

Sulfierungen mit Schwefeltrioxid*

Von ERNST GRAF

Fabrikationsabteilung Chemikalien, Sandoz AG, Basel

Professor August Guyer gewidmet

Summary

After a brief discussion of the advantages and disadvantages of the sulfonation process using gaseous sulfur trioxide it is attempted to determine the limits of the industrial application of this method. Economical use of this sulfonation method implies a continuous production of one or only a few products of high output with chemically clear reactions.

Further, some classes of chemical compounds are discussed for which the sulfonation process using gaseous sulfur trioxide is not so common in industrial practice.

Regarding unsaturated carboxylic acids and their esters a practicable method to get surface active compounds by means of gaseous sulfur trioxide is given, whereas when sulfonating unsaturated oxycarboxylic-acid esters, some difficulties were encountered. A further investigation concerns α -olefines and naphthalene, the latter being transferred to water-free 1-naphthalene-sulfonic acid.

* Eingegangen am 3. April 1967.

1. Einleitung

Die Sulfierung** organischer Verbindungen mittels SO_3 hat heute vor allem bei der Herstellung von waschaktiven Substanzen Eingang in die Technologie solcher Verbindungen gefunden. Hauptsächlich werden Alkylarylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Sulfate von Äthylenoxydaddukten auf diese Weise erzeugt. Die Erstgenannten werden üblicherweise unter Verwendung von Oleum hergestellt, während die beiden letzteren Produktgruppen zwecks Erzielung guter Qualität den Einsatz von Chlorsulfonsäure bedingen. Das SO_3 -Verfahren ist jedoch nicht auf die genannten Verbindungsklassen beschränkt.

** Das Wort Sulfierung wird in diesem Artikel als Sammelbegriff für Sulfonierung und Sulfatierung verwendet.

2. Vor- und Nachteile der Sulfierung mit SO_3

Die Vorteile der Arbeitsweise mit SO_3 kommen hauptsächlich dort zur Geltung, wo sonst mit großen Schwefelsäureüberschüssen gearbeitet werden muß. Bei Umstellung auf das SO_3 -Verfahren, bei welchem praktisch stöchiometrische oder nur wenig darüber liegende Sulfierungsmittelmengen eingesetzt werden, ergibt sich in der Folge eine Einsparung an zur Neutralisation nötigen Alkalien, überdies werden die Produkte salzärmer, auch entsteht keine Abfallsäure. Dazu kommt in manchen Fällen eine geruchliche Verbesserung. Bei großen Kapazitäten kann somit billiger fabriziert werden. Den augenscheinlichen Vorteilen stehen jedoch auch Nachteile gegenüber, die eine generelle Anwendung dieses Verfahrens nicht ratsam erscheinen lassen. In erster Linie ist hier die starke chemische Reaktivität des SO_3 im Vergleich zu Schwefelsäure anzuführen. Somit kann seine heftige Reaktionsfähigkeit vor allem bei konzentrierter Anwendung zu Verkohlungen oder unkontrollierbaren Kondensationen führen. Es sind denn auch kaum Anwendungen bekannt, bei denen flüssiges SO_3 unverdünnt direkt auf den zu sulfierenden Stoff einwirkt. Zur Dämpfung der Reaktionsfähigkeit des SO_3 bedient man sich eines der folgenden Mittel:

- Anwendung von gasförmigem SO_3 , mit Luft oder einem Inertgas verdünnt.
- Verdünnung mittels Lösungsmitteln, sei es, daß das SO_3 darin gelöst oder aber das Rohmaterial damit verdünnt werde.
- Verwendung von SO_3 -Komplexen, wie z. B. SO_3 -Dioxan, SO_3 -Pyridin usw.

Die zuletzt angeführte Methode eignet sich wohl eher für Synthesen in kleinem Maßstab, während die beiden ersten, allein oder in Kombination, auch für großtechnische Produktionen in Frage kommen können.

