

Eine industrielle Apparatur zur kontinuierlichen Sulfonierung von *p*-Nitrotoluol*

Von J. RIETHMANN, P. SCHMIDHAUSER und H. SCHRAMEK

Chemische Entwicklungsabteilung der J. R. Geigy AG, Basel

Professor August Guyer gewidmet

Summary

The safety hazards inherent in sulfonating aromatic nitro-compounds with fuming sulfuric acid are well known from past industrial experience. They can be avoided by

- taking up the heat of reaction in a mass of diluent added in sufficient amount to keep the temperature from reaching the point of spontaneous decomposition (adiabatic reaction),
- carrying out the sulfonation in a continuous way, thus holding at a minimum the amount of material being in reaction.

A plant for the production of *p*-nitrotoluene sulfonic acid is described which has been constructed according to these principles.

Im Zusammenhang mit dem in letzter Zeit stark angestiegenen Bedarf an optischen Aufhellern stellte sich das Problem, die Fabrikationskapazität für *p*-Nitrotoluol-sulfonsäure entsprechend zu erhöhen. Dieses Zwischenprodukt, welches durch Sulfonierung von *p*-Nitrotoluol mit Oleum (rauchender Schwefelsäure) hergestellt wird, war bisher nach dem üblichen absatzweisen Verfahren in einem Kessel von 2000 Liter Inhalt mit einer Leistung von etwa 1500 kg Sulfonsäure pro Tag fabriziert worden. Die Installation mehrerer solcher Kessel nebeneinander erschien technisch schwerfällig und außerdem aufwendig; gegen eine Vergrößerung des Kesselvolumens auf beispielsweise 10000 Liter bestanden schwerwiegende Bedenken sicherheitstechnischer Art.

Die Sulfonierung von aromatischen Nitroverbindungen ist bekanntlich nicht ganz ungefährlich, weil dabei explosionsartige Zersetzungen eintreten können, was durch verschiedene Literaturstellen und Berichte aus der Industrie belegt ist¹. Es wird stets empfohlen, die Umsetzung vorsichtig, d. h. langsam, unter strenger Temperaturkontrolle, vor sich gehen zu lassen². In den *Bios Reports*³ wird beispielsweise für *o*-Nitrotoluolsulfonsäure vorgeschrieben, daß die Vermischung von Nitroaromat und Oleum 26% bei 20 bis 25°C, die Schlußreaktion bei 60 bis 65°C vorgenommen werden muß. Das noch heiklere *p*-Chlornitrobenzol wird sogar erst unter Kühlung bei 35 bis 50°C mit Schwefelsäure-Monohydrat verdünnt, bevor Oleum zugegeben wird; außerdem wird die zuverlässige Durchmischung der Komponenten mit

einem Rührwächter kontrolliert⁴. Die letztere Maßnahme entspricht der in unserem Laboratorium gemachten Beobachtung, wonach in erster Linie eine hohe Schwefeltrioxidkonzentration zu Zersetzungen zu führen scheint: Wird festes *p*-Chlornitrobenzol unter Köhlen bei 15 bis 22°C in Oleum 66% eingetragen, so wird es größtenteils zerstört, ohne daß eine Gasentwicklung auftritt. Läßt man die Temperatur steigen, so erfolgt bei etwa 40°C eine heftige Gasentwicklung.

Aber auch bei dem normalerweise angewandten geringen Überschuß an freiem Schwefeltrioxid sollen gewisse Maximaltemperaturen nicht überschritten werden. Für das bereits erwähnte *p*-Chlornitrobenzol werden für das Ende der Sulfonierung 125 bis 130°C angegeben⁴; oberhalb von 140°C können Verpuffungen eintreten². 2-Chlor-6-nitrotoluol soll nicht oberhalb 85°C sulfoniert werden². Beim Nitrobenzol wird eine maximale Sulfonierungstemperatur von 100 bis 105°C vorgeschrieben⁵. In der Tat ist in einem unserer Betriebe die spontane Zersetzung einer Charge *m*-Nitrobenzolsulfonsäure vorgekommen, welche über das Wochenende erstarrt und zwecks Wiederverflüssigung mit 13-atü-Dampf aufgeheizt worden war. Diese Zersetzung konnte im Labor bei einer dementsprechenden Wandtemperatur von 180°C reproduziert werden; selbst noch bei 140°C zeigt das Gemisch eine Gasentwicklung, die indessen nicht zu einer Selbsterhitzung führt.

