

## Inhalt

<b>zu 11. Beispiele zur Verfahrensauswahl .....</b>	<b>2</b>
11.1 Ethin (Acetylen) oder Ethen (Ethylen) als Grundstoff für C <sub>2</sub> -Zwischenprodukte? .....	2
11.2 Essigsäure aus Kohle oder Erdöl? .....	2
11.3 Vermeidung eines Koppelprodukts: Methylenchlorid aus Methanol .....	3
11.4 Schweres Wasser .....	5
11.5 Phosphorsäure durch thermischen oder nassen Aufschluss von Calciumphosphat .....	8
11.6 Durchgehen eines Chargenreaktors nach Bedienungsfehlern .....	9
11.7 NO <sub>x</sub> -Emissionen bei der Salpetersäureproduktion .....	11
11.8 Sulfonierung von Aromaten .....	14
11.9 Aromatische Amine durch Reduktion von Nitroverbindungen .....	15
11.10 Herstellung von Natriumbenzolsulfonat .....	16

Zusätzliche Beispiele für das 11. Kapitel im Lehrbuch Technische Chemie, 3. Auflage

## zu 11. Beispiele zur Verfahrensauswahl

Die folgenden Beispiele bieten Alternative zu den im Lehrbuch präsentierten Prozessrouten. Es wurde versucht, die aktuellen Zahlen in der 3. Auflage zu berücksichtigen. Jedoch dienen die Beispiele zur Veranschaulichung verschiedener Aspekte der Verfahrensauswahl und haben keinen Anspruch auf Vollständigkeit oder stellen den technisch effizientesten Prozess dar. Es wurde keine ausführliche Patent- und Literaturrecherche durchgeführt, die den aktuellen Stand des jeweiligen Beispiels beschreibt.

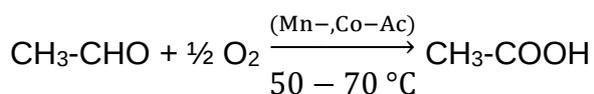
### 11.1 Ethin (Acetylen) oder Ethen (Ethylen) als Grundstoff für C<sub>2</sub>-Zwischenprodukte

Ethin war lange Zeit die einzige Basis für die Produktion einer Reihe wichtiger aliphatischer Zwischenprodukte, insbesondere für C<sub>2</sub>-Verbindungen (Acetaldehyd, Vinylchlorid, Vinylacetat, Trichlor- und Perchlorethylen) sowie auch für Acrylsäure, Acrylnitril und andere Produkte. Mit der Entwicklung der petrochemischen Herstellung von Ethen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen (Ethan, Propan) und aus Erdölfraktionen (Leichtbenzin, Gasöl) durch thermische Spaltung (Mitteltemperaturpyrolyse, vgl. Kap. 16.2.1) wurde in der Erzeugung von C<sub>2</sub>-Zwischenprodukten das Ethin durch das billigere Ethen verdrängt. Der wesentliche Grund für den Preisvorteil des Ethens ist der niedrigere Energieaufwand seiner Herstellung im Vergleich zum Ethin, dessen Erzeugung sowohl aus dem Rohstoff Kohle als auch auf petrochemischer Basis (Hochtemperaturpyrolyse) ausgesprochen energieintensiv ist (vgl. Kap. 15.3.4).

Voraussetzung für die Verdrängung des Ethins war die Entwicklung neuer Produktionsverfahren mit Ethen als Ausgangsstoff. Dabei gelang es bald, bei den von Ethen ausgehenden Verfahren ähnlich hohe Ausbeuten (über 90%) zu erzielen wie bei den Acetylenverfahren (Reppe-Chemie). Für Acetaldehyd, Vinylchlorid und Vinylacetat sind diese Verfahren in Kap. 17.1.7.2 näher beschrieben. Weitere Angaben zur Verwendung von Ethen und Ethin finden sich in Kap. 16.2 und 16.4.

### 11.2 Essigsäure aus Kohle oder Erdöl?

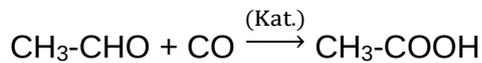
Synthetische Essigsäure lässt sich durch Oxidation von Acetaldehyd in flüssiger Phase mit Luft oder Sauerstoff in relativ einfacher Weise mit einer Ausbeute von 95 bis 97% gewinnen (vgl. Kap. 17.1.7):



Dieser Weg zur Essigsäure basiert auf den C<sub>2</sub>-Grundstoffen Ethen oder Ethin, aus denen Acetaldehyd erzeugt wird, oder letztendlich auf Erdöl oder Kohle. Vor der Entwicklung der Petrochemie war der eigentliche Rohstoff für synthetische Essigsäure die Kohle, aus der über

Calciumcarbid Ethen hergestellt wurde. Nach dem Wechsel zum Rohstoff Erdöl in den 50er Jahren wurde sehr bald die Acetaldehyd-Synthese aus Ethen entwickelt (Wacker-Hoechst-Verfahren, vgl. Kap. 17.1.5).

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Essigsäure ist die Carbonylierung von Methanol unter erhöhtem Druck (vgl. Kap. 8.2.3):



Obwohl dieser Weg der BASF schon um 1925 patentiert wurde, konnte das Verfahren erst 1960 im technischen Maßstab durchgeführt werden, da die ursprünglich vorgeschlagenen Katalysatorsysteme (z.B. Bortrifluorid, Phosphorsäure, Metallsalze) wegen ihrer korrodierenden Wirkung bei den erforderlichen Temperaturen (über 300 °C) und Drücken (um 500 bar= 50 MPa) technisch nicht zu beherrschen waren. Aufgrund von Untersuchungen von Reppe und Mitarbeitern fand man mit  $\text{CoI}_2$  zwar einen günstigeren Katalysator, doch erst durch die Entwicklung des besonders korrosionsbeständigen Werkstoffs Hastelloy C (einer Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung, vgl. Kap. 18.7.3, Tab. 18.6) ließen sich die Korrosionsprobleme lösen. Als Alternative zum Hochdruckverfahren der BASF steht seit 1970 das von Monsanto entwickelte Niederdruckverfahren (ca. 30 bar= 3 MPa, 175 °C; Rhodium/Iod als Katalysator) zur Verfügung.