3. Abgrenzung des Einsatzgebietes nach wirtschaftlich-technischen Gesichtspunkten

Die nachfolgenden Betrachtungen über die Einsatzmöglichkeiten des SO_3 -Verfahrens beziehen sich ausschließlich auf die großtechnische Produktion. Durch das im vorangehenden Abschnitt Gesagte ist die günstigste Form des Einsatzes von SO_3 vorgegeben: gasförmig, verdünnt mit Luft oder u. U. mit einem Inertgas. Da das Abdestillieren des SO_3 aus Oleum oder das Verdampfen von flüssigem SO_3 (in stabilisierter Form erhältlich) umständliche und wegen der Handhabung unangenehme Operationen sind, bleibt als im großen tatsächlich gangbarer Weg nur die Erzeugung von SO_3 aus Schwefel durch Verbrennung zu SO_2 und nachfolgende katalytische Oxydation zu SO_3 . Es sind denn auch eine Reihe solcher SO_3 -Produktionsanlagen zusammen mit den zur Sulfierung nötigen Apparaten im Handel; es seien die Kompaktanlagen von Ballestra (Mailand), Mazzoni (Busto Arsizio) und Chemithon (Lizenznehmer:

Lurgi) erwähnt. Unter günstigen Umständen kann auch ein SO_3 -Luft-Gemisch aus einer nahegelegenen Schwefelsäurefabrik, die nach dem Kontaktverfahren arbeitet, über eine Versorgungsleitung bezogen werden. Die Konzentration des SO_3 im Trägergas wird somit kaum über 8 Vol.-% betragen; sie muß in engen Grenzen konstant gehalten werden, da die SO_3 -Menge genau dosiert werden muß.

Da das durch Verbrennung von Schwefel entstandene SO_3 -Luft-Gemisch kontinuierlich anfällt, muß auch die angeschaltete Sulfieranlage kontinuierlich oder halbkontinuierlich arbeiten. Unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Gesichtspunkte ergeben sich folgende Voraussetzungen, die im Idealfall bei der Anwendung der SO_3 -Technik erfüllt sein sollen:

- große Produktion, in der Größenordnung von 2000 bis 5000 Jahrestonnen Sulfierungsprodukt,
- möglichst nur ein einziges oder allenfalls einige wenige Produkte, die pro Anlage sulfiert werden müssen,
- Ausgangsmaterialien mit chemisch eindeutigem Reaktionsverlauf, z. B. Alkylaromaten, gesättigte Fettalkohole usw.),
- Anlage zur Erzeugung von SO_3 muß ohne Unterbrüche in Betrieb gehalten werden können.

Zum letzten Punkt ist anzufügen, daß es natürlich auch möglich ist, das kontinuierlich anfallende SO_3 periodisch auf verschiedene Reaktoren zu verteilen oder aber bei Nichtgebrauch als Sulfierungsmittel daraus u. U. Schwefelsäure herzustellen.

Bei Nichterfüllen der obigen Kriterien ist die Anwendung des SO_3 -Verfahrens wohl nur in speziell gelagerten Einzelfällen berechtigt.

4. Einsatzgebiete nach chemischen Kriterien

Die nachfolgende Übersicht erhebt keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit. Sie gliedert sich auf nach Verbindungen, die ohne weiteres in käuflichen kompakten Standardanlagen mittels SO_3 sulfiert werden können, und nach solchen, die infolge ihrer chemischen Struktur spezielle Verfahrensweisen erfordern. Die erste Gruppe ist dabei nur sehr kurz behandelt; aus der zweiten Gruppe sind einige Verbindungen gewählt worden, mit denen der Verfasser praktisch gearbeitet hat.

4.1 Verbindungen, die sich zur Sulfierung in Standard-Anlagen eignen

Die kompakten käuflichen Apparaturen zur Sulfierung mittels SO_3 (durch Verbrennung von Schwefel hergestellt) werden hauptsächlich für folgende Verbindungsklassen angeboten:

4.1.1 Sulfonation von Alkylarylkohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylole, geradkettige und verzweigt-kettige Alkylbenzole).