Für ein Gemisch von *p*-Nitrotoluol und Schwefelsäure 93% wird in der Literatur⁶ eine heftige Explosion beschrieben, die offenbar durch Überheizen des Ansatzes ausgelöst wurde. Wie eine eingehende Überprüfung in unserem Sicherheitslabor ergab, zersetzt sich eine solche Mischung, wenn sie auf 150 bis 160°C erwärmt wird. Das aus dem Ansatz von *p*-Nitrotoluol mit Monohydrat oder Oleum 5% (im Verhältnis 1:0,7) resultierende Sulfonierungsgemisch zeigt Zersetzung erst bei 160 bis 170°C, und zwar setzt diese plötzlich ein, nachdem die Masse ein bis zwei Stunden auf der Temperatur gehalten worden ist. Bei 200°C erfolgt die «Zündung» bereits nach etwa 15 Minuten, unterhalb von 150°C dagegen konnte im Kleinversuch auch nach 24 Stunden keine Spontanreaktion beobachtet werden. Der Mechanismus dieser Reaktion ist vorläufig noch ungeklärt. Bei den erwähnten Mischungen mit relativ verdünntem Oleum hatte ein Zusatz von bis zu 1% Dinitrotoluol (2,4- und 2,6-

* Eingegangen am 10. April 1967.

¹ P. H. GROGGINS, *Unit Processes in Chemical Synthesis*, 5th edition, S. 315, McGraw-Hill Book Co., New York 1958.

² HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band 9, S. 464, Verlag Thieme, Stuttgart 1955.

³ *Bios Report Nr. 1153*, S. 35.

⁴ *Ibid.* S. 32.

⁵ FIAT *Final Report Nr. 1313*, I, S. 189.

⁶ *Chem. & Eng. News* 27 (1949) 2504.

Isomeres oder ihre Gemische) keine merkliche Veränderung der Zersetzungstemperatur zur Folge, ebenso wenig wie ein Zusatz geringer Mengen an Arsen, Antimon, Blei, Eisen oder Wismut, welche Elemente, als gelegentliche Verunreinigungen der technischen Schwefelsäure, schon für eine Erhöhung der Zersetzlichkeit verantwortlich gemacht worden sind².

Jedenfalls kann auf Grund der vorliegenden Kenntnisse gesagt werden, daß zur Vermeidung von unkontrollierbaren Zersetzungen folgende Bedingungen einzuhalten sind:

- Temperatur nicht über 150°C,
- kein stundenlanges «Quälen» der Sulfonierungsmasse bei erhöhter Temperatur,
- keine lokale Überkonzentration an freiem SO₃.

Die ersten zwei Bedingungen brachten uns auf den Gedanken, die Sulfonierung *adiabatisch* durchzuführen, d. h. auf eine Kühlung während der Reaktion überhaupt zu verzichten und die entstehende Wärme in der Reaktionsmasse selber aufzufangen. Diese muß hierfür mit einer entsprechenden Menge Verdünnungsmittel «gepuffert» werden. Als solches bietet sich Monohydrat an, das ohnehin schon als Oleum zugesetzt wird; es verhält sich *p*-Nitrotoluol gegenüber inert, solange noch freies SO₃ vorhanden ist⁷.

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß dieses Prinzip mit wirtschaftlich tragbaren Mengenverhältnissen zu realisieren ist: Gefordert werde eine Sicherheitsmarge von 40°C, d. h. eine Maximaltemperatur von 110°C bei der Sulfonierung oder, wenn man die Komponenten bei 20°C einsetzt, eine zulässige Temperatursteigerung von 90°C. Die Wärmetönung beträgt rund 22000 kcal pro Mol (= 137 kg) *p*-Nitrotoluol, die spezifische Wärme der resultierenden Mischung etwa 0,43 kcal/kg°C. Daraus ergibt sich eine notwendige Reaktionsmasse von 22000/(90·0,43) = 570 kg pro Mol. Verwendet man ein handelsübliches Oleum mit 25% SO₃ in stöchiometrischer Menge, so sind bereits 137 + 80/0,25 = 475 kg vorhanden, es bleiben lediglich noch 113 kg Verdünnungsmittel zuzusetzen.