Die Carbonylierung von Methanol ist nicht an die Rohstoffbasis Erdöl gebunden, denn Synthesegas ( $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ ) zur Erzeugung von Methanol und Kohlenmonoxid kann sowohl aus Kohle als auch aus Erdöl erzeugt werden (vgl. Kap. 11.3.2 u. 17.1.1). Neben dieser Flexibilität hinsichtlich der Rohstoffbasis bietet der Weg zur Essigsäure über Methanol im Vergleich zur Acetaldehydroute den Vorteil niedrigerer Kosten für die Ausgangsstoffe (Synthesegas und Kohlenmonoxid gegenüber Ethen). Dementsprechend hat der Anteil der Methanolcarbonylierung an der Essigsäureproduktion seit 1980 beträchtlich zugenommen. Weltweit wird heute die Syntheseessigsäure überwiegend aus Methanol hergestellt (z.B. wird weltweit 7% des Methanols in Essigsäure weiterverarbeitet).

### 11.3 Vermeidung eines Koppelprodukts: Methylenchlorid aus Methanol

Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ist ein häufig eingesetztes Lösungsmittel. Es kann zusammen mit den anderen Chlormethanen durch thermische Chlorierung von Methan gewonnen werden. Eine Alternative dazu ist die Veresterung von Methanol mit Chlorwasserstoff zu Methylchlorid, das anschließend chloriert wird.

#### Chlorierung von Methan liefert Chlorwasserstoff als Koppelprodukt

Die technische Chlorierung von Methan erfolgt als sog. thermische Reaktion, d. h. bei höherer Temperatur (400-450 °C) und ohne Katalysator (näheres zum Verfahren vgl. Kap. 17.3.1). Wie

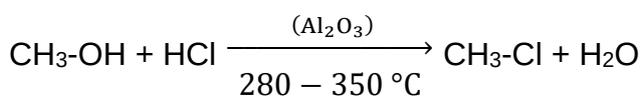
bei der Chlorierung anderer Kohlenwasserstoffe, z.B. von Benzol (vgl. Kap. 2.1), haben wir es mit Folgereaktionen zu tun:

					$\Delta H_R$
CH <sub>4</sub>	+ Cl <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> Cl	+ HCl	-103,0 kJ mol <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> Cl	+ Cl <sub>2</sub>	→	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+ HCl	- 99,5 kJ mol <sup>-1</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+ Cl <sub>2</sub>	→	CHCl <sub>3</sub>	+ HCl	- 95,5 kJ mol <sup>-1</sup>
CHCl <sub>3</sub>	+ Cl <sub>2</sub>	→	CCl <sub>4</sub>	+ HCl	- 93,0 kJ mol <sup>-1</sup>

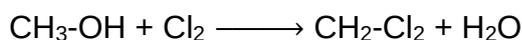
Die Ausbeute der thermischen Methanchlorierung ist mit insgesamt ca. 97% an Chlormethanen (bezogen auf Methan) relativ hoch. Ein Problem bei dem Verfahren ist jedoch der Zwangsanfall des Koppelprodukts Chlorwasserstoff. Da auch bei der Herstellung anderer organischer Verbindungen (z. B. Chloressigsäure, Chlorparaffine, aromatische Chlorverbindungen) durch substituierende Chlorierung erhebliche Mengen an Chlorwasserstoff anfallen, für die es häufig keine ausreichenden Absatzmöglichkeiten gibt, sind Synthesewege von Interesse, bei denen HCl entweder nicht anfällt oder sogar verbraucht wird. Ein solcher Weg ist die Veresterung von Methanol mit Chlorwasserstoff zu Methylchlorid (Methanolhydrochlorierung).

### **Methanolhydrochlorierung verbraucht Chlorwasserstoff**

Bei der Chlorierung von Methylchlorid zu Methylenchlorid entsteht ein Mol Chlorwasserstoff pro Mol Methylenchlorid, (vgl. Gl. 11.11 zur Benzolchlorierung). Dieser Chlorwasserstoff kann als Einsatzprodukt für die Veresterung von Methanol zu Methylchlorid verwendet werden. Technisch lässt sich diese Reaktion in der Gasphase an Aluminiumoxid als Katalysator bei erhöhtem Druck (3-6 bar = 0,3-0,6 MPa) und Temperaturen zwischen 280 und 350 °C durchführen:



Die Reaktion verläuft fast quantitativ, da das Reaktionsgleichgewicht ganz auf der Seite der Endprodukte liegt. Nebenprodukte entstehen praktisch nicht; die Ausbeute in Bezug auf Methanol liegt bei einem HCl-Überschuss von 15 bis 20 % am Reaktoreingang bei über 98 %. Die Gesamtbilanz dieses Weges zur Herstellung von Methylenchlorid sieht demnach folgendermaßen aus:



Hier fällt also kein Chlorwasserstoff an, wenn man von den kleineren Mengen bei den Chlorierungsfolgeprodukten Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff absieht. Gleichzeitig wird im Vergleich zur Methanchlorierung pro Mol Methylenchlorid ein Mol Chlor weniger verbraucht.

## 11.4 Schweres Wasser

Isotopentrennungen erfordern einen besonders hohen Energieaufwand. Ein markantes Beispiel dafür ist die Trennung der Wasserstoffisotope zur Gewinnung von schwerem Wasser, das in erster Linie als Moderator in Natururankernreaktoren benutzt wird. Außerdem wird Deuterium an Bedeutung gewinnen, wenn es gelingt, die Kernfusion zu realisieren.

Das Hauptproblem bei der Gewinnung von schwerem Wasser bzw. des schweren Wasserstoffisotops Deuterium ist die außerordentlich große Verdünnung, in der es in der Natur vorkommt. Der Deuteriumgehalt in natürlichem Wasser liegt unter 0,015 Atom-Prozent. Für die technische Gewinnung von schwerem Wasser bedeutet das die Verarbeitung großer Rohstoffmengen. Dazu kommt, dass wegen des niedrigen Trennfaktors bei Isotopentrennungen eine große Zahl hintereinander geschalteter Trennstufen erforderlich ist, wenn man höhere Anreicherungsgrade erreichen will. Den weitaus größten Umfang einer Produktionsanlage für schweres Wasser nimmt der Teil der Anlage ein, in dem die Anreicherung von der natürlichen Deuteriumkonzentration bis in den Bereich von einigen Prozent Deuterium stattfindet, da in diesem Anlagenteil große Stoffmengen umgewälzt werden müssen.

