselt. Die Bestimmung des Titers der Cetavlonlösung erfolgt vorteilhafterweise mit einer waschaktiven Substanzlösung (in der Folge kurz WAS-Lösung genannt), deren Gehalt nach der p-Toluidinmethode bestimmt worden ist, da das Cetavlon Salz nicht rein genug erhältlich ist, um durch Einwaage eine bestimmte Masslösung herzustellen.

b) p-Toluidinmethode (1, 2, 3)

Marron und Schifferli (1) benützten als erste das p-Toluidinchlorhydrat als anionaktives Fällungsreagens für Alkylarylsulfonatbestimmungen. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Man fällt die Aktivsubstanz in wässriger Lösung durch Zugabe des p-Toluidin-Reagens. Der äusserst schwer lösliche und sofort quantitative Niederschlag löst sich in organischen Lösungsmitteln. Man kann ihn daher aus der wässrigen Phase beispielsweise mit Tetrachlorkohlenstoff oder Aether ausschütteln. Das überschüssige Fällungsmittel ist in der organischen Phase praktisch unlöslich. Nach Abtrennung der Phasen im Scheidetrichter wird die organische Lösung unter Zugabe von Aethanol als Lösungsvermittler mit wässriger Natronlauge titriert. Hierbei setzt die Natronlauge die schwache p-Toluidinbase in Freiheit. Als Indikator dient o-Kresolrot, das beim Auftreten des ersten Tropfens überschüssiger Lauge scharf von gelb nach violett umschlägt. Zur Auswertung der Titration benötigt man das Äquivalenzgewicht der Aktivsubstanz. Umgekehrt lässt sich bei Kenntnis des Gehaltes an Aktivsubstanz aus dem Verbrauch ihr Äquivalenzgewicht errechnen.

Das Verfahren hat den Vorteil, dass ein scharfer, eindeutiger Umschlag im Äquivalenzpunkt auftritt und relativ rasch bis zum Endpunkt titriert werden kann, was den Zeitaufwand für die Ausschüttelung vor der Titration wettmacht.

Bei der Analyse von Waschpulvern kommt ein Nachteil hinzu, indem für die Auswertung der Titration das Äquivalenz- oder Molekulargewicht bekannt sein muss, was bei Produkten verschiedener, oft unbekannter Herkunft auf anderem Wege bestimmt werden muss. R. Wickbold (3) hat den Einfluss der Acidität, des Ueber-

(1) T. U. Marron & Schifferli, J./E.C. anal. Ed. 18, 49 (1946)

(2) H. Stüpel & A. v. Segesser, Helv. chim. Acta, 34, 1362 (1951)

(3) R. Wickbold, Fette & Seifen, 57, 164 (1955)

schusses an Fällungsmitteln und des Fremdsalzgehaltes auf die Genauigkeit der Messwerte untersucht und zugleich das Verfahren in dem Sinne erweitert, dass auf einfachste Weise gravimetrisch das Aequivalenzgewicht bestimmt werden kann und im Falle von nur Alkylbenzolsulfonaten somit ein durchschnittliches Molekulargewicht ermittelt wird.

Bei der Analyse niedrigsulfonierter Alkylbenzollösungen muss vorgängig der folgenden Arbeitsweise die Analysenlösung mit Aether vom unsulfonierten Teil befreit werden. Bei Hochsulfonierten kann dieser Arbeitsgang weggelassen werden, falls das Molekulargewicht bereits bekannt ist. Eine 2 - 4 g aktive Substanz enthaltende Einwaage wird in 80 ml destilliertem Wasser gelöst, mit Salzsäure gegen Kongopapier sauer gestellt und in einem 250 ml Scheidetrichter mit 25 ml 10%igem p-Toluidin-Reagens und 50 ml Aether versetzt. Sobald sich die Schichten nach kräftigem Schütteln trennen, wird die wässrige Phase in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen und kann gegebenenfalls zur Sulfatbestimmung herangezogen werden. Die im ersten Scheidetrichter vereinigten Aetherauszüge, vermehrt um den Aether, der zum Nachspülen des zweiten Scheidetrichters diente, werden mit 10 ml p-Toluidin-Reagens und 40 ml Wasser versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Nach Schichtentrennung lässt man die wässrige Phase ab und verwirft sie. Die Aetherphase wird über ein Filter in einen 200 ml-Messkolben gegeben. Man spült mit wenig Aether nach und füllt bis zur Marke auf. Nach guter Durchmischung gibt man 25 ml in eine tarierte Kristallisierschale, entfernt das Lösungsmittel auf dem Wasserbad und trocknet im Vakuum-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz. Die Auswaage beträgt c mg.

Inzwischen hat man in einem 500 ml-Titrierkolben 100 ml Aethanol mit ca. 15 Tropfen o-Kresolrot versetzt und mit 0,1 n-Natronlauge auf Farbumschlag gestellt. Nun gibt man 100 ml der obigen Aetherlösung dazu, worauf der Indikator wieder nach gelb umschlägt. Man titriert darnach unter Schütteln mit 0,1 n NaOH auf Farbumschlag nach violett, wofür a ml Lauge verbraucht wurden.

Die austitrierte Lösung wird mit 1 ml Kaliumchromat-Lösung versetzt, mit 0,1 n-Schwefelsäure auf Farbumschlag nach rein gelb gestellt und mit 0,1 n-Silbernitratlösung bis zur ersten Verfärbung nach rötlich-braun titriert. Der Verbrauch beträgt b ml.

Berechnung:

1. Aequivalenzgewicht des Komplexes:

$$\frac{40c - 143,5b}{a - b}$$

Durch Subtraktion von 85 (Molgewicht p-Toluidin) erhält man das durchschnittliche Molekulargewicht des Sulfonates.

2. WAS-Gehalt (Sulfonierungsgrad):

$$\frac{(a - b) \times \text{Mol.gew. DBSNa} \times 2}{\text{Einwaage in g} \times 100} = \% \text{ Sulfonierungsgrad}$$

6. Konventionelle Oleumsulfonierung

Da der Sulfonierungsgrad und entsprechende Farbwerte in der Literatur auf sehr verschiedene Art und Weise und auf verschiedenen Instrumenten gemessen worden waren, galt es in erster Linie, mit einem an die industriellen Bedingungen angelegenen Versuch eine Ausgangslage und einen Grundwert zu schaffen, mit dem die folgenden Versuche, mit den gleichen Instrumenten gemessen, verglichen werden können. Auch war peinlich darauf zu achten, dass sowohl für die Oleumsulfonierung wie für die Sulfonierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid die gleichen Verdünnungen und die auf gleiche Weise vorbehandelten Lösungsmittel verwendet wurden. Nur unter diesen Bedingungen erhält man Zahlenwerte, die Schlussfolgerungen hinsichtlich verbesserten Reaktionsbedingungen zulassen.

Das Programm der Oleumsulfonierung umfasste die Versuche mit den beiden Alkylbenzoltypen DB_{JN} und DB_{TP} in den in den Düsenversuchen verwendeten Lösungsmitteln Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dichloräthan, sowie ohne Lösungsmittel mit 20%igem Oleum als Sulfoniermittel.

Praktischer Teil

50 g Dodecylbenzol wurden in einen Dreihalskolben mit Rührwerk, Thermometer und Tropftrichter gegeben. Der Kolben wurde mit Wasser indirekt gekühlt. Aus dem Tropftrichter gab man tropfenweise innerhalb von 20 Minuten 69 g 20%iges Oleum zu, wobei die Temperatur auf 15°C gehalten wurde. Nach dem Eintragen wurde die Kühlung durch ein Wasserbad ersetzt und das Reaktionsgemisch unter weiterem Rühren während einer halben Stunde auf 55°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend zur Abtrennung der Schwefelsäure in eine Zentrifuge gegeben, was die Absetzzeit wesentlich verkürzte.

900 ± 5 mg Dodecylbenzolsulfonsäure wurden in einen 20 ml Messkolben eingewogen und mit Methylenchlorid verdünnt, womit die Färbung der freien Säure gemessen werden konnte. Dies entsprach der Farbwertprobe Nr. 6 im Düsenversuch. Entnimmt man dort dem Sulfoniergemisch 3 ml und dampft das Lösungsmittel ab, so

erhält man die entsprechenden 900 mg Reaktionsprodukt.

Für die Farbwertbestimmung der 5 % waschaktive Substanz enthaltenden Lösungen wurden 7 - 8 g hochviskoses Reaktionsprodukt eingewogen und in 25 ml Methanol/Wasser eingetragen. Die Neutralisation erfolgte mit 2,8n-Natronlauge und wurde mit einem pH-Meter verfolgt, wobei eine merkliche Farbaufhellung während der Neutralisation festzustellen war. Das Neutralprodukt wurde durch Titration mit einer eingestellten Cetyltrimethylammoniumlösung analysiert und durch entsprechendes Verdünnen die 5 % WAS-Lösung hergestellt. Die Farbwerte der freien Säure und der neutralisierten Lösungen wurden im Photometer (Lumetron) mit einem Bandenfilter von 420 m μ gemessen.

Bei Verwendung von Lösungsmitteln wurde nach beendeter Reaktion das Sulfoniergemisch in einen Messzylinder gegeben, um immer die gleichen Volumenverhältnisse einzuhalten. Nach dem Abtrennen der Schwefelsäure wurde das fehlende Lösungsmittelvolumen auf 209 ml ergänzt. 3 ml dieser Lösung ergaben die Proben für die Farbestimmung.

Diskussion der Resultate (vergleiche Fig. 6)

Bei den in Fig. 6 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen der Oleumsulfonierung in Anwesenheit von Lösungsmitteln sind die relativ schlechten Sulfonierungsgrade auffallend. Die Ursache liegt wahrscheinlich in den niedrigen Reaktionstemperaturen (15 - 25^oC), was zu einem höheren π -Wert der Abfallsäure führt, weil das Ausreagieren bei erhöhter Temperatur bei den niedrigsiedenden Lösungsmitteln nicht möglich ist.

Die guten Werte der 5 % WAS-Lösungen lassen sich durch die reinigende Wirkung der Abfallsäure erklären, die einen erheblichen Teil der färbenden Komponente nach der Reaktion extrahiert.

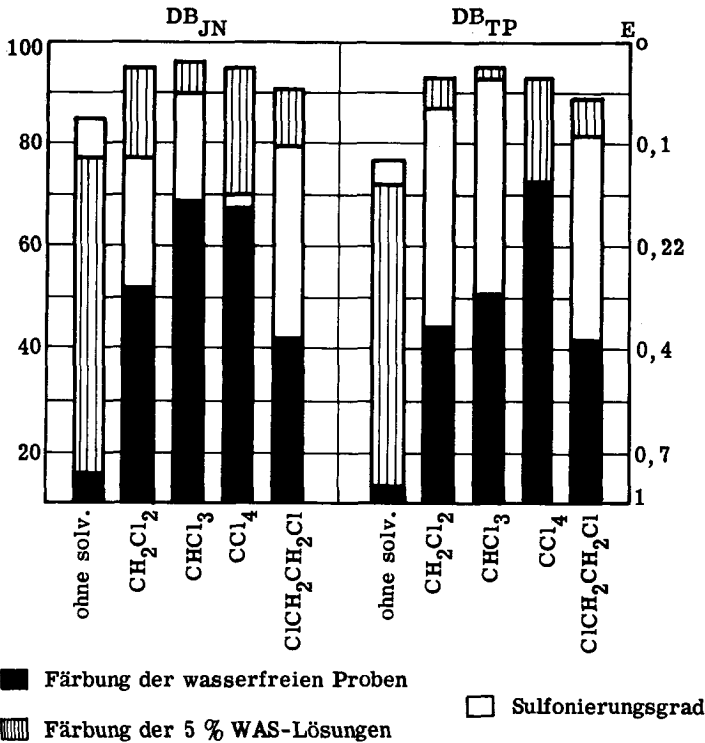


Fig. 6 Färbung der Alkylbenzole nach Sulfonierung mit Oleum in Anwesenheit von Lösungsmitteln

Das beste Resultat liefert in beiden Fällen das Chloroform, gefolgt von Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid.

Unter der Voraussetzung, dass im vorliegenden Falle die Zunahme der Färbung eine Funktion der Konzentration ist, kann anhand der Beer-Lambert'schen Gleichung

$$E = k' \cdot c \cdot d$$

aus den E-Werten berechnet werden, dass die Konzentration der färbenden Komponente durch Verwendung von Lösungsmitteln bis auf 1/5 (20 %) absinkt.