Als weitere, ganz wesentliche Maßnahme zur Erhöhung der Sicherheit wurde beschlossen, die Sulfonierung *kontinuierlich* durchzuführen. Dadurch ist es möglich, die in Reaktion befindliche Masse ganz wesentlich herabzusetzen, und die Vorkehrungen für den Fall, «daß es doch losgeht» (der ja als theoretische Möglichkeit einkalkuliert werden muß), sind leichter zu treffen. Die Reaktion verläuft bei Temperaturen über 100°C so rasch⁷, daß der Reaktor für eine Tagesleistung von z. B. 7500 kg mit einem Volumen von etwa 400 Litern auskommt. Damit wird natürlich das Risiko im Vergleich zu einer absatzweise arbeitenden Anlage, die mindestens 10000 Liter fassen müßte, bedeutend herabgesetzt.

⁷ J. C. D. BRAND, *J. Chem. Soc. (London)* 1950, 1004; W. A. COWDREY und D. S. DAVIES, *ibid.* 1949, 1871; H. MARTINSEN, *Z. physik. Chem.* 62 (1908) 713, *Chem. Zbl.* 1908, II, 864.

Für die Auslegung des Reaktors kann man als einfachstes Modell einen Rührkessel oder ein Rohr betrachten. Der Rührkessel besitzt den Vorteil, daß wegen der vollständigen Rückvermischung die sich selbst erwärmende Reaktion im ganzen Volumen bei einer relativ hohen Temperatur – und damit relativ rasch – abläuft; im Rohr andererseits kann bei gutem «piston flow» das *p*-Nitrotoluol gänzlich aussulfoniert werden. Die Berechnung zeigte, daß eine Kombination von Rührkessel mit nachgeschaltetem Rohr die günstigsten Verhältnisse ergibt. Allerdings muß noch beachtet werden, daß die SO₃-Konzentration am Anfang der Reaktion nicht zu hoch sein darf, weil sonst das Produkt qualitativ beeinträchtigt wird. Das Reaktionsrohr ist in dieser Beziehung ungünstig, während der kontinuierlich betriebene Rührkessel bei einer fast beliebig wählbaren SO₃-Stationärkonzentration gefahren werden kann. Eine besonders tiefe stationäre SO₃-Konzentration läßt sich erreichen, wenn zwei Rührkessel nacheinandergeschaltet werden, wobei im ersten ein Unterschub, im zweiten der Rest des nötigen Oleums zudosiert wird.

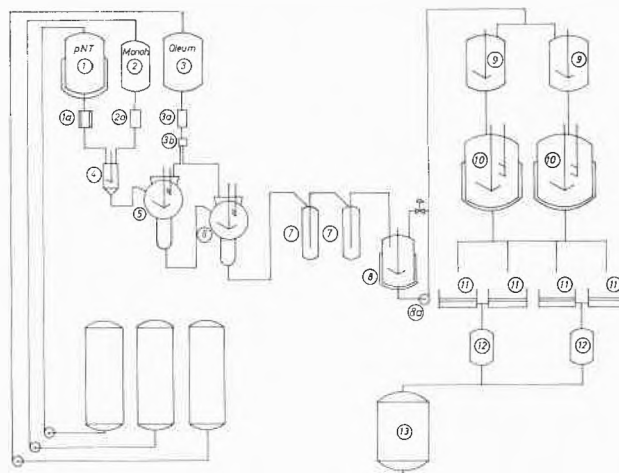


Abb. 1. Anlage zur kontinuierlichen Sulfonierung von *p*-Nitrotoluol. 1, 2 und 3: Vorratsgefäße für *p*-Nitrotoluol (geschmolzen), Monohydrat und Oleum. 1a, 2a und 3a: Vorrichtungen für konstanten Zulauf der Komponenten. 3b Verteilgefäß für Oleum. 4 Vormischer. 5 und 6: Reaktionsgefäße mit Rührer. 7 Verweilzeitgefäße. 8 Abkühlkessel. 9 Vorratsgefäße für flüssiges Reaktionsgemisch. 10 Fällungs- und Kristallisierkessel. 11 Nutschen. 12 Saug- und Druckkessel. 13 Zwischenlagertank für Abfallschwefelsäure