### Wasserstoffdestillation

Der Trennfaktor  $\alpha$  (siehe auch Gl. 8.13) ist für Stofftrennverfahren generell definiert als

$$\alpha = \frac{c_1^{II}/c_1^I}{c_2^{II}/c_2^I}$$

mit  $c_1^{II}, c_1^I$  und  $c_2^{II}, c_2^I$  Gleichgewichtskonzentrationen von Komponente 1 bzw. 2 in Phase II und I. Für Dampfliquiditäts-Gleichgewichte von Isotopenmischungen kann ideales Verhalten im Sinne des Raoult'schen Gesetzes angenommen werden, d. h., das Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten ist gleich dem Trennfaktor. Die Destillation von flüssigem Wasserstoff erscheint vom Trennfaktor aus gesehen als besonders günstig, da das Verhältnis der Dampfdrücke von  $H_2$  zu HD und damit der Trennfaktor zwischen  $H_2$  und HD 1,5 beträgt.

Der Trennfaktor zwischen  $H_2O$  und  $HDO$  liegt bei 1,05; die für die Trennaufgabe charakteristische Größe  $(\alpha - 1)$  ist also um eine Zehnerpotenz ungünstiger als für flüssigen Wasserstoff. Die Destillation von Wasser kommt daher für die technische Gewinnung von schwerem Wasser nicht in Frage.

### Isotopenaustauschreaktion

Eine ganz andere Möglichkeit der Gewinnung von schwerem Wasser besteht in der Ausnutzung von Isotopenaustauschreaktionen:





Die Häufigkeit der Isotope in den zwei Komponenten eines solchen Austauschsystems ist nach Einstellung des Gleichgewichts durchaus verschieden, und zwar umso mehr, je größer der relative Unterschied der Isotopenmassen ist. Dementsprechend sind die Gleichgewichtskonstanten von Austauschreaktionen von 1 verschieden. Außerdem sind sie temperaturabhängig; so beträgt die Gleichgewichtskonstante für den Deuteriumaustausch zwischen Wasser und Schwefelwasserstoff

$$K = \frac{[\text{HDO}] [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{HDS}]}$$

bei 30 °C 2,3 und bei 130 °C 1,8. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts von Isotopenaustauschreaktionen macht man sich im sog. Heiß-Kalt-Verfahren zunutze (vgl. Abb.).

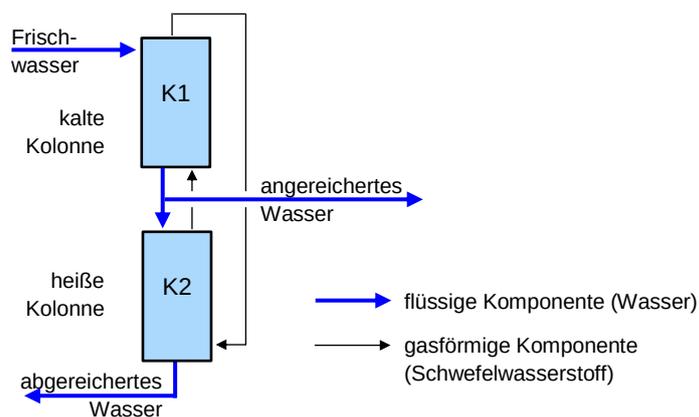


Abb. Isotopenanreicherung im Heiß-Kalt-Verfahren (Prinzip) am Beispiel der Schwerwassergewinnung mit dem Schwefelwasserstoffverfahren

### Heiß-Kalt-Verfahren

Man leitet dabei die zwei Komponenten des Austauschsystems im Gegenstrom durch zwei hintereinander geschaltete Kolonnen von verschiedener Temperatur. Die flüssige Komponente (z.B. Wasser) strömt von oben nach unten zuerst durch die kalte und dann durch die heiße Kolonne; die gasförmige Komponente (z. B. Schwefelwasserstoff) durchströmt von unten nach oben zuerst die heiße und dann die kalte Kolonne. In der kalten Kolonne wird Deuterium von der nach unten strömenden Flüssigkeit aufgenommen; in der heißen Kolonne wird der Flüssigkeit von dem nach oben strömenden Gas Deuterium entzogen. Der in beiden Kolonnen insgesamt ablaufende Deuteriumtransport führt zu einer Anreicherung zwischen den Kolonnen, und zwar ist dort sowohl die flüssige als auch die gasförmige Komponente an Deuterium angereichert. Eine der beiden Komponenten dient als Rohstoff -in der Abb. die

flüssige Komponente -, der Deuterium entzogen wird. In abgereicherter Form verlässt diese Komponente die Anlage nach einmaligem Durchgang. Die andere, in der Abb. gasförmige Komponente wird als Hilfsstoff im Kreislauf geführt, während das angereicherte Produkt als Teilstrom zwischen den beiden Kolonnen entnommen wird.

Von den drei Austauschsystemen Wasserstoff/Wasser (vgl. Gl. 1), Schwefelwasserstoff/Wasser (vgl. Gl. 2) und Wasserstoff/Ammoniak (vgl. Gl. 3) wird zur Erzeugung von schwerem Wasser überwiegend das zweite System verwendet. Die zwei ersten großtechnischen Anlagen für dieses sog. Schwefelwasserstoffverfahren mit einer Kapazität von je 450 t/a in USA dienten nach ihrer Inbetriebnahme (1952) überwiegend der Gewinnung von Deuterium für militärische Zwecke; nach wenigen Jahren wurde die eine Anlage ganz, die andere teilweise stillgelegt. Die größten Schwerwasseranlagen nach dem Schwefelwasserstoffverfahren sind in Kanada installiert (Gesamtkapazität  $2 \cdot 800 \text{ t a}^{-1}$ ), das seine Atomstromerzeugung lange auf den schwerwassermoderierten Natururanreaktor abgestellt hatte ([https://en.wikipedia.org/wiki/Heavy\\_water#Canada](https://en.wikipedia.org/wiki/Heavy_water#Canada), letzter Aufruf am 2.1.2023).