7. Entwicklung der Gasförmig-Flüssig-Sulfonierung

Aus der Literatur und überlegungsmässig findet man eine Vielzahl von Kontaktmöglichkeiten für die Sulfonierung von technischem Dodecylbenzol mit gasförmigem Schwefeltrioxid. Im Hinblick auf eine möglichst grosse Annäherung an industrielle Bedingungen wählte man das Filmverfahren, welches aber trotzdem noch auf einfache Weise eine Untersuchung der verschiedenen Variablen, wie Temperatur, SO_3 -Gehalt, Lösungsmittel, Kontaktdauer u. a. m. erlauben sollte. Diese Einschränkung liess noch einige Möglichkeiten offen. Einerseits kann es sich um eine Wand mit einem Staurand handeln, über dessen eine Seite ein Film von reinem oder verdünntem Alkylbenzol hinunterläuft und mit SO_3 -Gasen in Kontakt kommt, während die Gegenseite noch als Kühlung ausgebaut werden kann. Durch den Neigungswinkel kann die Laufzeit und in Funktion derselben die Kontaktzeit geändert werden. Erforderlich ist jedoch, dass die ganze Anlage gasdicht ist und der SO_3 -Verbrauch eindeutig gemessen werden kann.

Andererseits kann das gleiche Prinzip auf ein Rohr angewendet werden, und zwar vertikal ebenfalls mit Staurand oder horizontal analog dem Drehrohrofen. Das Drehrohr erlaubt unter einfacheren Bedingungen, ein geschlossenes System zu erreichen, indem eine SO_3 liefernde Quelle in einen Trägergaskreislauf eingebaut wird, welcher ohne Verlust das nicht reagierte Schwefeltrioxid im System belässt und umwälzt. Das Alkylbenzol seinerseits wird durch einen Tropftrichter zugegeben und verweilt im Rohr je nach Neigungswinkel, Drehzahl und SO_3 -Konzentration, da die Viskosität mit steigendem Sulfonierungsgrad zunimmt. Das Ausschleusen des Reaktionsproduktes erfolgt über einen Syphon direkt in eine Vorlage für die Analyse oder in Natronlauge zur Neutralisation.

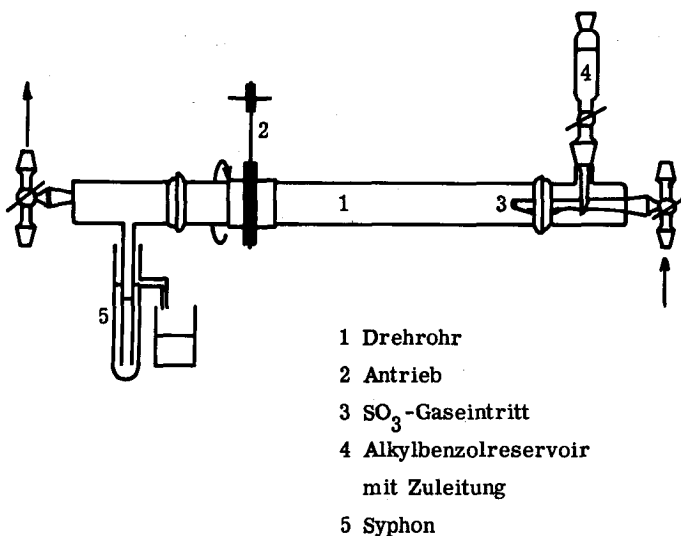


Fig. 7 Drehrohr-Apparatur

Nach der Analyse und Charakterisierung durch Farbmessung des Produktes kann dieses in einem weiteren Schritt nochmals durch die Anlage geschickt werden und man erhoffte, durch Aufteilung in einzelne Teilschritte Einblick in den Verlauf der Färbung während der Sulfonierung zu erhalten.

Ein recht schwieriges Problem bildet die Herstellung eines über längere Zeit gleichmässigen SO₃-Stromes und dessen Mengemessung. In den ersten Versuchen wurden Ampullen mit kristallisiertem SO₃ in einer thermostatierten Gaswaschflasche geöffnet und das durchfliessende Trägergas mit SO₃ beladen. Der Wärmeübergang in einem mit Glasscherben durchsetzten Kristallhaufen ist jedoch zu ungleichmässig und kann selbst durch Erwärmen des Trägergasstromes nicht völlig ausgeglichen werden.

Die Verwendung einer Stahlflasche mit stabilisiertem SO₃, welcher durch Erhitzen auf 60 - 70⁰C über ein Ventil ein gleichmässiger SO₃-Strom entnommen werden konnte, brachte keine Verbesserung, da das SO₃ im Einleitungssystem kondensierte und eine Mengemessung durch Gewichts-differenz ausgeschlossen war. Auch mit einem luftgeheizten Kugelbettströmungsmesser konnte die Durchflussmenge nicht bestimmt werden, da das Gas im Quarzsand kondensierte und deshalb den Widerstand der Schüttschicht laufend änderte. Man griff daher auf das Oleum zurück, in welchem

das SO_3 physikalisch gelöst vorliegt und der Dampfdruck durch Konzentration und Temperatur fixiert ist. Die anfänglichen Bedenken, dass sich durch die Konzentrationsabnahme während des Versuches der SO_3 -Gehalt ändern würde, konnten auf ein in den Fehlergrenzen des Versuchs liegendes Mass reduziert werden, indem ein Oleumvolumen von ca. 900 ml ($d \approx 2$) gewählt wurde, womit der Verbrauch von 18 ± 2 g SO_3 pro Versuch keine bedeutende Konzentrationsänderung des Oleums hervorrief.

Der Verbrauch konnte auf $\pm 0,1$ g genau gemessen werden. Miles et al. (1) haben die Dampfdruckkurven von Oleum bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

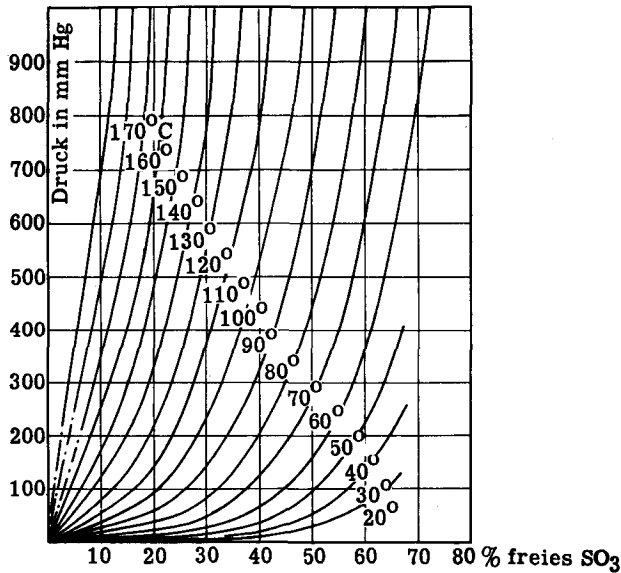


Fig. 8 Dampfdruckkurven von Oleum

Daraus ist ersichtlich, dass entweder die Temperatur mit fallender Schwefeltrioxidkonzentration im Oleum kontinuierlich gesteigert werden muss, um einen konstanten Gasstrom von bestimmtem SO_3 -Gehalt zu erhalten, oder dass durch die Wahl eines möglichst horizontalen Stückes der Temperaturkurve (hochprozentiges Oleum und niedrige Temperatur) und Konstanthalten der Temperatur eine kleine Ungenauigkeit in Kauf zu nehmen ist, die sich jedoch in der Größenordnung der übrigen Fehlerquellen, wie Analyse, Photometerablesung, Einwaage etc. bewegt.

(1) Miles et al. Trans. Farad. Soc. 36, 352 (1940)

Die Sulfonierungsreaktion ist so augenblicklich, dass sich am Eintrittsort des Sulfonierstromes in das Drehrohr ein dunkler, undurchsichtiger Ring von stark gefärbtem Alkylbenzol bildet. Zudem wurde zwischen den einzelnen Sulfonierungssetappen eine eindeutige Farbzunahme festgestellt, die jedoch noch nicht quantitativ erfasst werden konnte.

Durch theoretische Ueberlegungen der Konzentrationsverhältnisse, wie sie in der folgenden Skizze (Fig. 9) aufgezeichnet sind, kann diese Ringbildung auf verschiedene Weise vermieden werden. Durch die Erhöhung der Gasströmungsgeschwindigkeit erreicht man eine Verlängerung der Reaktionszone, womit örtliche Ueberhitzungen, welche für die Ringbildung mit grosser Wahrscheinlichkeit verantwortlich sind, verringert werden. Dies bedeutet in beiden Fällen (a und b), dass der Schnittpunkt S der Konzentrationskurven von Dodecylbenzol (DB) und Dodecylbenzolsulfonsäure (Produkt) nach der Mitte hin verschoben (nach S'), und der Konzentrationsangleichungswinkel α kleiner wird ($\rightarrow \alpha'$).

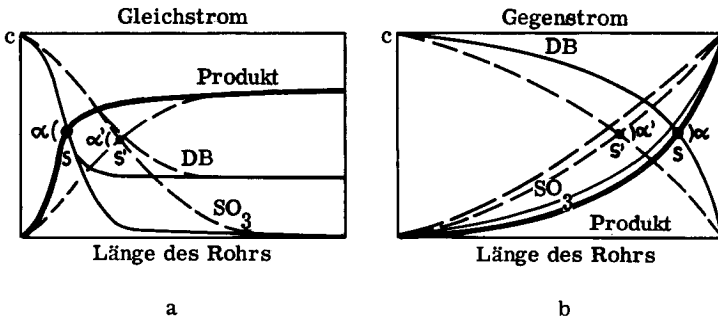


Fig. 9 Konzentrationsverhältnisse
(c = Konzentration der Reaktionspartner)

Des weiteren kann die Anlage im Gleichstrom oder Gegenstrom in Betrieb genommen werden. Bei Zugabe der Edukte auf der gleichen Seite treffen die beiden höchsten Konzentrationen zusammen, und die Abführung der Reaktionswärme bei der augenblicklichen Reaktion durch verdampfendes Lösungsmittel wird sich auf eine relativ kleine Zone des Rohres beschränken, womit die Viskosität des Reaktionsproduktes noch zusätzlich durch den Verlust an Lösungsmittel ansteigt, nebst der Zunahme mit fortschreitendem Sulfonierungsgrad, was einen entscheidenden Abfall der Fließgeschwindigkeit zur Folge hat. Figur 9a zeigt, dass im restlichen Teil nur noch eine schwache Sulfonierung stattfindet, da die SO_3 -Konzentration bereits sehr niedrig ist.

Im Gegenstromprinzip (Fig. 9b) tritt der Konzentrationsausgleich viel gleichmässiger ein, indem das Dodecylbenzol mit fortschreitendem Weg im Rohr auf eine höhere Schwefeltrioxidkonzentration trifft und somit der Sulfonierungsgrad mit abnehmendem Abstand vom SO_3 -Eintrittsort entsprechend steiler ansteigt.

Leider war es in der kleinen Anlage nicht möglich, während des Versuchs Proben an verschiedenen Stellen des Rohres zu entnehmen und die erwähnten Ueberlegungen zahlenmässig zu beweisen. Immerhin zeigte der Intensitätsverlauf der Färbung über das Rohr verteilt ein analoges Bild.

Die Komplexität des Problems und apparative Schwierigkeiten führten zum Entschluss, vorerst vom kontinuierlichen Durchlaufreaktor auf einen diskontinuierlichen Reaktor zurückzugreifen, in welchem das zu sulfonierende Alkylbenzol vorgelegt wurde und durch Einleiten des SO_3 -Trägergasstromes der ansteigende Sulfonierungsgrad mit den Nebenerscheinungen verfolgt werden konnte.