4.1.2 Sulfatierung von

Fettalkoholen

Alkylphenolen

äthoxylierten Fettalkoholen und Alkylphenolen

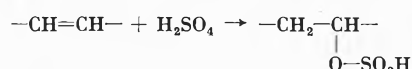
Bei diesen Verbindungen greift die Sulfierung vorzugsweise an einer bestimmten Stelle an, und es entstehen mehr oder weniger einheitliche Sulfierungsprodukte. Sie sind u. a. in den diesbezüglichen Prospekten der Apparatelieferanten behandelt, so daß sich ein näheres Eintreten erübrigt. Es sei lediglich angefügt, daß das Verhältnis SO_3 zu Ausgangsmaterial so gewählt werden muß, daß möglichst wenig unsulfurierte Anteile verbleiben, daß aber andererseits keine Übersulfonation stattfindet (z. B. bei Alkylaromaten zu Sulfonen, Anhydriden). Auch die Farbe des Endproduktes wird als Kriterium bei der Wahl der SO_3 -Menge mitspielen.

4.2 Verbindungen, die speziellere Techniken verlangen

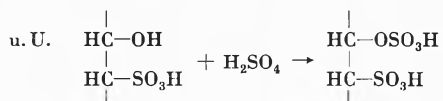
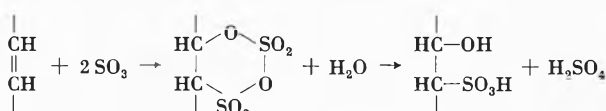
4.2.1 Ungesättigte Carbonsäuren

Als Modell betrachten wir die Ölsäure. Sulfurierte Ölsäure wurde und wird als oberflächenaktive Substanz für mannigfache Zwecke in der Textilchemie, aber auch für andere Anwendungsgebiete verwendet.

Während bei der herkömmlichen Sulfierung von ungesättigten Verbindungen mit Schwefelsäure Sulfate (Ester) entstehen



sind die Verhältnisse bei Anwendung von SO_3 komplizierter. An und für sich werden bei der Sulfierung ungesättigter Verbindungen pro Doppelbindung 2 Mole SO_3 verbraucht, indem folgende Reaktion stattfindet:



Carbysulfatreaktion,

siehe LINDNER, *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe* (1954)

Bei der Hydrolyse des zuerst gebildeten Sechseringes entsteht also i. a. ein Hydroxy-Sulfat, unter speziellen Bedingungen eventuell primär oder sekundär ein Sulfat-Sulfonat. Bei Carbonsäuren nun verläuft diese Reaktion nicht oder nur zu einem kleinen Teil nach obigem Schema. Schon durch RÜEGGERBERG *et al.*¹ wird darauf hingewiesen, daß bei Ölsäure, die mit SO_3 in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel sulfoniert wurde, pro Doppelbindung nur 1 Mol SO_3 verbraucht wird, daß also die Carbysulfatreaktion nur in geringem Maße stattfindet. Interessanterweise bleibt dabei der ungesättigte Charakter der Verbindung weitgehend erhalten. Bei einer Temperatur von -10°C entstanden etwa 54% ungesättigtes Sulfonat, 28% Hydroxysulfonat und 17% Sulfonat-Sulfat.

¹ AP 2743288 vom 24. April 1956.

Die Herstellung von sulfurierten Ölsäuren für die Zwecke der Textilchemie unter Verwendung von SO_3 ist nur dann sinnvoll, wenn die Bildung von Hydroxysulfonaten und Sulfonaten-Sulfaten möglichst eingedämmt werden kann, da diese Stoffe weit schlechtere oberflächenaktive Eigenschaften haben als die nach herkömmlichen Methoden hergestellten Sulfate. Andererseits haben die Sulfonate gegenüber den Sulfaten verbesserte Hydrolyse-eigenschaften, vor allem im sauren Medium, aufzuweisen. Ein praktisch gangbarer Weg, um zu solchen Sulfonaten zu kommen, ist folgender:

Technische Ölsäure wird bei niedriger Temperatur (0 bis 5°) in einem geeigneten chlorierten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel unter guter Kühlung mit total etwa 1,2 Mol SO_3 in Form eines 4 bis 12 Vol.-% SO_3 enthaltenden SO_3 -Luft-Gemisches sulfoniert. Nach erfolgter Wasserzugabe und Neutralisation wird das Lösungsmittel möglichst vollständig abgetrennt und die Masse noch zweimal mit demselben Lösungsmittel extrahiert.