Die beiden anderen Austauschsysteme haben zwar höhere Werte der Gleichgewichtskonstanten. Für den Austausch zwischen Wasserstoff und Wasser gibt es jedoch keinen genügend aktiven Katalysator. Dagegen läuft der Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak mit gelöstem Kaliumamid als Katalysator relativ schnell ab; doch ist die Kapazität einer Einzelanlage für dieses Verfahren begrenzt, da es als Rohstoff Wasserstoff benötigt (z.B. bei Kopplung an eine Ammoniakanlage für  $1000 \text{ t d}^{-1}$  mit dem dort benötigten Wasserstoff als Rohstoff auf  $70 \text{ D}_2\text{O t a}^{-1}$ ).

Die günstigste Temperaturkombination für das Schwefelwasserstoffverfahren ist  $30 \text{ °C}$  für die kalte und  $130 \text{ °C}$  für die heiße Kolonne. Ausschlaggebend für den Trennaufwand einer Isotopentrennung nach dem Heiß-Kalt-Verfahren ist das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten bei den zwei Arbeitstemperaturen. Beim Schwefelwasserstoffverfahren beträgt dieser Wert

$$\frac{K_{30}}{K_{130}} = \frac{2,3}{1,8} \approx 1,3$$

### Vergleich der Verfahren für schweres Wasser

Bei einem Vergleich mit der Wasserstoffdestillation mit einem Trennfaktor mit 1,5 scheint dieses letztere Verfahren deutlich günstiger zu sein. Dabei wird aber nicht berücksichtigt, dass die Wasserstoffdestillation bei sehr tiefen Temperaturen (20-25 K) durchgeführt wird. Dazu muss der Wasserstoff auf diese Temperaturen abgekühlt und verflüssigt werden, was große Mengen an elektrischer Energie erfordert, und zwar insgesamt  $2400 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ D}_2\text{O}$ . Beim Schwefelwasserstoffverfahren wird zwar auch elektrische Energie zum Fördern der Rohstoff- und Kreislaufströme benötigt ( $430 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ D}_2\text{O}$ ); der überwiegende Teil des Energieverbrauchs entfällt jedoch auf Wärmeenergie in Form von Dampf ( $2,5 \text{ t kg}^{-1} \text{ D}_2\text{O}$ ).

Damit sind die Energiekosten für das Schwefelwasserstoffverfahren sehr viel niedriger als die der Wasserstoffdestillation (vgl. folgende Tab.), so dass es trotz höherer Investitionskosten wesentlich kostengünstiger produziert. Dazu kommt, dass die Wasserstoffdestillation ebenso wie das Austauschsystem Ammoniak/Wasserstoff an eine Wasserstoffquelle gebunden ist. Bei einem Vergleich dieser beiden Verfahren schneidet das letztere wegen seines niedrigeren Energieverbrauchs deutlich günstiger ab.

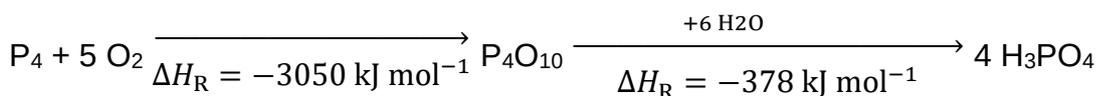
Tab. Energiebedarf und -kosten verschiedener Verfahren für schweres Wasser (Angaben pro kg D<sub>2</sub>O)

Verfahren	elektrische Energie (0,091 € kWh <sup>-1</sup> )		Dampf (18 € t <sup>-1</sup> )		Energiekosten insgesamt €
	kWh	€	t	€	
Schwefelwasserstoffverfahren	430	39.13	2.5	45	84.13
Wasserstoffdestillation	2400	218.40	-	-	218.40
Austausch NH <sub>3</sub> / H <sub>2</sub>	300	27.30	3	54	81.30

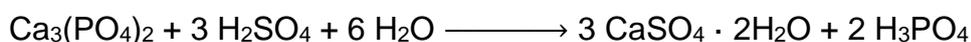
## 11.5 Phosphorsäure durch thermischen oder nassen Aufschluss von Calciumphosphat

Ausgangsprodukt für die Herstellung von Phosphorsäure (Produktion von 43 Mt in 2014) ist Calciumphosphat, der Hauptbestandteil von natürlich vorkommendem Apatit. Der Aufschluss dieses Rohstoffs kann durch elektrothermische Reduktion mit Kohle und Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>) oder auf „nassem“ Wege mit Schwefelsäure erfolgen (vgl. Kap. 18.4.1).

### Elektrothermisch:



### Nass:



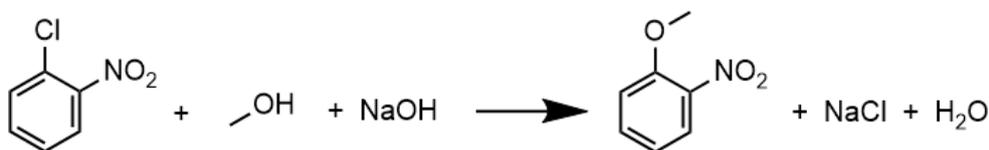
Man bezeichnet die auf diesen beiden Wegen erzeugten Produkte kurz als thermische Phosphorsäure und Nass-Phosphorsäure. Wie aus den obigen Gleichungen angegebenen Reaktionswärmen zu erkennen ist, geht man bei der Herstellung von thermischer Phosphorsäure energetisch einen Umweg. Der erste Schritt dieser Route, die Reduktion von Calciumphosphat im elektrothermischen Ofen bei 1400 bis 1500 °C, erfordert mit ca. 13 kWh pro kg Phosphor einen hohen Aufwand an elektrischer Energie. Der besondere Vorteil dieses Weges besteht darin, dass man eine Phosphorsäure von sehr hohem Reinheitsgrad erhält.