Wichtig war in erster Linie, dass sich die Konzentrationsverhältnisse in der Anlage auf einfache Weise bestimmen liessen und eine grösstmögliche Reproduzierbarkeit gewährleistete war. Voruntersuchungen über die Stabilität von verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber SO_3 und dessen Löslichkeit wurden in einer Glasfritten-gaswaschflasche durchgeführt, die mit einer Oeffnung für Probeentnahmen versehen war. Man war sich im klaren darüber, dass durch das aus dem Lösungsmittel austretende Trägergas Bedingungen geschaffen wurden, die keine absoluten Löslichkeitswerte ergaben. Dies änderte jedoch nichts an der dieser Methode zu Grunde liegenden

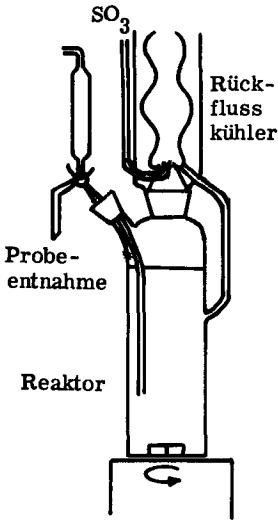


Fig. 10

Diskontinuierliche Apparatur

Idee, in welcher ein entsprechend inertes Lösungsmittel an Schwefeltrioxid gesättigt aus der darüberliegenden Aufnahmeanlage das Sulfoniermittel mit dem Alkylbenzol in Kontakt bringen sollte. Je nach den herrschenden Bedingungen verdampft durch die freiwerdende Reaktionswärme das zugeführte Lösungsmittelvolumen und kann in der Dampfphase wieder dem Sättiger zugeführt werden (Fig. 10). Leider zeigte auch dieses Prinzip Fehlerquellen, die weit über der für Serienversuche vertretbaren Messgrenze liegen.

Dies führte zum Schluss, dass nur mit dem einfachen Kontaktprinzip Gasförmig-Flüssig, wie es in der Gaswaschflasche der Fall ist, reproduzierbare und verwertbare Resultate erhalten werden, die eine Untersuchung des Einflusses verschiedener Va-

riablen bei der Sulfonierung erlauben. Selbst das Gaswaschflaschensystem mit vorgelegtem Alkylbenzol und langsamer Sulfonierung durch Einleiten eines gasförmigen SO_3 -Trägergasstromes lässt noch die Variationsmöglichkeiten in der Gaseinleitungsöffnung zu, nämlich: gewöhnliches Rohr, Düse oder Fritte, sowie deren Stellung zur Bewegungsrichtung der Lösung. Durch den mit einem Magnetrührer zusätzlich erzielten Mischeffekt ergaben sich nicht zu vernachlässigende dynamische Unterschiede. So entstand z. B. bei vertikal stehender, parallel zur Reaktorwand gerichteter Frittenöffnung eine Druckvibration, die in alternierender Weise Alkylbenzol in die Poren eindringen liess, welches dort mit hochprozentigem SO_3 zur Reaktion kam und durch die herrschenden Bedingungen stark dunkel gefärbt wurde. Da auch die oben beschriebene SO_3 -Quelle durch die Blasenbildung des Trägergases im Oleum keinen absolut stossfreien Sulfonierstrom erzeugte, resultierte schliesslich die im nächsten Kapitel beschriebene Düsenapparatur, für welche ein einwandfreies SO_3 -Dosierprinzip verwendet wurde, aufgebaut auf Zeit- und Gewichts-differenzmessungen als Grundlage. Im weiteren sorgte ein Bypass-System für ein fehlerloses Anfahren, d. h. ohne innere Benetzung des Gaseinleitungsrohres durch Alkylbenzollösung. Auch die Probeentnahme und anschliessende Charakterisierung durch Farbmessung war auf gut reproduzierbare Weise gewährleistet.

8. Düsenversuche

Die aus dem letzten Kapitel resultierenden Forderungen wurden kombiniert mit der weiteren Voraussetzung, dass die aufsteigenden Blasen ihr gasförmiges Reagens während der Kontaktzeit mit der Flüssigkeit vollständig zur Reaktion bringen können, was bei der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfonierung mit Schwefeltrioxid in weiten Grenzen gewährleistet ist. Aus diesem Grunde wurde der Reaktionszylinder auf 25 cm erhöht und die Steigzeit der Blasen zusätzlich durch Einsatz eines Magnetrührers verlängert, der den Gasstrom von der Düsen spitze weg in den abwärtsströmenden Flüssigkeitsstrudel zog.

Bei Vorversuchen, in welchen in erster Linie die Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen untersucht wurden, zeigte es sich, dass scheinbare Nebensächlichkeiten wie Stehenlassen von bereits vorbehandeltem Alkylbenzol oder Lösungsmittel für verschieden lange Dauer zu relativ grossen Fehlerquellen führen. Mit der in Fig. 11 skizzierten Parallelanlage gelang es, jegliche zeitliche Differenz auszuschalten und vorbehandelte Ausgangsmaterialien unter weitgehend gleichen Bedingungen parallel nebeneinander zu untersuchen. Das Resultat war eine Reproduzierbarkeit von

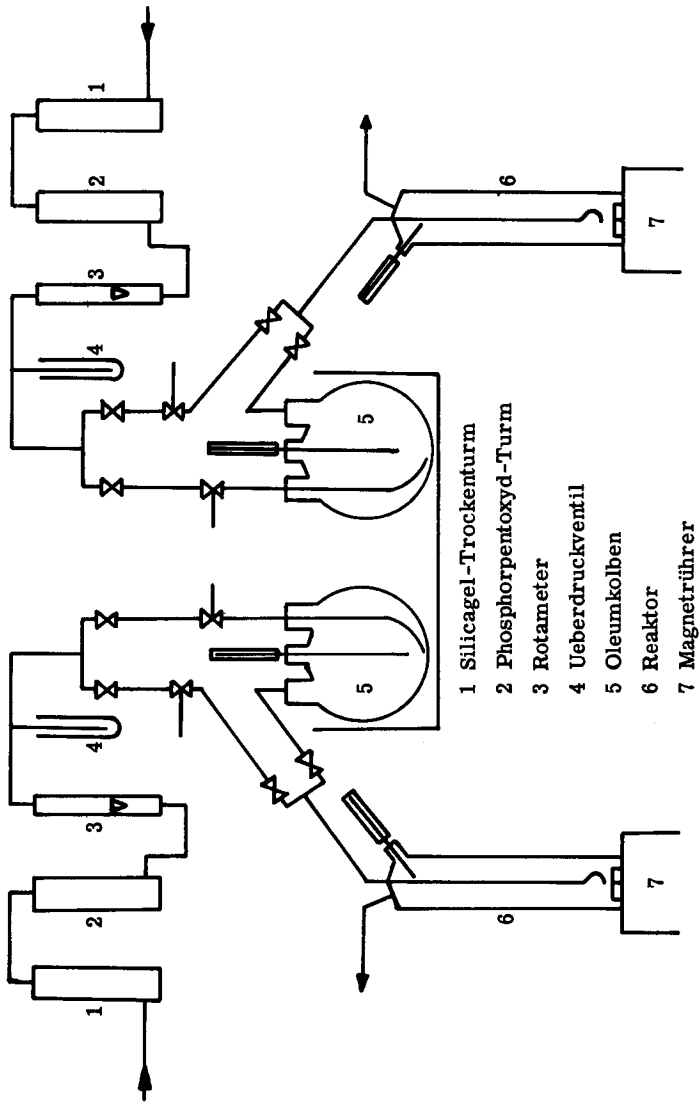


Fig. 11 Parallel - Sulfonierungsapparat

± 0,5 % Transmission bei Parallelversuchen, was in der Ablesegenauigkeit der Photometerskala liegt.

Apparatur (Fig. 11)

Die Apparatur gliedert sich in drei Teile, nämlich die Reinigung und Messung des Trägergases, die Verdampferinheit und den Reaktor.

a) Herstellung des SO_3 /Trägergasgemisches

Als Trägergasquelle diene entweder die Druckluft oder eine entsprechende Stahlflasche. Der Gasstrom wurde zur Trocknung durch einen Silicagelturm geleitet und anschliessend noch durch einen Turm mit Phosphorpentoxid auf Bimsstein geschickt und schliesslich in einem Rotameter quantitativ bestimmt. Nach dem Ueberdruckventil teilte man den Gasstrom; eine Leitung diene als Bypass, während die andere durch den Verdampfer, einen thermostatierten, mit hochprozentigem Oleum gefüllten Dreihals-Rundkolben, führte. Das Schwefeltrioxid wurde durch das durchperlende Trägergas aus dem Oleum entsprechend der Konzentration und der Temperatur ausgetragen. Vor dem Reaktor vereinigten sich die beiden Leistungen wieder.

b) Der Reaktor

Als Reaktor diene eine 25 cm hohe Gaswaschflasche. Durch Rühren wurden überdies eine Wegverlängerung des Gases sowie eine gute Durchmischung der Edukte und ein schnellerer Wärmeaustausch erzielt. Die Zuführung der Gasmenge erfolgte durch das Einleitungsrohr der Gaswaschflasche, das unten jedoch in Richtung der durch den Magnetrührer bewegten Flüssigkeit abgebogen war und schliesslich in Form einer Düse von 1 mm Durchmesser endete. Die Düsenspitze befand sich nahe der Gefässwandung, damit die hochkonzentrierten Gase in die meistbewegte und der Wärmeaustauschfläche am nächsten gelegene Flüssigkeitsschicht eintraten. Dies ist insofern wichtig, als die Reaktionswärme sehr bedeutend ist ($40,8 \text{ Kcal/Mol SO}_3$). Die Zugabe von Lösungsmittel bezweckt einerseits eine Herabsetzung der Viskosität und Milderung der Sulfonierbedingungen durch Verdünnung, andererseits eine Temperaturregulation, indem durch Verdampfen je nach dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels und der eingestellten Gasgeschwindigkeit die gewünschte Temperatur eingehalten werden konnte.

c) Arbeitsweise

Zu den grundlegendsten Forderungen bei Versuchsreihen gehören nicht nur das Variieren nur einer einzigen Variablen, sondern auch das Beibehalten einer immer gleichbleibenden Arbeitsweise, damit folgerichtige Schlüsse aus den Resultaten gezogen werden können. Im vorliegenden Fall ist dieser Punkt von besonderer Bedeutung, da bereits Düsenform und -grösse, sowie die geometrischen Abmessungen des Reaktors einen Einfluss haben. Dies ändert jedoch nichts an den Kurvenbildern, sondern lediglich an den entsprechenden Absolutwerten.

50 g des zu untersuchenden Alkylbenzols wurden in den Reaktor eingewogen und mit 200 g destilliertem Methylenchlorid verdünnt. Nach Einschalten des Magnetrührers wurde das mit Trägergas durchströmte Einleitungsrohr eingeführt und der Schliiffansatz zum Verdampfer eingesetzt. Es herrschte nun ein der Reaktionsflüssigkeitssäule entsprechender Ueberdruck im Gaseinleitungssystem, der durch langsames Oeffnen der Bypass-Hahnen auf den Oleumkolben übertragen wurde. Wichtig war bei dieser Operation, dass der Gasstrom im Reaktor nicht unterbrochen wurde, damit keine Flüssigkeit in die Düse eindringen konnte, was sonst beim Umschalten auf SO_3 zu Verkohlungen in der benetzten Düse und starker Verdunkelung des Reaktionsproduktes führte.

Mit einem Quetschhahn wurde der Widerstand in der Bypass-Leitung so stark erhöht, dass das Trägergas den Druckabfall im Oleumkolben überwand und für kurze Zeit beide Wege vom Trägergasstrom durchflossen wurden und so ein unterbruchloses Umschalten auf SO_3 erreicht werden konnte. Eine einwandfrei saubere, farblose Düse nach dem Umschalten war die Grundbedingung für einen resultatmässig brauchbaren Versuch.

Am Rotameter wurde nun auf die gewünschte Trägergasmenge heruntergegangen. Aus dem vorhergegangenen Versuch kannte man die erhaltene SO_3 -Trägergaskonzentration und konnte bei konstanter Versuchsdauer den Konzentrationsverlust an SO_3 im Oleum durch eine Temperaturerhöhung um $1 - 1,5^\circ\text{C}$ ausgleichen.

Der zeitliche Verlauf der Temperatur im Reaktor bot eine weitere Möglichkeit der Reaktionskontrolle, da gegen Ende der Reaktion mit dem Wegfallen der Reaktionswärme ein Temperaturrückgang festgestellt werden konnte. Zur Ermittlung des Farbverlaufes wurden zeitlich gestaffelt 6 Proben zu 3 ml entnommen. Diese wurden in einen 20 ml-Messkolben gegeben und zur Unterbrechung der Reaktion auf 20 ml verdünnt. Vorgängig jeder Probeentnahme wurde der Reaktor auf das Anfangsvolumen ergänzt.