Eine technische Anlage wurde gemäß den skizzierten Überlegungen konstruiert. Das Schema zeigt Abb. 1. Das geschmolzene *p*-Nitrotoluol wird in dem kleinen Doppelmantelkessel (4) mit Monohydrat bei 30 bis 40°C vorgemischt und kommt im Rührgefäß (5) mit ungefähr 4/5, in dem identischen zweiten Rührgefäß (6) mit dem Rest des erforderlichen Oleums zusammen; die Temperatur beträgt hier 120°C. In den Verweilzeitgefäßen (7) geht die Reaktion bei etwa 110°C zu Ende. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in dem Rührkessel (8) auf 50°C heruntergekühlt, da ein unnötiges Verweilen auf der Sulfonierungstemperatur zu unerwünschten Neben-

produkten führt. Die Aufarbeitung der *p*-Nitrotoluol-sulfonsäure geschieht auf konventionelle Art absatzweise durch Zusatz von Wasser und Kristallisation des Dihydrates in den Kesseln (10) mit anschließender Filtration auf Nutschen (11) oder Zentrifugen.

Die eigentlichen Reaktorgefäße (5) bis (7) haben ein Volumen von je 100, also total 400 Litern. Sie sind, wie auch die ebenfalls mit heißem Sulfoniergemisch in Berührung stehenden Leitungen, aus Glas gefertigt; die Rührgefäße (4) und (8) dagegen, in welchen ein Wärmeaustausch erfolgen soll, aus nichtrostendem Stahl. Die Steuerung der Reaktion geschieht auf ganz einfache Weise: Durch die Dosiervorrichtungen (1a) bis (3a) werden die drei Komponenten in konstantem Strom zugepeist. Die nötige Reaktionsgeschwindigkeit wird indirekt geregelt mit der Temperatur der aus dem Vormischer (4) austretenden Lösung von *p*-Nitrotoluol in Monohydrat; diese Temperatur wird anfangs mit der indirekten Kühlung so eingestellt, daß die Wärmeverluste des Reaktors kompensiert sind, und dann konstant gehalten. An periodisch entnommenen Mustern wird die Vollständigkeit der Reaktion kontrolliert.

In der Anlage sind verschiedene Sicherheitsvorrichtungen eingebaut. Die Niveauhöhe in den Gefäßen wird automatisch gehalten; Temperaturwächter an den kritischen Punkten sorgen dafür, daß bei Überschreiten der Grenzen die Rohstoffzufuhr automatisch unterbrochen wird. Dasselbe besorgen Strömungswächter im Vor-

mischer (4) und in den Reaktoren (5) und (6), in welchen gute Durchmischung wesentlich ist. Ferner ist der ganze, aus Glas bestehende heiße Teil der Anlage in einem als Spritz- und Splitterschutz dienenden Schacht untergebracht, der während des Betriebes nicht betreten werden kann. Durch verschiedene konstruktive und organisatorische Maßnahmen werden Fehlmanipulationen, vor allem beim Anfahren und Abstellen, weitgehend unmöglich gemacht. Schließlich wird auch die Ungefährlichkeit der Rohstoffe bei jeder Lieferung geprüft. Das *p*-Nitrotoluol wird gaschromatographisch auf Dinitrotoluol (maximal zulässig 0,1%) geprüft, außerdem wird es der sogenannten «Knallprobe» unterworfen, d. h. mit einer Probe des jeweiligen Oleums zusammen auf 160°C erhitzt, wobei keine Zersetzung oder gar Explosion beobachtet werden darf.

Die Sulfonierungsapparatur wurde zunächst im Pilot Plant provisorisch montiert und nach allen Richtungen getestet. Sie konnte darauf, mit nur geringfügigen Änderungen, in unserem Werk in Grenzach installiert werden, wo sie nun seit zwei Jahren in Betrieb ist. Das Prinzip der (nahezu) adiabatischen Sulfonierung in kontinuierlicher Ausführung hat sich technisch gut bewährt. Was die Betriebssicherheit betrifft, bedeutet es unserer Meinung nach einen wesentlichen Schritt vorwärts.

Die Autoren danken Herrn Dr. F. IRMANN für seine Hilfe bei der Zusammenstellung des Manuskripts.