Die mit Schwefelsäure gewonnene Nass-Phosphorsäure fällt zunächst mit erheblich höheren Gehalten an Verunreinigungen (u. a. Calcium, Sulfat, Eisen, Aluminium, Magnesium) als

thermische Phosphorsäure an, was aber für den Einsatz in der Düngemittelherstellung nicht stört. Für andere Verwendungszwecke, wie im Waschmittelsektor und vor allem in der Lebensmittelindustrie, werden erheblich höhere Reinheiten verlangt, die von thermischer Phosphorsäure leicht eingehalten werden. Nass-Phosphorsäure muss dazu besonders gereinigt werden, und zwar durch Gegenstromextraktion mit organischen Lösungsmitteln (z.B. Butanol, Amylalkohol, Diisopropylether oder Tributylphosphat). Der starke Anstieg der Energiepreise in den 70er Jahren hat dazu geführt, dass der Anteil von thermischer Phosphorsäure an der Gesamtposphorsäureproduktion stark gefallen ist (weltweit von ca. 10 % 1972/73 auf ca. 5 % in den 80er Jahren, was heute auch noch gilt nach Havelange et al., Phosphoric Acid and Phosphates, Ullmann's, 2012). Für Phosphorsäure von Lebensmittelqualität wird aber nach wie vor thermische Phosphorsäure bevorzugt.

### 11.6 Durchgehen eines Chargenreaktors nach Bedienungsfehlern

Dass bei fehlerhafter Durchführung auch bei Reaktionen mit relativ niedriger Reaktionswärme Bedingungen erreicht werden können, bei denen es aufgrund einer Wärmeexplosion zum „Durchgehen“ des Reaktors kommt, zeigt ein Störfall, der sich im Februar 1993 im Werk Griesheim (bei Frankfurt, Main) der Hoechst AG ereignete, und zwar in einer Anlage zur chargenweisen Herstellung aromatischer Zwischenprodukte. Bei der Reaktion, die zu dem Störfall führte, handelte es sich um die Umsetzung von o-Nitrochlorbenzol mit methanolischer Natronlauge zu o-Nitroanisol:



Die Reaktion soll folgendermaßen durchgeführt werden. Der Reaktionskessel wird unter Rühren mit o-Nitrochlorbenzol und Methanol beschickt. Diese Mischung wird anschließend mit der erforderlichen Menge kalter methanolischer Natronlauge versetzt, wobei weiterhin ständig gerührt wird. Mit der Zugabe der methanolischen Natronlauge setzt die Reaktion ein. Durch die frei werdende Reaktionswärme erhöht sich die Temperatur des Reaktionsgemischs; sobald sie 90 °C erreicht hat, wird sie durch Kühlen konstant auf diesem Wert gehalten. Die Zugabe der methanolischen Natronlauge erfolgt über einen Zeitraum von 5 h. Dann wird zwei weitere Stunden gerührt; danach ist die Reaktion abgeschlossen.

Bei dem Ansatz, der zu dem Störfall führte, wurde zweifach gegen die Betriebsvorschrift verstoßen:

1. Von Anfang an war der Rührer nicht eingeschaltet, so dass der Reaktorinhalt während der Zudosierung der kalten methanolischen Natronlauge nicht durchmischt wurde. Daher bildeten sich - vom Anlagenfahrer unbemerkt - im Reaktionskessel zwei flüssige Phasen aus, ohne dass die Reaktion in Gang kam. Dementsprechend erhöhte sich auch die

Temperatur des Reaktorinhalts nicht; sie fiel sogar durch die kalte zulaufende Natronlauge etwas ab.

2. Nun wurde - wiederum entgegen der Betriebsvorschrift - der Reaktionskessel mit Dampf auf die Solltemperatur (90 °C) aufgeheizt.

Erst danach bemerkte der Bediener, dass der Rührer nicht lief. Er schaltete ihn jetzt ein. Dadurch wurden die zwei flüssigen Phasen im Kessel schnell miteinander vermischt, was zur Folge hatte, dass die Reaktion schlagartig einsetzte. Für die Abführung der plötzlich frei werdenden Reaktionswärme reichte die Kühlung nicht aus, so dass Temperatur und Druck im Reaktor sehr schnell anstiegen. Bei 160 °C und 1,6 MPa (16 bar) sprachen die zwei Sicherheitsventile an, und das aufschäumende Reaktionsgemisch trat über die Druckentlastungsleitung über Dach aus. Auf diese Weise wurden ca. 10 t des Gemischs in die Atmosphäre versprüht. Wegen der niedrigen Außentemperatur von -2 °C erstarrten die Tröpfchen. Das entstandene Aerosol wurde vom Wind in ein Wohngebiet getrieben, in dem mehr als 2500 Menschen leben. Es lagerte sich als pulverförmiger Niederschlag ab, aus dem sich unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit ein schmieriger, gelb-brauner Belag bildete.

Das ausgetretene Reaktionsgemisch bestand zu 27,8 % aus dem toxischen o-Nitroanisol, das aufgrund von Tierversuchen mit hoher Dosierung als cancerogen eingestuft wurde. Der Niederschlag enthielt außerdem ca. 30 % weitere aromatische Verbindungen. Glücklicherweise ergab eine nach dem Störfall durchgeführte Untersuchung eines Gremiums von Toxikologen, dass die Mengen an o-Nitroanisol, die bei Kontakt mit dem Niederschlag inkorporiert werden können, weit unter den in den obengenannten Tierversuchen angewandten Mengen lagen und ein derartiges Gefahrenpotential nicht bestand.

Natürlich musste der Niederschlag aus dem betroffenen Gebiet - es handelte sich um 30 Hektar - entfernt werden. In einer mehrwöchigen aufwendigen Reinigungsaktion wurden die verschmutzten Flächen gesäubert; der Arbeitsaufwand betrug ca. 150 Personenmonate.

Die Analyse des Störfalls zeigte, dass der Reaktionskessel gegen eine Fehlbedienung nicht genügend gesichert war. Er war mit folgenden Sicherheitseinrichtungen ausgerüstet: Temperaturalarm bei 100 °C, automatische Kühlung bei 105 °C, Druckalarm bei 1,2 MPa (12 bar). Die Kühlleistung reichte aus, um die Reaktionswärme auch bei verspätetem Einschalten des Rührers voll-ständig abzuführen. Erst dadurch, dass der Reaktorinhalt vorschriftswidrig beheizt worden war, wurden nach Einsetzen der Reaktion Temperaturen erreicht, bei denen stark exotherme Sekundärreaktionen ablaufen. Diese führten dann zum Durchgehen des Reaktors.