Nach der errechneten Versuchsdauer wurde der Trägergasstrom wieder über den Bypass geleitet, was mit einer Nebelbildung am Gasauslassstutzen verbunden war, die auf ein Austragen von nichtreagiertem Schwefeltrioxid aus dem Reaktor schliessen lässt. Nach 4 Minuten wurden die Düse herausgenommen und als erstes die 6 Proben im Photometer gemessen. Als Referenzlösung diente destilliertes Wasser. Mit einem Blaufilter von 420 μ wurden zuerst die Färbungen der wasserfreien Proben gemessen, dann je einige Tropfen Wasser zugegeben und erneut die Transmissionswerte bestimmt. Als nächstes wurde der Oleumkolben gewogen und der Verbrauch an Schwefeltrioxid ermittelt. Da der Trägergasstrom und die Badtemperatur während des Versuches konstant gehalten wurden, konnte mit einem konstanten Sulfonierstrom gerechnet werden. Das Verhältnis von Reaktionszeit im Zeitpunkt der Probeentnahme zur Gesamtversuchsdauer entsprach somit dem Molverhältnis von Dodecylbenzol zu zugeführtem Schwefeltrioxid und folglich auch dem Sulfonierungsgrad, da die Löslichkeit von Schwefeltrioxid in Methylenchlorid nur 0,05 Mol/l beträgt und die Reaktion vollständig verläuft, wie die absolut nebelfreien Abgase während des Versuches zeigen.

Die Berechnung des SO_3 -Gehaltes im Trägergas ist sehr einfach, indem man die Trägergasmenge kennt und die SO_3 -Gewichtsmenge in Gas umzurechnen hat und damit die Gesamtgasmenge erhält, die 100 % entspricht.

Die noch im Reaktor verbliebenen 45,8 g Alkylbenzol (50 g in 209 ml - 6 x 3 ml Proben) wurden wieder auf 209 ml verdünnt. 25 ml davon wurden in ein Becherglas zu 50 ml Methylalkohol/Wasser (1:1) gegeben und mit 5n-Natronlauge mit einem pH-Meter auf pH 7 - 9 neutralisiert. Die schwach alkalische Lösung wurde in einen 100 ml Messkolben gegeben und der Gehalt an Dodecylbenzolsulfonat nach der Cetavlonmethode bestimmt. Damit war zugleich der Sulfonierungsgrad ermittelt, da bei 100%iger Sulfonierung im 100 ml-Messkolben $\frac{45,8}{209} \times \frac{25}{250} \times 350$ g Sulfonat enthalten sein mussten.

Durch entsprechende Verdünnung stellte man in einem 50 ml Messkolben die 5 % WAS-Lösung her und bestimmte auch deren Transmission bei 420 μ gegenüber destilliertem Wasser. Da, durch die Apparatur bedingt, der Ueberschuss an SO_3 nicht immer gleich gross war, ergaben die Farbwerte der 5 % WAS-Lösungen Abweichungen von den gemessenen Säure- bzw. Wasserwerten, weil letztere auf das Molverhältnis von 1 : 1 interpoliert werden, wie Fig. 12 zeigt.

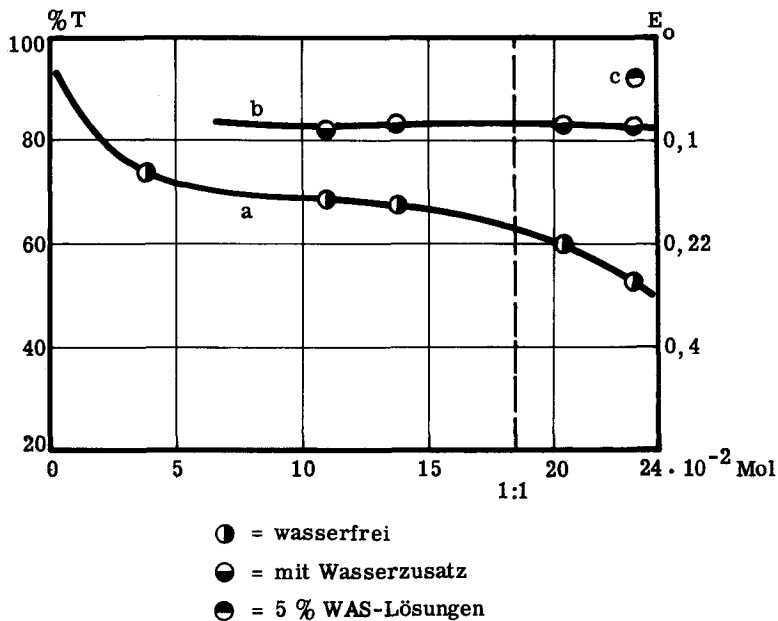


Fig. 12 Farbverlauf während der Sulfonierung

Die geschweifte Kurve a zeigt den zeitlichen Verlauf der Farbbildung, bestimmt anhand der wasserfreien Proben. Sie entspricht dem Farbverlauf, wie er von Auge im Reaktor beobachtet werden kann. Der starke Abfall zu Beginn der Sulfonierung lässt auf eine farbbildende Komponente schliessen, die reaktionsfähiger als das Alkylbenzol und in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist, was durch Ausschüttein des Eduktes in der Folge noch bewiesen wird. Bei der Farbvertiefung nach Erreichen des äquimolaren Punktes handelt es sich wahrscheinlich um vermehrte Oxydationen, da der Ueberschuss an auch oxydativ wirkendem SO_3 steigt und für die Sulfonierung nicht mehr verbraucht wird.

Die Kurve b ergibt sich aus den zuerst für a gemessenen Proben nach Zusatz von 5 Tropfen Wasser. Dadurch erhält man ein Verschwinden des Rotanteils und eine mehr oder weniger starke Aufhellung. Im angeführten Beispiel ergibt sich eine horizontal verlaufende Gerade, was bedeutet, dass die Gelbfärbung zu Beginn entstanden ist und sich auch bei Ueberschuss von SO_3 nicht in vermehrtem Masse bildet. Dies ist jedoch eher eine Ausnahme, hängt aber stark von der Vorbehandlung des Eduktes ab.

Punkt c veranschaulicht die Färbung der 5 % WAS-Lösung und stellt den einzigen absoluten Wert dar, indem der Sulfonierungsgrad bestimmt wurde und durch entsprechende Verdünnung eine konzentrationsmässig definierte Lösung hergestellt wurde.

Protokoll einer Messung

Oleumkolben: 1.965,1 g 50 g DB_{Shell} rein
1.946,1 g 200 g MeCl₂ dest.

SO₃: 19,0 g = 5,32 l

Luft 0,7 l x 43 Min. = 30,0 l

35,32 l : 100 = 5,32 : x

SO₃-Gehalt: 15 Vol. %

	Temp. °C	Probe	Färbung		Menge SO ₃ · 10 ⁻² Mol
			-H ₂ O	+H ₂ O	
0	14,5	1	98	trüb	0
7	16,0	2	87	trüb	3,9
20	20,5	3	84,5	91	11,0
25	21,0	4	83,5	91,5	13,8
37	19,5	5	80	91,5	20,4
42	19,0	6	76,5	91,5	23,2
43 abge- stellt	-	-	-	-	-

Färbung bei 1 : 1 81,5 91,5 (siehe Fig. 12)

Verlust an DB : 6 Proben à 3 ml 4,2 g DB

Rest 45,8 g DB

Sulfonierungsgrad : 25 ml von 209 ml Sulfonierungsgemisch wurden neutralisiert und je 1/1000 für die Titration verwendet.

Cetavlonverbrauch: (5,0 + 5,05) = 5,03 ml

Titer : 1 ml = 1,49 mg DBSNa

DBSNa- Gehalt : $\frac{5,03 \cdot 250 \cdot 100 \cdot 149}{5 \cdot 5}$ 7,52 g

bei 100%iger Sulf. $\frac{45,8 \cdot 25 \cdot 350}{209 \cdot 250}$ 7,66 g

Sulfonierungsgrad: 98,2 %

Transmission der 5 % WAS-Lösung: 96 % (Punkt c, Fig. 12)

9. Einfluss der Variablen

In der oben skizzierten Apparatur wurde der Einfluss von Lösungsmitteln, Temperatur, SO_3 -Gehalt und der Vorbehandlung der Alkylbenzole auf die Färbung bei der Sulfonierung untersucht.

a) Lösungsmittel

Schon die Kolbenversuche mit Oleum zeigten Unterschiede zwischen den einzelnen Lösungsmitteln (Fig. 6). Zuerst galt es jedoch, die Stabilität der in Frage kommenden Lösungsmittel zu prüfen, wobei auch die niederen Alkane in Betracht gezogen wurden. Flachs (1) hat die Stabilität letzterer untersucht, jedoch wurde in Vorversuchen festgestellt, dass z.B. Pentan bei höheren SO_3 -Konzentrationen Trübungerscheinungen zeigt.

Ueber die Reaktionsfähigkeit von chlorierten Kohlenwasserstoffen mit SO_3 ist als erstes die Oxydation zu Phosgen zu nennen, die bei Tetrachlorkohlenstoff geruchlich sehr gut festgestellt werden konnte. Die Reaktionsfähigkeit des Lösungsmittels muss aber mit derjenigen des zu sulfonierenden Produktes in Beziehung gesetzt werden. Falls die Bedingungen so gewählt werden, dass genügend Edukt beim Kontakt mit SO_3 vorhanden ist und eine augenblickliche Sulfonierung stattfindet, so muss das Lösungsmittel nicht vollständig inert sein, da keine hohen SO_3 -Konzentrationen auftreten.

Die Lösungsmittel wurden jeweils vor den Versuchen über Siccon getrocknet und destilliert.

Durch die Untersuchungen über die Farbbildung auf die Relativität der Farbmessung bei 420 m μ aufmerksam geworden, zog man es vor, auch von den in den verschiedenen Lösungsmitteln sulfonierten Produkten Spektren aufzunehmen.

In Fig. 13 sind die Spektren von DB_{TP} in Dichloräthan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen zusammengestellt, wobei mit a die wasserfreien und mit b die mit Wasser versetzten, aufgehellten Proben bezeichnet wurden. Bei Chloroform hat sich das Maximum von 500 m μ (bei Methylenchlorid, siehe Fig. 5) nach 450 m μ verschoben und ist weniger ausgeprägt. Tetrachlorkohlenstoff und Dichloräthan weisen nur noch eine Terrasse auf, was bedeutet, dass die Färbung über jenes Gebiet verteilt konstant ist, während das Äthylentetrachlorid wohl ein Maximum, aber bei 435 m μ aufweist. Es wird vermutet, dass diese Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen mit der Polarität der Lösungsmittel zusammenhängt, jedoch konnte keine eindeutige Beziehung gefunden werden.