Die Sulfonsäure wird anschließend auf 100° aufgeheizt, wobei der pH-Wert stets zwischen 5 und 6 zu halten ist. Im Verein mit Wasser destilliert noch etwas Lösungsmittel weg. Nachher erfolgt Einstellung auf den gewünschten pH-Wert und die gewünschte Konzentration.

Die hellgelbe, klare, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit ergibt gute Netzwerke im Bereiche von pH 2 bis 10, speziell z. B. auch in Carbonisiersäure (Schwefelsäure 40°Be), die Hartwasserbeständigkeit bis zu 30°dH ist gut. Das Produkt kann für die verschiedensten Zwecke eingesetzt werden.

4.2.2 Ungesättigte Carbonsäure-Ester

Bei Estern, bedingt durch die Blockierung der freien Carboxylgruppe, werden 2 Mole SO_3 pro Doppelbindung benötigt, es findet also die Carbysulfatreaktion statt, wie sie unter 4.2.1 erwähnt wurde. Bei der Hydrolyse solcher Verbindungen entstehen vor allem Hydroxysulfonate, neben Sulfaten-Sulfonaten, daneben beträchtliche Mengen anorganischer Salze. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, hat sich die vorgängige Sulfierung freier Ölsäure, wie unter 4.2.1 beschrieben, und die nachfolgende Veresterung mit dem gewünschten Alkohol bewährt (siehe auch RÜEGGERBERG, AP 2743288).

Der Alkohol kann direkt zur Sulfiermasse gegeben werden; je nach Siedepunkt und anderen Eigenschaften des Alkohols wird man die Veresterungsmethode wählen. Es sei auch hier ein Verfahren angegeben, das sich praktisch bewährt hat.

Nach erfolgter Sulfierung der Ölsäure, wie unter 4.2.1 beschrieben, wird das verwendete Lösungsmittel unter Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur abdestilliert, worauf 5 Mole Butylalkohol zugegeben werden. Die Veresterung geschieht während 4 h bei Zimmertemperatur. Sodann wird nach Wasserzugabe wiederum bei Zimmertemperatur neutralisiert. Zur Hydrolyse etwaiger Ester, die sich an der Sulfonsäuregruppe gebildet haben, muß dann auf 100° aufgeheizt werden, wobei das mit dem Alkohol abdestillierende Wasser stets ergänzt werden muß, ebenso ist der pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 zu halten. Zum Schluß wird die gewünschte Konzentration eingestellt.

Das Verfahren führt auch mit nur geringen Alkoholüberschüssen zum Ziel, der erreichte Veresterungsgrad ist etwas tiefer. Man wird diese Methode vor allem dann wählen, wenn wasserlösliche Alkohole oder solche hohen Siedepunktes einzusetzen sind.

Wie schon gesagt, kann diese Veresterungsmethode mannigfach variiert werden, es ist auch z. B. der Einsatz eines Lösungsmittels, das bei der Veresterung gebildete Wasser fortlaufend azeotrop entfernt, möglich.

Bezüglich Netzwirkung sind die so erhältlichen Ester-sulfonate vergleichbar mit sulfatierten Estern, die durch Sulfatierung vorgebildeter Ester mittels Schwefelsäure zu erhalten sind. Ihre Hydrolysebeständigkeit in stärker alkalischen Lösungen ist aber besser.