Es war klar, dass vor der Wiederaufnahme des Betriebs Vorkehrungen zu treffen waren, die eine Wiederholung des Störfalls ausschließen. Zu diesem Zweck wurde eine Verriegelung installiert, die verhindert, dass die Dosierung der methanolischen Natronlauge in den Reaktor bei stillstehendem Rührer erfolgt. Die Verriegelung spricht auch an, wenn die vorgeschriebene Temperatur überschritten wird.

## 11.7 NO<sub>x</sub>-Emissionen bei der Salpetersäureproduktion

Salpetersäure wird heute ausschließlich durch katalytische Oxidation von Ammoniak und anschließender Oxidation und Absorption der nitrosen Gase in Wasser erzeugt (Verfahrensfließbild vgl. folgende Abb.).

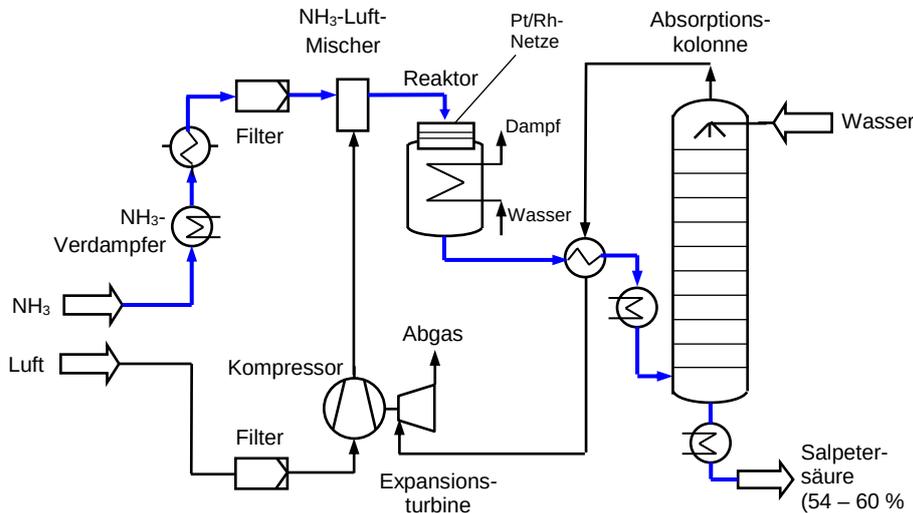
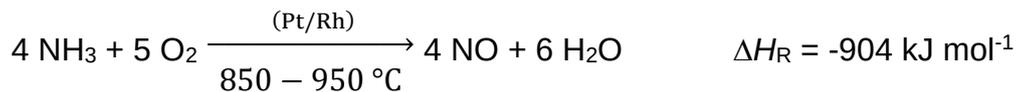


Abb. Salpetersäure durch Oxidation von Ammoniak

### 1. Katalytische Oxidation von Ammoniak

Gasphase:



### 2. Oxidation von Stickstoffmonoxid und Absorption

Gasphase:



Flüssigphase



Die obigen Gleichungen sind ein vereinfachtes Reaktionsschema des Prozesses. In der zweiten Stufe laufen einige weitere Reaktionen ab, so die Dimerisierung von NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; für die Darstellung der wesentlichen Zusammenhänge genügt jedoch das vereinfachte Gleichungsschema oben. Die Erzielung einer möglichst großen Ausbeute in der zweiten Stufe des Prozesses, was gleichbedeutend ist mit einer möglichst niedrigen Emission an nitrosen Gasen (NO, NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zusammengefasst als NO<sub>x</sub>), wird aus folgenden Gründen erschwert:

- 1 Bei der Absorption von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird  $1/3$  des Stickstoffs als  $\text{NO}$  frei, das desorbiert wird und in der Gasphase wieder zu  $\text{NO}_2$  oxidiert werden muss. Die Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  in der Gasphase hat eine scheinbare negative Aktivierungsenergie, d. h., sie läuft bei tiefen Temperaturen schneller ab als bei hohen. Die Reaktion ist stark exotherm, deshalb muss gekühlt werden.
- 2 Die Geschwindigkeit der  $\text{NO}$ -Oxidation wird bei niedrigen Konzentrationen von  $\text{NO}$  sehr klein, da sie in Bezug auf  $\text{NO}$  von zweiter Ordnung ist.

Dementsprechend eignen sich folgende Maßnahmen zur Erzielung einer hohen Ausbeute an Salpetersäure in der Absorption:

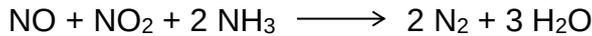
1. Durchführung der Absorption in einer Gegenstromkolonne mit hoher Bodenzahl,
2. effiziente Kühlung zwecks Abführung der Reaktionswärme und
3. erhöhter Druck, um die Geschwindigkeit der Oxidation von  $\text{NO}$  zu erhöhen.

Falls die gesamte Anlage, also Ammoniakoxidation, Weiteroxidation der nitrosen Gase und anschließende Absorption, unter erhöhtem Druck betrieben wird, um Kompressionskosten zu sparen, dann führt dies zu einer Ausbeuteminderung in der Ammoniakverbrennung um 1,5 bis 3 %. Um den gegenläufigen Forderungen (hoher Druck begünstigt die Absorptionsgeschwindigkeit und vermindert die  $\text{NO}_x$ -Emissionen, niedriger Druck ergibt höhere Ausbeuten in der Ammoniakverbrennung) Rechnung zu tragen, wurden verschiedene Verfahrenskonzepte entwickelt.

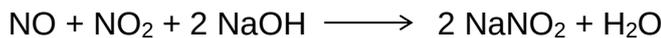
In der einen Gruppe von Verfahren (*Eindruckanlagen*) wird bei gleichem Druck in der Gesamtanlage gearbeitet (Mitteldruck 0,3-0,6 MPa, Hochdruck 0,8-1,5 MPa), während in den sog. Zweidruck- oder Gemischtdruckanlagen der Druck in der Ammoniakverbrennung etwas niedriger liegt als in der Absorption. Typische Zweidruckanlagen benutzen für die Ammoniakverbrennung 0,4 bis 0,6 MPa und für die Absorption 0,8 bis 1,2 MPa. Die Auswahl der Verfahrensvariante hängt von den Gegebenheiten des jeweiligen Standorts ab, und zwar insbesondere von den Rohstoff- und Energiekosten, den Investitionskosten und den Bedingungen für die Abschreibung des Investitionskapitals. Eindruckanlagen, die bei höherem Druck (ca. 1,2 MPa) arbeiten, haben zwar den Vorteil niedriger Investitionskosten; sie erzielen aber eine schlechtere Ausbeute an Ammoniak als Zweidruckanlagen mit 0,5 MPa in der Ammoniakverbrennung und 0,8 bis 1,5 MPa in der Absorption. Wegen des niedrigeren Preisniveaus für Energien (und damit auch für Ammoniak) in den USA werden dort Eindruckanlagen mit höherem Druck bevorzugt, während in Europa Zweidruckanlagen günstiger sind.