(1) W. Flachs, Dissertation E.T.H. (1957)

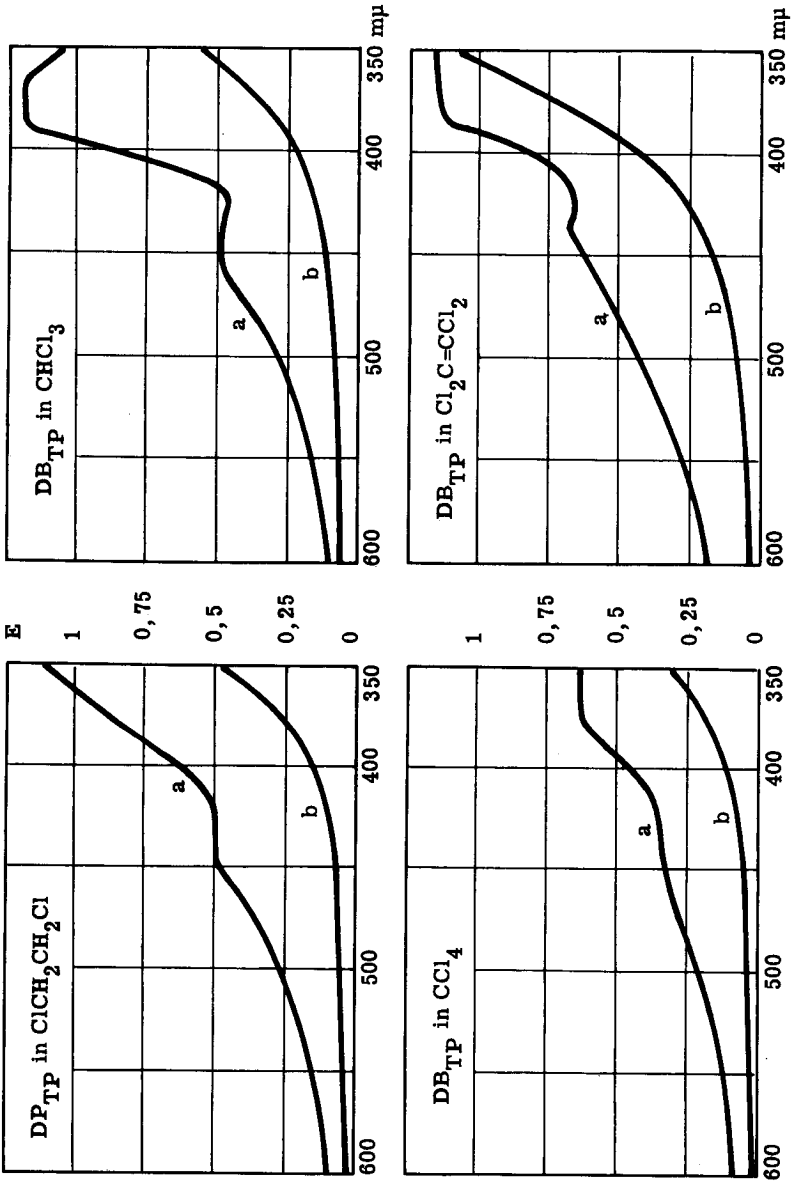


Fig. 13 Spektren von sulfoniertem DB_{TP} in verschiedenen Lösungsmitteln

Alle Kurven b zeigen einen ähnlichen Verlauf, indem sie gegen den UV-Bereich hin ansteigen, mit anderen Worten: die überwiegende Komponente ist gelb und die Messungen der mit Wasser versetzten Proben im Lumetron bei 420 m μ sind ein sehr zuverlässiges Charakteristikum für die farbmassige Beurteilung von Alkylbenzolsulfonaten.

Die durch die Zugabe von Protonenacceptoren verursachte Aufhellung kann sowohl qualitativ wie quantitativ aus den Kurven und ihrer E-wertmässigen Differenz verfolgt werden.

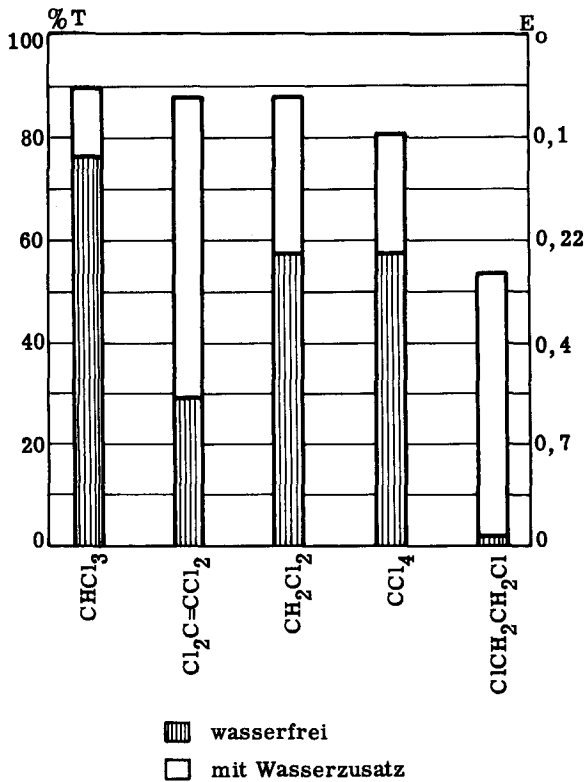


Fig. 14 Färbung von DB_{TP} in verschiedenen Lösungsmitteln sulfoniert

Fig. 14 vereinigt die Ergebnisse aus der Lumetron-Bestimmung, in welcher die senkrecht schraffierte Säule den Wert der wasserfreien, die nicht schraffierte denjenigen der aufgehellten Probe darstellt.

Chloroform zeigt in beiden Fällen die höchsten, dementsprechend farblosesten Resultate. Tetrachloräthylen, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff folgen mit nur kleinem Abstand. Es wird somit für die Wahl eines in Frage kommenden Lösungsmittels eher eine wirtschaftliche Frage sein, als dass die relativ geringen Farbunterschiede darüber entscheiden. Einzig das Dichloräthan bleibt bemerkenswert hinter den bereits erwähnten zurück.

b) Einfluss der Reaktionstemperatur

Mit den für die übrigen Untersuchungen günstigen Lösungsmitteln Methylenchlorid und Chloroform war der Einfluss der Temperatur nur in einem beschränkten Masse zu untersuchen, da die untere Grenze mit 17°C , dem Kristallisationspunkt von Schwefeltrioxid, gegeben war, weshalb Tetrachloräthylen mit einem Siedepunkt von 121°C eingesetzt wurde, das sich bei den Lösungsmitteluntersuchungen sehr gut bewährt hatte.

Das Tetrachloräthylen wurde über Siccon getrocknet und im Vakuum (10 mm Hg) destilliert. Die Schwefeltrioxid-Konzentration der Luft betrug $14,7 \pm 0,2 \%$, und als Ausgangsmaterial wurde DB_{JN} verwendet.

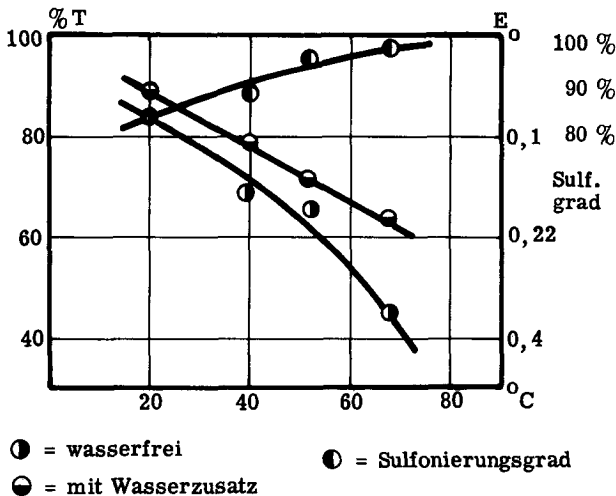


Fig. 15 Färbung = f (Temperatur $^{\circ}\text{C}$) von DB_{JN} in $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$

Da sich die Färbung der freien Säure mit der Zeit ändert, die durch Zusatz von Wasser stabilisierten Proben hingegen gleichbleiben, geben letztere ein besseres Bild des Temperatureinflusses auf die Verfärbung der Lösung.

Ausgehend von der Voraussetzung, dass die E-Werte der Konzentration der Färbung entsprechen, lässt sich aus der mittleren Geraden in Figur 15 berechnen, dass sich bei einer Temperatursteigerung von 20°C die Farbkonzentration verdoppelt.

Die höheren Sulfonierungsgrade mit steigender Temperatur sind nicht zufällig. Wohl kann der Ueberschuss an Schwefeltrioxid nicht genau vorausgesagt werden, sondern ergibt sich erst durch die Gewichts-differenz des Oleumkolbens nach beendeter Reaktion. Doch liegt der Schwefeltrioxid-Ueberschuss für die vier Versuche bei $17 \pm 2\%$, so dass aus der Sulfonierungsgradkurve eine eindeutige höhere Sulfonierbarkeit mit steigender Temperatur festzustellen ist. Es hat dies wohl seine Ursache in der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit mit steigender Temperatur, womit einerseits ansonst unsulfoniert bleibende Komponenten zur Reaktion gelangen, andererseits auch Disulfonierungen leichter stattfinden können.

c) Einfluss des Schwefeltrioxid-Gehaltes der Luft

Der Schwefeltrioxid-Gehalt wurde in der vorliegenden Arbeit definiert als das Volumenverhältnis von Trägergas zu gasförmiger Schwefeltrioxidmenge, wobei das dem Reaktor zugeleitete Trägergas-Sulfoniergemisch mit 100 % bezeichnet wurde. Der Einfluss dieser Variablen ist besonders von technischem Interesse bei Verwendung eines Lösungsmittels, denn das den Reaktor verlassende Abgas trägt eine dem Dampfdruck des Lösungsmittels bei Reaktionstemperatur entsprechende Menge aus, deren Rückgewinnung zusätzliche apparative Probleme stellt.

In der Literatur wird die Schwefeltrioxid-Konzentration zwischen 5 - 80 % variiert, jedoch ein engeres Gebiet von 8 - 20 % als besonders vorteilhaft angegeben. Es fand deshalb auch nur dieser Bereich in der vorliegenden Arbeit besondere Berücksichtigung.

Als geeignetes Lösungsmittel verwendete man Methylenchlorid, welches bei 0,7 l/Minute Trägergasstrom eine Temperatur von 20°C ohne Kühlung aufrechterhielt. Bei höheren Schwefeltrioxidkonzentrationen musste zusätzlich extern mit Wasser gekühlt werden, um bei konstant gehaltenem Trägergasstrom die entsprechend höhere Reaktionswärme abzuführen.

Als Ausgangsmaterial diente Alkylbenzol JN ohne jegliche Vorbehandlung. Den Schwefeltrioxid-Gehalt stellte man mit der Thermostatierbad-Temperatur ein, wobei

in einem Vorversuch der Gehalt ungefähr ermittelt werden konnte und im Hauptversuch sich der genaue Wert nachträglich anhand von Gewichts-differenz und Trägergasvolumen berechnen liess.

Das Resultat in Fig. 16 zeigt eine nur sehr geringe Farbzunahme mit steigenden Schwefeltrioxid-Konzentrationen, wobei die Färbungen der wasserfreien Proben diese Tendenz ausgeprägter aufwiesen. Dies ist bei einem Verdünnungsverhältnis von 1 : 2,6 mit einem Lösungsmittel, dessen Siedepunkt bei 39°C liegt, nicht erstaunlich, denn damit ist die Farbbildung durch örtliche Ueberhitzungen ausgeschlossen.

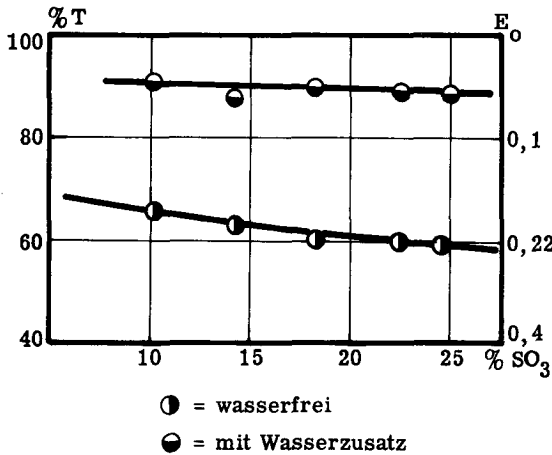


Fig. 16 Färbung = f (SO₃ - Gehalt)

Bei nochmaliger Ueberprüfung der Reaktionsbedingungen stellte man fest, dass wohl nur die SO₃-Konzentration geändert worden war, dass aber dies eine Vernachlässigung des Zeitfaktors mit sich brachte, da bei konstantem Trägergasstrom mit steigendem SO₃-Gehalt die Reaktionszeit entsprechend verkürzt wurde.

Diese Ueberlegungen führten zur Annahme, dass die Farbbildung eine Zeitreaktion sein könnte und dass sie durch schnelles Sulfonieren ohne Temperatursteigerung frühzeitig durch Zugabe von Wasser an ihrer weiteren Ausbildung verhindert werden kann. Eine neue Versuchsserie wurde folglich so angelegt, dass bei gleicher SO₃-Konzentration mit dem Trägergasstrom die Reaktionszeit variiert wurde.