Wie auch die unter 4.2.1 genannte Sulfiermethode nicht auf die Ölsäure beschränkt ist, können ebenfalls Ester anderer Carboxylsäuren mit diversen Alkoholen erhalten werden.

4.2.3 Ungesättigte Oxycarbonsäuren bzw. -ester

Als Beispiel soll hier nicht eine freie Säure, sondern das Ricinusöl dienen, ein Triglycerid der Ricinolsäure, dessen Sulfatierungsprodukte mit Schwefelsäure seit langem als Textilhilfsmittel bekannt sind. Nach NAIK und DESAI² soll mit SO₃ in Petroläther als Lösungsmittel ein stabiles Produkt entstehen, wobei etwa 12 Mole SO₃ pro Mol Ricinusöl angewandt wurden. Ältere Patente beschreiben ferner die Behandlung von Ricinusöl mit SO₃ in Tetrachloräthylen³ und von Ricinolsäure mit SO₃ in Tetrachlorkohlenstoff bei Temperaturen unter 0°. ⁴ Von allen diesen Produkten wird jedoch kaum eines technisch hergestellt. Dies ist verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Reaktion mit SO₃ wegen der vorhandenen OH-Gruppen, Doppelbindungen und Esterbindungen mit allen Möglichkeiten von Kondensationen usw. sehr unübersichtlich wird und nicht zu leicht definierbaren Produkten führt.

Basierend auf eigenen Versuchen lassen sich etwa folgende Ergebnisse ableiten:

Ohne Verwendung eines Lösungsmittels läßt sich Ricinusöl mit gasförmigem verdünntem SO₃ nur bei höheren Temperaturen sulfieren, da sonst die Viskosität viel zu hoch ist. Auch so bleibt der Sulfierungsgrad bescheiden, der ungesättigte Charakter der Produkte bleibt weitgehend erhalten. Wird versucht, mehr SO₃ einzuleiten, so tritt Kondensation zu einer hochviskosen, dunkeln und undefinierbaren Masse auf.

In chlorierten Kohlenwasserstoffen, wobei sich einzelne speziell, andere überhaupt nicht eignen, lassen sich bei Temperaturen um 0° brauchbare Sulfierungsprodukte bei Verwendung von SO₃ erhalten. Es müssen jedoch etwa 2 Mole SO₃ pro Mol Ricinolsäure, d. h. 6 Mole SO₃ pro Mol Ricinusöl, eingesetzt werden, damit hochsul-

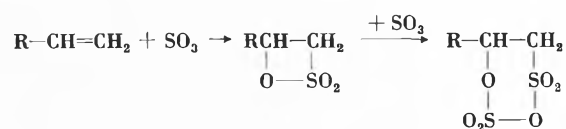
ferte und damit klare Produkte entstehen. Sie stellen Gemische dar von Sulfonaten (auch Hydroxy-Sulfonaten) und Sulfaten, die natürlich nicht mehr als Triglyceride gebunden sind.

SO₃H-Gruppen finden sich nicht nur an solchen C-Atomen, die der Doppelbindung benachbart sind. Die so fabrizierten Sulfierungsprodukte sind aber bezüglich ihrer textiltechnischen Eigenschaften guten, mit Schwefelsäure hergestellten Sulfatierungsprodukten i. a. unterlegen.

4.2.4 α -Olefine

Die in den letzten Jahren infolge ihrer synthetischen Herstellung u. a. zur Verarbeitung zu Zwischenprodukten interessant gewordenen α -Olefine seien hier nur kurz erwähnt.

Mit SO₃ reagieren diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe wie folgt:



Bei der Hydrolyse geben beide Reaktionsprodukte eine Hydroxy-Sulfosäure. Nach eigenen Erfahrungen muß bei höhermolekularen α -Olefinen in einem Lösungsmittel, z. B. in chlorierten Kohlenwasserstoffen, sowie bei tiefer Temperatur gearbeitet werden, und es müssen etwa 2 Mol SO₃ pro Mol Olefine eingesetzt werden. Nach der Sulfierungsreaktion und erfolgter Wasserzugabe sind etwa 60% des Produktes direkt wasserlöslich, während nach erfolgter Hydrolyse dies mehr als 95% des eingesetzten Materials ausmacht.

4.2.5 Naphthalin

Die bekannten Verfahren zur Herstellung der α -Naphthalin-Sulfonsäure beruhen auf der Sulfonierung von Naphthalin mit konzentrierter Schwefelsäure oder Monohydrat bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkt des Naphthalins liegen, d. h. unter etwa 80°. Um hohe Ausbeuten zu erhalten, müssen beträchtliche Überschüsse an Schwefelsäure angewandt werden. Andererseits ist seit langem bekannt, daß bei Anwendung von SO₃ bei Temperaturen unter 140° nur die α -Sulfonsäure entsteht, erst bei der Disulfonierung wird bei diesen Temperaturen auch die β -Stellung angegriffen. COURTOT und BONNET⁵ beschreiben einen Laborversuch, bei welchem Naphthalin-Monosulfonsäure in einer Ausbeute von 88% durch Sulfierung des Naphthalins in Chloroform mit SO₃ bei Temperaturen von 0 bis 10° entsteht. In Chloroform bleibt ein großer Teil der Monosulfonsäure gelöst. In eigenen Untersuchungen wurde nun gefunden, daß man durch Sulfierung von Naphthalin mit SO₃, unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels

² J. Sci. & Ind. Res. (India) 7B (1948) 195. Chem. Abstr. 43 (1949) 4031.

³ Oranienburger Chemische Fabrik, FP 801 022.

⁴ AP 1835 404.

⁵ C. R. Acad. Sci. 182 (1926) 855.

und unter günstigen Bedingungen, wasserfreie, technisch reine α -Naphthalin-Sulfonsäure in hoher Ausbeute erhalten kann (von den Erfindern zum Patent angemeldet).

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise solche eingesetzt, in denen die α -Naphthalinsulfonsäure praktisch unlöslich ist, wobei Tetrachloräthylen neben Trichloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff zu nennen wäre. Auf solche Weise hergestellte α -Naphthalinsulfonsäure läßt sich sehr gut durch Filtrieren oder Zentrifugieren vom Lösungsmittel abtrennen. Nach ihrer Befreiung vom Lösungsmittel liegt sie als körnige, graue, wasserfreie Masse vor. Sie enthält nur noch geringe Mengen nicht sulfiertes Naphthalin und nur kleine Anteile an Nebenprodukten. Das Lösungsmittel kann ohne weitere Aufarbeitung wieder in den Prozeß zurückgeführt werden; die darin noch enthaltenen nicht sulfierten Naphthalinmengen zählen wieder als Rohmaterial. Um den Dampfdruck des Lösungsmittels möglichst tief zu halten, sind tiefe Temperaturen zwischen 0 und 20° vorzuziehen, bei denen außerdem noch weniger Nebenprodukte (Sulfone, Anhydride) gebildet werden.

Der Überschuß an einzusetzendem SO_3 ist klein, pro Mol Naphthalin werden etwa 1,1 Mol SO_3 als etwa 5 bis 10 volumenprozentiges Gas verbraucht. Die Ausbeute an roher α -Naphthalinsulfonsäure beträgt bei einmaligem Einsatz des Lösungsmittels etwa 90% der Theorie.

5. Zusammenfassung

Nach einem allgemeinen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten des Sulfiervfahrens mittels gasförmigem verdünntem SO_3 zur Herstellung von Massenchemikalien wurden die erreichten Resultate bei einigen Stoffklassen, insbesondere bei ungesättigten Carbonsäuren und Carbonsäureestern, bei ungesättigten Oxycarbonsäuren und -estern sowie bei α -Olefinen und bei Naphthalin dargestellt.

Herrn Dr. A. RHEINER, unter dessen Leitung dieses Arbeitsgebiet behandelt wurde, sei für sein Interesse und seine vielen Anregungen herzlich gedankt.