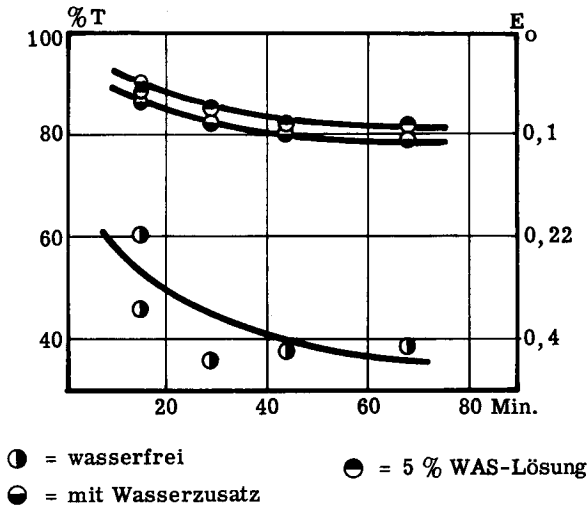


Fig. 17 Färbung = f (Reaktionszeit)

Die graphische Darstellung (Fig. 17) zeigt nun tatsächlich, dass eine längere Kontaktzeit eine Vertiefung der Färbung mit sich bringt, wobei die Zeit zwischen Reaktionsende und Farbmessung für die wasserfreien Proben bei kurzer Reaktionszeit in vermehrtem Masse ins Gewicht fällt.

Für die Auswertung war die Zeit zwischen Reaktionsbeginn und Neutralisierung entscheidend; dennoch zeigen die mit Wasser versetzten Proben eine gute Uebereinstimmung mit den neutralisierten Produkten.

Als weiterer Beweis für die starke Zeitabhängigkeit der Farbbildung wurde in einem Lumetron-Messglas das DB_{JN} in Methylenchlorid vorgelegt und eine verdünnte SO_3 -Dioxanlösung zugegeben. Sofort nach der Zugabe wurde geschüttelt und über 20 Minuten die Farbbildung bei 420 μ verfolgt.

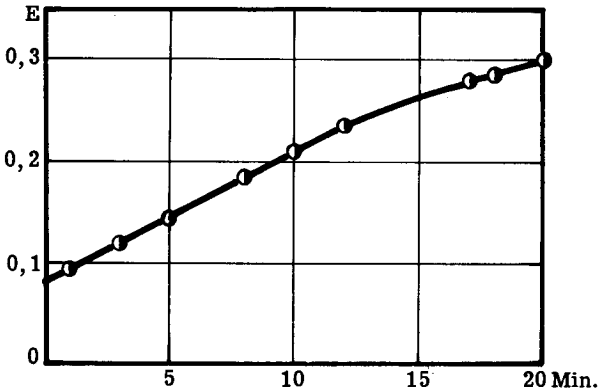


Fig. 18 Farbzunahme = f (Zeit)

Es geht aus den beinahe eine Gerade bildenden E-Werten in Fig. 18 eindeutig hervor, dass die Farbbildung während einer gewissen Anfangszeit eine reine Zeitfunktion ist. In unserem Falle bedeutet dies, dass nach der 13. Minute die farbverursachende Komponente nicht mehr im Ueberschuss vorhanden ist und somit die Kurve asymptotisch sich einem Endwert nähert. Damit ist auch der starke Einfluss der Temperatur erklärlich, weil die Farbbildung bei erhöhter Temperatur der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend steiler ansteigt.

In welchem Masse die Zeitdifferenz zwischen Reaktionsende und Neutralisation, nach welcher keine Farbänderung mehr eintritt, eine weitere Farbvertiefung verursacht, ist für technische Verfahren von entscheidender Bedeutung. Aus Fig. 18 ist zu schliessen, dass eine Alterung des Reaktionsproduktes zu einem Anstieg der Farbkonzentration führt. Inwiefern diese Zunahme bei den wasserfreien Proben parallel mit den mit Wasser versetzten verläuft, wurde in der Folge untersucht, indem man die Färbung zweier aussulfonierter Produkte ab Reaktionsende über mehrere Stunden verfolgte.

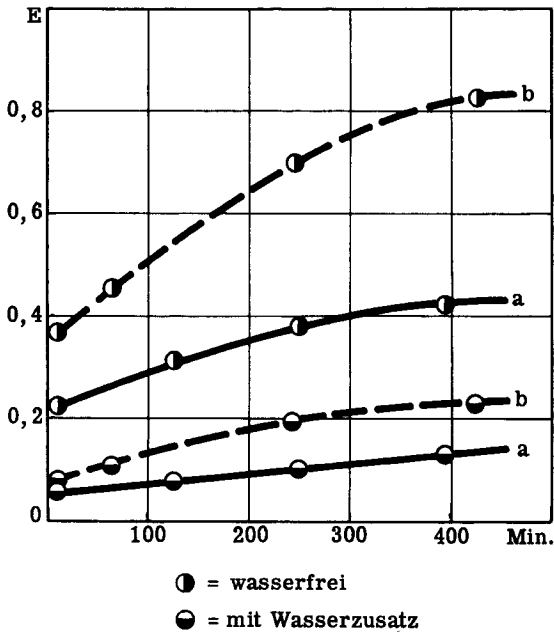


Fig. 19 Färbung in Funktion der Alterung zweier Versuche a und b

Die Kurven aus den beiden Versuchen a und b in Fig. 19 zeigen eine deutliche Farbzunahme mit der Alterungsdauer sowohl für die wasserfreien als auch für die mit Wasser versetzten Proben. Damit ist erwiesen, dass nur eine schnelle Neutralisation nach vollendeter Reaktion zu Produkten von geringen Farbwerten führen kann.

d) Einfluss der Vorbehandlung der Alkylbenzole

Wie aus den gaschromatographischen Untersuchungen hervorgegangen ist, handelt es sich bei den beiden technischen Alkylbenzolen JN und TP um Gemische mit einem breiten Spektrum von verschiedenen Isomeren und Homologen und eventuell dialkylierten Produkten mit einer durchschnittlichen Seitenkettenlänge von 12 C-Atomen. Aus dem Herstellungsverfahren ist weiterhin bekannt, dass der Aromat mit Flussäure als Katalysator alkyliert und anschliessend das Produkt durch Destillation gereinigt wird. Es wäre demnach durchaus denkbar, dass cyclische Verbindungen, höherkondensierte Alkene oder Katalysatorverbindungen mitdestillieren und während der Sulfonierung mit der im theoretischen Teil erläuterten Zwischenstufe A reagieren oder durch Oxydation in farbbildende Komponenten übergehen.

Im weiteren kann der Ursprung des Benzols noch einen wichtigen Hinweis geben, denn das Kokereibenzol hat Thiophen als Begleiter, welches bekanntlich durch Ausschütteln mit Schwefelsäure, die sich dabei braun färbt, entfernt werden kann. Schüttelt man die technischen Alkylbenzole mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man gleichfalls eine rot-braun gefärbte Abfallsäure, deren Farbintensität mit mehrmaligem Erneuern stark absinkt.

Diese Vermutung wurde jedoch durch negative Analysen auf Schwefel widerlegt, und selbst im Massenspektrometer konnten keine alkylierten Thiophene nachgewiesen werden. Um so mehr richtete sich das Augenmerk auf die extrahierende Wirkung von Schwefelsäure auf Olefine, was durch eine Hydrierung bestätigt wurde, in welcher 0,86 Mol Wasserstoff pro Mol Alkylbenzol aufgenommen wurden, was durchschnittlich einer Doppelbindung in der Seitenkette gleichkommt. Allerdings darf die Möglichkeit von Dienen und Trienen nicht ausser Acht gelassen werden.

Der Einfluss der Vorbehandlung der Alkylbenzole durch Ausschütteln mit Schwefelsäure als einfache technische Reinigungsmethode wurde in einer weiteren Versuchsserie untersucht, wobei die Schütteldauer bei konstantem Volumenverhältnis variiert wurde und die anschliessende Sulfonierung und Farbbestimmung als Charakterisierung diente. Durch gaschromatographische Analysen der ausgeschüttelten Edukte konnten keine nachweisbaren Unterschiede gefunden werden. Dagegen zeigte die Hydrierung einer ausgeschüttelten DB_{JN}-Probe eine Aufnahme von nur 0,052 Mol Wasserstoff pro Mol Alkylbenzol, womit erwiesen ist, dass sich die reinigende Wirkung der Schwefelsäure hauptsächlich auf die extrahierende Wirkung olefinischer Anteile bezieht.

Beide Ausgangsprodukte wurden mit 50 Gew. % Schwefelsäure (96-proz.) in einer Schüttelmaschine ausgeschüttelt, zentrifugiert und je 50 g in Methylenchlorid sulfoniert.

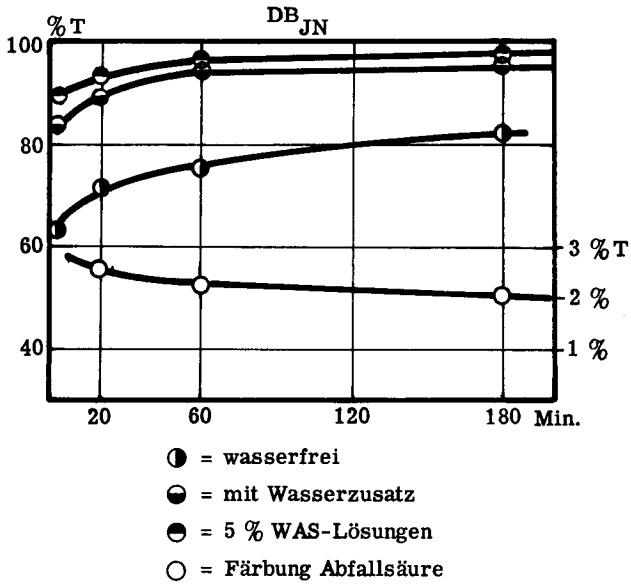


Fig. 20a Färbung = f (Schütteldauer mit H_2SO_4 1:2)

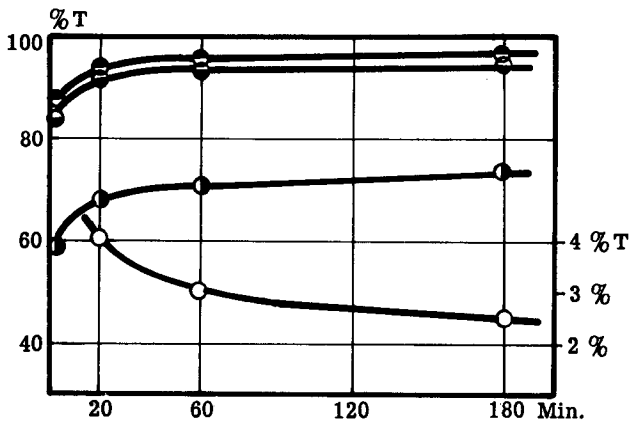


Fig. 20b

Im unteren Teil der graphischen Darstellungen der Versuche (Fig. 20a und 20b) wurden jeweils die Farbwerte der Abfallsäuren eingezeichnet. In erster Linie geht daraus hervor, dass sich nach 40 - 60 Minuten das Gleichgewicht eingestellt hat und ohne Erneuerung der Schwefelsäure keine wesentliche Verbesserung mehr erreicht werden kann. Auffallend ist auch, dass sich die färbenden Anteile aus dem DB_{JN} besser entfernen lassen, was aus den höheren Endwerten der neutralisierten Produkte wie auch aus der sogar von Auge sichtbaren tieferen Färbung der Abfallsäure hervorgeht.

Es werden damit auch die guten Resultate der Oleumversuche erklärlich, bei welchen das Oleum nicht nur das Schwefeltrioxid für die Sulfonierung liefert, sondern die entstehende Schwefelsäure als Extraktionsmittel für die färbenden Anteile wirkt.

Unter Berücksichtigung der technischen Gewinnungs- und Reinigungsmethode der Alkylbenzole durch Destillation, wobei sich der Siedebereich des Destillates über ca. $50^{\circ}C$ erstreckt, sah man eine weitere Lokalisierungsmöglichkeit der färbenden Anteile in einer nochmaligen verfeinerten Destillation unter Aufteilung in fünf Fraktionen, die einzeln sulfoniert über den Gehalt an Farbkomponenten Auskunft geben sollten. Man suchte also eine grobe Auftrennung im Sinne der präparativen Gaschromatographie, welche eine wirkliche Auftrennung in die einzelnen Komponenten erlauben würde und mit welcher sich vielleicht sogar die für die Färbung verantwortliche Verbindung isolieren liesse, sofern es sich um einen einzelnen Stoff handelt und nicht allgemein die oxydative Wirkung für alle Komponenten je nach ihrer Stabilität verantwortlich ist.

Die Rektifikation erfolgte in einer 1,5 m hohen, vakuumisolierten, mit 4 mm Raschigringen gefüllten, heizbaren Kolonne unter 0,04 - 0,2 mm Hg Vakuum. Das folgende Destillationsprotokoll erläutert die Bedingungen während der Destillation:

		Temperatur °C					
Fraktion	Zeit	Blase	Kolonne	Destillat	Druck mm Hg	Menge g	% des Gesamten
JN I	0	179	86	70	0,1		
	6h20	202	93	107	0,15	88,8	25,4
	II 11 07	208	110	112	0,15	71,3	20,4
	III 12 47	209	116	118	0,2	53,0	15,2
	IV 13 44	212	121	123	0,2	61,6	17,6
V 15 31	221	125	127	0,2	63,3	18,1	
TP I	0	144	72,5	74	0,04		
	2h50	176	80	89	0,06	76,4	21,8
	II 4 30	196	93	95	0,06	68,0	19,4
	III 5 05	202	97	99	0,06	57,6	16,5
	IV 7 30	206	105	105	0,08	54,3	15,5
V 10 20	244	111	120	0,1	84,0	24	

Um die durch Destillation erzielte Auftrennung zu prüfen, wurden die einzelnen Fraktionen im Gaschromatographen untersucht, doch überlagern sich die einzelnen Komponenten in den benachbarten Fraktionen so stark, dass sich eine quantitative Auswertung der in den einzelnen Fraktionen auftretenden, undefinierten Produkte nicht rechtfertigte. Es konnte jedoch eine deutliche Anreicherung der tiefersiedenden Anteile mit kurzer Retentionszeit in den ersten Fraktionen festgestellt werden (Fig. 21).

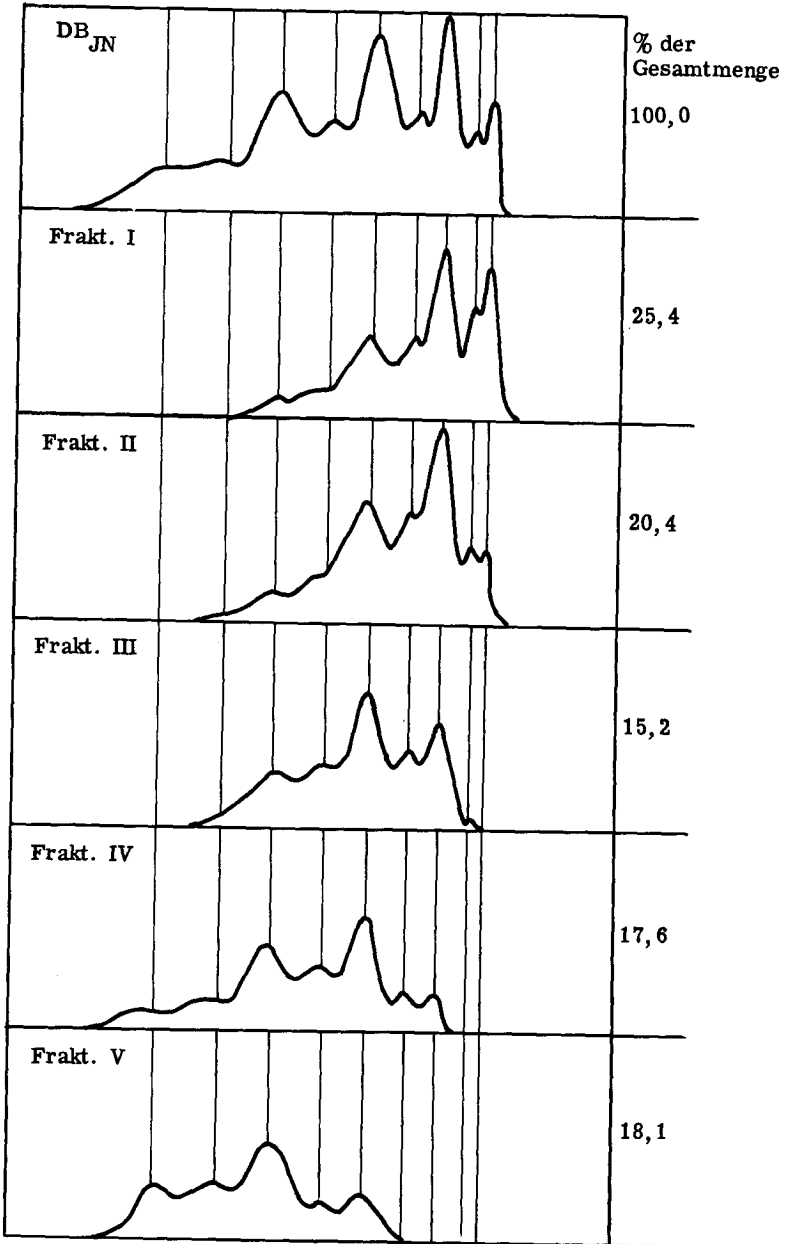


Fig. 21 Gaschromatogramme der 5 Fraktionen von DB_{JN}

Von den erhaltenen Fraktionen wurden je 50 g in der Düsenapparatur unter Anwesenheit von 200 g Methylchlorid als Lösungsmittel sulfoniert. Beim Tetrapropylen-Typ wurde die Entstehung der Färbung während dem Eintragen des Schwefeltrioxides verfolgt, während beim JN-Typ die entsprechenden Endwerte beim Molverhältnis 1 : 1 ermittelt wurden.

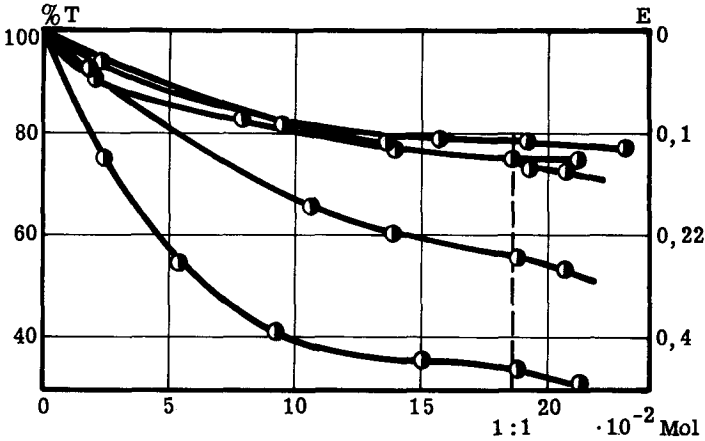
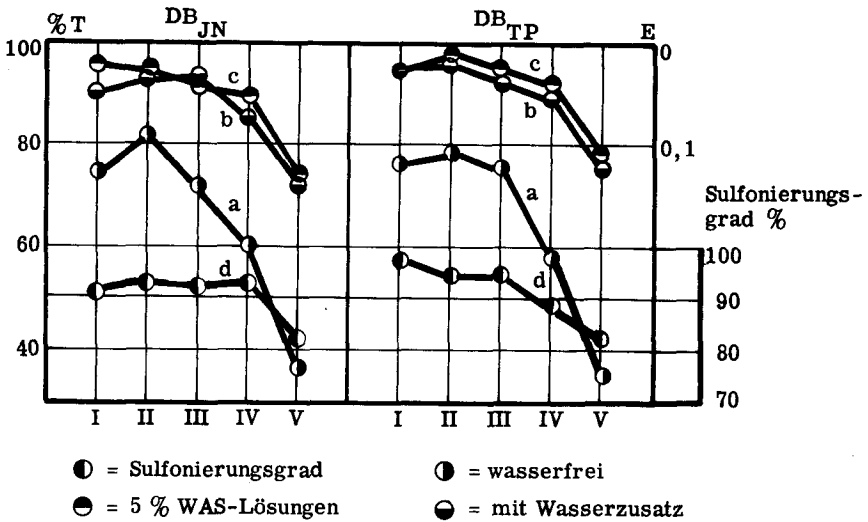


Fig. 22 Farbverlauf während der Sulfonierung der Fraktionen I - V von DB_{TP}



- = Sulfonierungsgrad
- = wasserfrei
- = 5 % WAS-Lösungen
- = mit Wasserzusatz

Fig. 23 Färbung = f (Fraktionen)

Bei der Sulfonierung der einzelnen Fraktionen von DB_{JN} und DB_{TP} wurden vier Charakteristika bestimmt. Durch Entnahme von 3 ml aus dem Reaktor, der 209 ml Reaktionsgemisch mit 0,2 Mol Alkylbenzol enthält, wurde die Farbe der freien Säure beim Molverhältnis 1 : 1 bestimmt bei 420 m μ (Fig. 23 Kurven a).

Durch Zugabe von 10 Tropfen Wasser zu den einzelnen Proben erhielt man eine wesentliche Aufhellung der Färbung und Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen (Fig. 23 Kurven b). Diese zweiten Werte sind das Kriterium für die bleibenden Färbungen und die entsprechenden Kurven zeigen, sofern der Sulfonierungsgrad nicht wesentlich schwankt, auch einen ähnlichen Verlauf wie die 5 % WAS-Lösungen (Fig. 23 Kurven c).

Um den Sulfonierungsgrad des Produktes in der Farbmessung mitzubersichtigen und einen absoluten Wert angeben zu können, wurden nach beendeter Reaktion 25 ml des Reaktionsproduktes in einer äthanolischen Lösung (25 %) mit 5n-Natronlauge neutralisiert und der Gehalt an Sulfonat mit der Cetavlonmethode bestimmt. Durch entsprechendes Verdünnen wurde eine 5 % WAS-Lösung hergestellt, deren Werte die Kurven d in Fig. 23 als letztes Kriterium ergaben.

Die Sulfonierungsgrade sind in beiden Fällen DB_{JN} und DB_{TP} bei den Fraktionen V erheblich niedriger, was besagt, dass die unsulfonierbaren Teile vornehmlich im Schlussdestillat enthalten sind.

Aus diesen Befunden geht eindeutig hervor, dass durch eine Verengerung des Siedebereichs nach tieferen Werten (Ausscheiden der höchstsiedenden 20 %) eine bedeutende Verbesserung von Farbe und Sulfonierungsgrad erreicht werden kann.

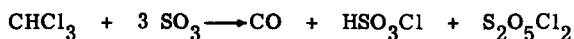
10. Flüssig-Flüssig-Sulfonierung

Durch theoretische Ueberlegungen bei der gasförmigen Sulfonierung gewinnt man den Eindruck, dass die Schwefeltrioxid-Konzentration am Gasblasenfilm verhältnismässig hoch ist und deshalb die Möglichkeit örtlicher Ueberhitzungen gegeben sein könnte. Es stellte sich deshalb die Frage, ob durch vorheriges Verdünnen des flüssigen Schwefeltrioxides in einem inerten Lösungsmittel und einem geeigneten milden Kontakt eine Verbesserung bezüglich der Farbbildung zu erwarten sei.

Entsprechend der Stabilität der einzelnen Lösungsmittel gegenüber gasförmigem Schwefeltrioxid galt es, zuerst den Einfluss von flüssigem Schwefeltrioxid auf die in Frage kommenden Lösungsmittel Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthan, Tetrachloräthylen, Monofluortrichlormethan (Frigen), Schwefeldioxid und Butan zu prüfen. Dabei spielen die herrschenden Bedingungen eine entscheidende Rolle.

Das Schwefeldioxid verhält sich dem Schwefeltrioxid gegenüber inert und zeigt keine Färbung beim Mischen in jedem Verhältnis, einzig sein tiefer Siedepunkt (-10°C) erschwert in gewisser Masse die Handhabung in labormässigen Versuchen. Das Monofluortrichlormethan wäre ein sehr zweckmässiges Lösungsmittel, um temperaturmässig mit den Gasförmig-Versuchen vergleichbare Bedingungen zu erreichen, jedoch tritt bei Zugabe von flüssigem Schwefeltrioxid eine Dunkelfärbung und Trübung auf, die es als Direktüberträger ausscheiden lässt. Aus den gleichen Gründen kommen Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Butan nicht in Frage.

Im übrigen reagiert Chloroform mit Schwefeltrioxid unter Bildung von Chlorsulfonsäure (1), (2):



Auch Tetrachlorkohlenstoff geht eine sehr unangenehme Reaktion ein:



nach welcher Phosgen gebildet wird.

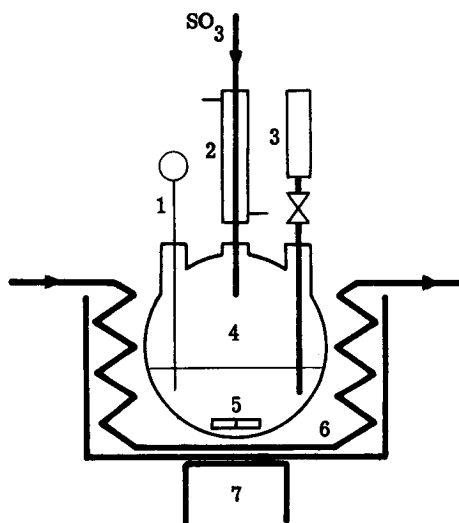
Einzig das 1, 2-Dichloräthan wird in der Literatur als weitgehend beständig bezeichnet, indem nach 14 Tagen bei Zimmertemperatur nur 3 % umgesetzt wurden.

(1) Marzus, Z. allgem. anorg. Chem. 249, 279 (1942)

(2) Armstrong, Proc. Roy. Soc. 18, 502 (1870)

Apparatur und Arbeitsweise

Um die Versuche mit den niedrigsiedenden Lösungsmitteln zu ermöglichen und anschliessend vergleichen zu können, musste der Reaktor auf -15°C gekühlt werden. Deshalb wurden der Reaktor sowie der aufgesetzte Rückflusskühler und nötigenfalls der Sulfoniermittel-Tropftrichter mit Sole von -25°C gekühlt. Dabei entstand einzig der Nachteil, dass das Schwefeltrioxid beim Herstellen des Sulfoniergemisches an den Wänden kristallisierte und in der Folge für die Sulfonierung verloren ging. Spezielles Augenmerk war auf die Konzentrationsverhältnisse untereinander gerichtet, was kleinere Abänderungen an der Apparatur mit sich brachte. Es wurde versucht, die im theoretischen Teil entwickelten Konzentrationskontakte zu untersuchen.



- 1 Thermometer
- 2 SO_3 -Kondensier
- 3 Tropftrichter mit DB
- 4 Sulfonierkolben
- 5 Lösungsmittel
- 6 Kühlsolebad
- 7 Magnetrührer

Fig. 24

Flüssig-Flüssig-Sulfonierapparatur

Im einfachsten Falle wurde das Alkylbenzol im Lösungsmittel verdünnt vorgelegt und das gasförmige Schwefeltrioxid einer erwärmten Stahlflasche entnommen, um im Rückflusskühler kondensiert flüssig dem Reaktor zugeführt zu werden. Dadurch waren örtliche Ueberhitzungen nicht ausgeschlossen, weil reines Schwefeltrioxid in Tropfengrösse in die relativ hohe Alkylbenzolkonzentration eingetragen wurde.

Eine Verbesserung der Konzentrationsverhältnisse brachte die kontinuierliche Zugabe sowohl von Schwefeltrioxid wie von Alkylbenzol. Dies hat den Vorteil, dass beide Edukte während der ganzen Reaktionsdauer in starker Verdünnung zur Reaktion gelangten.

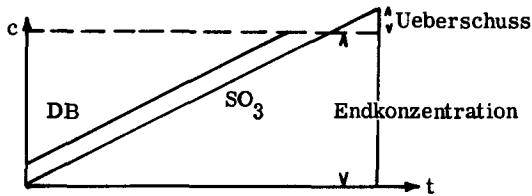


Fig. 25 Konzentrationsverhältnisse bei Parallelzugabe

Wichtig ist dabei, dass zu Beginn ein Alkylbenzolüberschuss vorhanden ist, damit eine Reaktion des eintretenden Schwefeltrioxides mit dem Lösungsmittel weitgehend verhindert werden kann. Mit fortschreitender Reaktionsdauer wird sich überschüssiges Schwefeltrioxid auch an bereits gebildete Sulfonsäure binden.

Eine weitere Milderung der Bedingungen wurde durch Vorverdünnen des flüssigen Schwefeltrioxides mit verflüssigtem Schwefeldioxid und kontinuierliche Zugabe der Lösungen unter der Flüssigkeitsoberfläche angestrebt. Da das Verbindungsrohr mit Düse zwischen Tropftrichter und Reaktionsgemisch nicht gekühlt werden konnte, erhielt man im Rohr Verdampfungsrückschläge des Schwefeldioxides, welche ein gleichmässiges Eintragen und somit konstante Bedingungen erschwerten.

Apparaturmässig ergab sich aus den letztgenannten Erfahrungen, dass durch Anwendung von Druck mit Schwefeldioxid ein gut kontrollierbarer Verdünnungskreislauf erhalten werden kann, welcher erlaubt, das flüssige Schwefeltrioxid mit Schwefeldioxid verdünnt in den Reaktor einzuführen und das durch die Reaktionswärme verdampfende Schwefeldioxid wieder über dem Verdünnungsgefäss zu verflüssigen. Man beschränkte sich jedoch absichtlich in dieser Arbeit auf das drucklose Arbeitsprinzip.

a) Versuche mit vorgelegtem Alkylbenzol

In den hier zusammengefassten Versuchen wurden jeweils 50 g Alkylbenzol (DB_{JN}) in 150 ml entsprechendem Lösungsmittel vorgelegt. Die Zugabe des Schwefeltrioxides erfolgte tropfenweise (30 - 40 Tropfen/Min. = ca. 0,5 ml). Die Menge wurde durch 3 Messungen von Tropfenzahl und Gewicht bestimmt, indem 630 ± 5 Tropfen 17,5 g SO_3 entsprachen, was einen Ueberschuss von ca. 10 % ausmacht.

Beim Auftreffen des ersten Tropfens auf die mit einem Magnetrührer stark bewegte Flüssigkeitsoberfläche konnte eine kurzfristige intensive Verfärbung festgestellt werden, die jedoch bis zum Auftreffen des folgenden Tropfens durch Verdünnung

nicht mehr feststellbar war. Die Farbe der gesamten Reaktionsmasse wechselte nur allmählich über gelb zu einem intensiven Rot, welches bei Zugabe von Wasser wieder verschwand und eine Gelbfärbung zurückliess.

Lösungs- mittel	SO ₃	Temp.< °C	Färbung % T			Sulf. grad %	Bemerkungen
			-H ₂ O	+H ₂ O	5% WAS		
CH ₂ Cl ₂	purum	- 8 +2	5	50	63	70	klares R. P.
CH ₂ Cl ₂	+ SO ₂	-10 +9	13	48	65	--	SO ₃ fest im TT
(ClCH ₂) ₂	purum	- 6 -1	3	24	44	90	dunkel, klar
CHCl ₃	purum	-10 -4	12	16	54	81	Ausscheidungen

b) Versuche mit Parallelzugabe

Diese Serie mit DB_{JN} ist gekennzeichnet durch kontinuierliches, gleichmässiges Eintragen beider Edukte im gleichen Molverhältnis in 150 ml Lösungsmittel. Das Alkylbenzol wurde unter der Flüssigkeitsoberfläche an der Kolbenwand zugegeben, während das Schwefeltrioxid in den zentralen Strudel eingetroppt wurde. Auch in diesem Falle beobachtete man eine kurzfristige, jedoch geringere Farbverdunkelung.

Lösungs- mittel	SO ₃	Temp. < °C	Färbung % T			Sulf. grad %	Bemerkungen
			-H ₂ O	+H ₂ O	5% WAS		
CH ₂ Cl ₂	purum	+ 3 + 8	14	64	73	-	klare Lösung
CH ₂ Cl ₂	purum	+ 3 +10	16	57	65	92	je schneller SO ₃ um so dunkler R. P.
CH ₂ Cl ₂	purum	- 8 - 2	6	54	62	82	bei Z. T. dunkler
CH ₂ Cl ₂	purum	- 8 + 4	5	44	73	91	SO ₃ -Ueberschuss
CH ₂ Cl ₂ *	purum	-10 - 3	8	58	83	89	
CH ₂ Cl ₂ **	purum	- 9 - 2	4	23	78	80	lange orange
(CH ₂ Cl) ₂	50 g SO ₂	-12 +10	15	16t	-	97	Reaktion brannte durch
(CH ₂ Cl) ₂	purum	-10 + 4	16	53	66	76	
(CH ₂ Cl) ₂	50 g SO ₃	- 8 + 2	20	42	73	98	Stehen lassen: schwarze Ausscheidg.
(CH ₂ Cl) ₂ **	purum	- 9 - 1	4	9t	83	90	
CCl ₄	purum	+ 5 +15	20	58	74	96	Ausscheidungen
SO ₂	purum	-11 - 7	2	49	44t	81	
C ₄ H ₁₀	purum	-14 - 7	-	-	-	-	Endprodukt: schwer löslich
(CCl ₂) ₂	purum	-10 + 8	33	-	73		gute Beständigkeit schlechte Farbe

*) Zusatz von 0,5 g Hydrochinon

***) Zusatz von 0,5 g H₂SO₄

c) Versuche mit beidseitigem Verdünnen

Die Schaffung mildesten Bedingungen durch Verdünnen beider Edukte wird durch die kleine Beständigkeit fast aller Lösungsmittel gegenüber flüssigem Schwefeltrioxid erschwert. Einzig Schwefeldioxid kann in jedem Verhältnis mit Schwefeltrioxid gemischt werden, ohne angegriffen zu werden. Der niedrige Siedepunkt des Schwefeldioxids (-10°C) führte zu Verdampfungsrückschlägen im Einleitungsrohr, das nicht gekühlt werden konnte, womit ein gleichmässiges Eintragen erschwert wurde. In allen drei Versuchen wurde Methylenchlorid als Lösungsmittel verwendet und das Schwefeltrioxid in einem Tropftrichter (TT) mit 50 g Schwefeldioxid gemischt.

Temp. < °C	Färbung % T			Sulf. grad %	Bemerkungen
	-H ₂ O	+H ₂ O	+ Pyridin		
-10 -5	20	77	87	24,5	SO ₃ -Kristalle an der TT-Wand
-15 -4	9	66	76	79	
-10 -2	30	77	86	-	

d) Diskussion

Die Untersuchung des Einflusses der Konzentrationsverhältnisse bei der Flüssig-Flüssig-Sulfonierung auf die Färbung hat gezeigt, dass das Verdünnen des flüssigen Schwefeltrioxids vor dem Kontakt mit Alkylbenzol von grosser Bedeutung ist, sofern nicht eine sofortige Verteilung auf mechanischem Wege (Rühren, Bypass mit hoher Durchflussgeschwindigkeit, im Rührsystem eingebaute Düsen usw.) erreicht werden kann.

Die Verkürzung der Verweilzeit des Alkylbenzols im Reaktor durch Parallelzugabe beider Edukte bringt eine wesentliche Verbesserung mit sich, was mit den Ergebnissen der Düsenversuche übereinstimmt.

Dies weist auch die Richtung für erfolgversprechende Verfahren, indem als Grundbedingungen eine kurze Verweilzeit und eine schnelle Wärmeabfuhr gefordert werden muss. Sofern ein Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt (zur Temperaturkontrolle) und nur geringer Löslichkeit des Endproduktes, jedoch grosser Löslichkeit der Edukte gefunden werden kann, bietet sich die Möglichkeit, den in Fig. 10 beschriebenen Reaktor zu modifizieren, indem das flüssige Schwefeltrioxid im Bypass dem kondensierten Lösungsmittel zugegeben wird. Letzterer wird axial gegenüber dem Alkylbenzolzufluss eingeführt. Je nach den Dichteverhältnissen von Lösungsmittel und Endprodukt kann das Sulfoniergemisch über einen Ueberlauf oder am Boden abgezogen werden.

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

Lebenslauf

Ich, Jörg Heinrich Hoffmann, wurde am 11. Februar 1933 als jüngster Sohn des Emanuel Hoffmann und der Alice, geborene Burckhardt, in Basel geboren.

Nach dem Besuch der Primarschule in Heerbrugg und zweier Jahre Sekundarschule Berneck, kam ich 1947 an das Gymnasium der Kantonsschule St. Gallen. 1953 erwarb ich an der Alpinen Mittelschule Davos das Maturitätszeugnis Typus C. Im Herbst 1954 immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und erhielt im Januar 1959 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Anschliessend begann ich am anorganisch-technischen Institut von Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Promotionsarbeit und war während 1 1/2 Jahren als Praktikumsassistent tätig.

Zürich, im November 1962