In beiden Anlagentypen werden heute  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Abgas (gerechnet als  $\text{NO}$ ) von unter 200 ppm erreicht. In den früher betriebenen Normaldruckanlagen lag der  $\text{NO}_x$ -Gehalt im Abgas bei 2000 ppm und darüber. Diese älteren Anlagen waren an der durch das  $\text{NO}_2$  hervorgerufenen gelbbraunen Färbung ihrer Abgasfahnen zu erkennen.

Eine Möglichkeit zur Verminderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen vor allem aus älteren Salpetersäureanlagen ist die katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub>:



Als Katalysatoren dienen Edelmetalle oder oxidische Katalysatoren (z.B. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), mit denen der NO<sub>x</sub>-Gehalt im Abgas um etwa den Faktor 10 gesenkt werden kann. Ein weiterer Weg zur Erniedrigung des NO<sub>x</sub>-Gehalts ist die alkalische Absorption, z.B. in Natronlauge:



Damit lassen sich zwar die NO<sub>x</sub>-Gehalte auf 100 ppm senken; doch ist dieser Weg nur gangbar, wenn die anfallende Nitritlösung weiterverwendet werden kann. Andernfalls wäre die alkalische Absorption natürlich keine Lösung des Problems, da dann das Abgasproblem nur auf die Abwasserseite verlagert würde.

Quelle der Abwasserbelastung	Prozess	Abwasserbelastung durch	Vermeidung (bzw. Verminderung) der Abwasserbelastung
Koppelprodukte und Nebenprodukte der chemischen Reaktion	<i>Chlorhydrinverfahren</i> für Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO)	CaCl <sub>2</sub> , überschüssiges Ca(OH) <sub>2</sub> , organische Nebenprodukte	EO: katalytische Direktoxidation von Ethen PO: indirekte Oxidation von Propen (Oxirane-Prozess)
	<i>katalytische Lufoxidation von Cyclohexan</i> zu Cyclohexanol/Cyclohexanon	Nebenprodukte, vor allem Carbonsäuren	Erhöhung der Selektivität durch anderen Katalysator (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> anstelle von Mn- oder Co-Salzen), Kristallisation von Adipinsäure aus Abwasser
	<i>Sulfonierung von Aromaten:</i> a Naphthalinsulfonsäuren	organische Nebenprodukte, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	anstelle von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Sulfonierung mit: - ClSO <sub>3</sub> H in organischen Lösungsmitteln (1,2-Dichlorethan oder Methylenchlorid) - SO <sub>3</sub>
	b 1,3-Benzoldisulfonsäure <i>NaOH-Schmelze:</i> a Naphthalin-2-sulfonsäure-2-Naphthol b 1,3-Benzoldisulfonsäure-Resorcin	organische Nebenprodukte, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Oxidation von Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mit anschließender Gewinnung von reinem Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Katalysatoren, Hilfsstoffe	<i>Säurekatalyse:</i> a Alkylierung von Phenolen mit Protonensäuren (z.B. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) oder Lewissäure (z.B. AlCl <sub>3</sub> ) b i-Propanol durch Hydratation von Propen mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	organische Verunreinigungen, Salze  organische Verunreinigungen	saure Ionenaustauscher als Katalysator
	<i>Amalgamverfahren-Chloralkalielektrolyse</i>	Quecksilber in Spülwässern	1. Ersatz durch Membranverfahren 2. im Amalgamverfahren Spülwasserrückführung und Abtrennung von Quecksilber aus Restabwasser
	<i>Nitrierung von Aromaten</i> und deren Derivaten	Nitrophenole (Nebenprodukte), biologisch schwer	Entfernung aus Abwasser durch Adsorption an A-Kohle vor biologischer Abwasserreinigung

Extraktion von Produkten  
aus wässrigen Medien

abbaubar, toxisch für  
Bakterienkulturen

Löslichkeit des  
organischen  
Lösungsmittels in  
Wasser

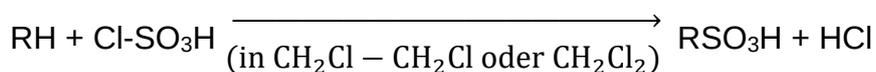
Ersatz biologisch schwer  
abbaubarer Lösungsmittel  
(z.B. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) durch leicht  
abbaubare (z.B. Butylacetat)

## 11.8 Sulfonierung von Aromaten

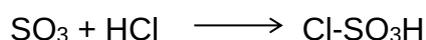
Die Einführung der Sulfogruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe durch Sulfonieren ist von großer Bedeutung für die Herstellung aromatischer Zwischenprodukte. Zum einen sind aromatische Sulfonsäuren, vor allem solche mit zusätzlichen Substituenten (-OH, -NH<sub>2</sub>, -Cl), wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln, Pharmazeutika und vielen anderen Produktgruppen, zum andern lassen sich über Reaktionen der Sulfogruppe weitere interessante Produkte herstellen, wie Phenole, Thiophenole, Sulfone, Sulfonsäureester und Amide.

Die Sulfonierung ist eine Gleichgewichtsreaktion (vgl. Kap. 11.2.1, Phenol durch Alkalischmelze von Natriumbenzolsulfonat, oder Beispiel 7.10). Der übliche Weg zur Erzielung hoher Umsätze bei Gleichgewichtsreaktionen besteht im Einsatz eines Überschusses an einem der beiden Edukte, hier an Schwefelsäure. Um zu Umsätzen zu Sulfonsäure von über 90% zu gelangen, ist ein Schwefelsäureüberschuss von 50 bis 100% erforderlich. Nach Beendigung der Sulfonierung, d. h. nach Einstellung des Gleichgewichtsumsatzes, wird die überschüssige Schwefelsäure zwecks Abtrennung mit Natronlauge oder Kalk neutralisiert. Diese Salze werden z. T. als gefällter Gips (CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) oder kristallisiertes Natriumsulfat abgetrennt; der in den Mutterlaugen verbleibende Rest gelangt zusammen mit organischen Verunreinigungen ins Abwasser.

Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure. Bei einer Reihe von Naphthalinsulfonsäuren (u. a. Amino- und Aminohydroxy-Naphthalinsulfonsäuren), die als Farbstoffzwischenprodukte benötigt werden, gelang es, die Abwasserbelastung beträchtlich zu reduzieren, und zwar da-durch, dass zur Sulfonierung anstelle von Schwefelsäure Chlorsulfonsäure verwendet wird:

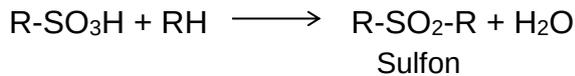


Bei dieser Reaktion wird praktisch 100%iger Umsatz erreicht. Sie erfolgt in 1,2-Dichlorethan oder Methylenchlorid als Lösungsmittel; der als Koppelprodukt gebildete Chlorwasserstoff entweicht gasförmig und wird in die Erzeugung der Chlorsulfonsäure zurückgeführt.

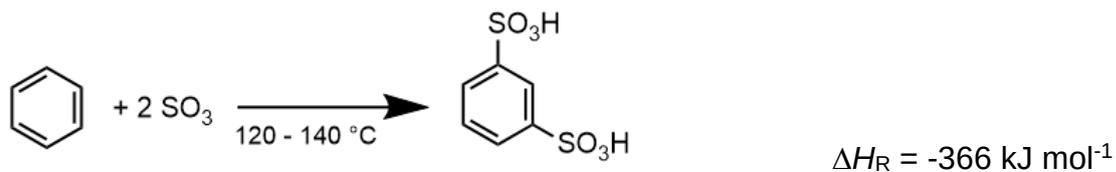


**Sulfonierung mit SO<sub>3</sub>:** In einigen Fällen lässt sich die Abwasserbelastung auch durch die Verwendung von Schwefeltrioxid als Sulfonierungsmittel vermindern. Voraussetzung dafür ist,

dass die Sulfonierung nicht zu heftig abläuft, da es dann zu Oxidationen und zu erhöhter Bildung von Sulfonen gemäß folgender Gleichung kommen kann:



Ein Beispiel für die Sulfonierung mit  $\text{SO}_3$  ist die Herstellung von Benzol-1,3-disulfonsäure nach einem Verfahren von Hoechst. Als Reaktionsmedium dient das Produkt Benzoldisulfonsäure, in das gleichzeitig Benzol und Schwefeltrioxid eingeleitet werden:



Zur Verhinderung der Bildung von Sulfonen wird der Reaktionsmischung etwas Natriumsalz der Benzoldisulfonsäure zugesetzt. Das Produkt der Reaktion ist die Zwischenstufe zur Herstellung von Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol), das analog zur Herstellung von Phenol über Natriumbenzolsulfonat durch Ätznatronschmelze gewonnen wird (vgl. Kap. 11.2.1, Gl. 11.3 bis 11.5).

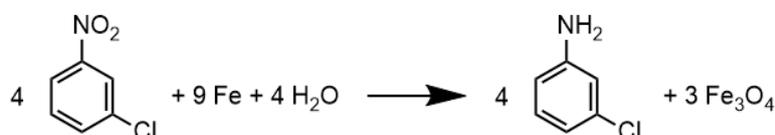
Resorcin ist Zwischenprodukt zur Erzeugung von Farbstoffen, Pharmazeutika und anderen Produkten. Fast die Hälfte der Resorcinerzeugung geht in die Produktion von Mischpolymerisaten mit Formaldehyd, die als Haftvermittler zwischen Kautschuk und Cord (Textilfasern oder Stahlseile) in Autoreifen dienen.

Ebenfalls mit  $\text{SO}_3$  erfolgt heute überwiegend die Sulfonierung von Alkylbenzolen zu Alkylbenzolsulfonsäuren, deren Natriumsalze die wichtigste Klasse ionischer Tenside darstellen (vgl. Kap. 19.2.2).

### 11.9 Aromatische Amine durch Reduktion von Nitroverbindungen

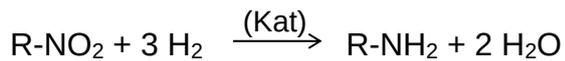
Aromatische Amine, z.B. substituierte Aniline (Chloraniline, Aminophenole u. a.), sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen, optischen Aufhellern, Pharmazeutika und anderen Spezialprodukten. Diaminoaromaten, wie 2,4- und 2,6-Diaminotoluol, werden in großen Mengen für die Produktion der Polyurethane benötigt (vgl. Kap. 16.1, 16.4 und 19.1.3).

Der klassische Weg zu diesen aromatischen Aminen ist die Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen mit Eisenspänen, z. B. von 3-Chlornitrobenzol zu 3-Chloranilin:



Dabei entsteht als Koppelprodukt Eisenoxid (überwiegend  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Mit bestimmten Zusätzen zur Reaktionsmischung lässt sich die Zusammensetzung des Eisenoxids so steuern, dass man daraus durch Nachbehandlung (Trocknen, Glühen) Pigmentfarbstoffe unterschiedlicher Farbe (von Gelb über Braun und Rot bis Schwarz) erhalten kann. Wegen des begrenzten Bedarfs an solchen Pigmentfarbstoffen müsste jedoch der überwiegende Anteil des bei der Erzeugung aromatischer Amine anfallenden Eisenoxids deponiert werden.

Vermieden wird dieser Zwangsanfall an Eisenoxid, wenn die Herstellung der Amine durch katalytische Hydrierung der Nitroverbindungen erfolgt:



Anilin als das mengenmäßig bedeutsamste aromatische Amin (Weltjahresproduktion  $> 3,8 \cdot 10^6$  t, Kahl et al., Aniline, Ullmann's, 2012) wird heute überwiegend durch Gasphasenhydrierung von Nitrobenzol erzeugt, und zwar teils im Festbett, teils im Fließbett. Die Hydrierung anderer Nitroaromaten wie Nitrotoluol oder Nitrochlorbenzol, die alle höher siedeln als Nitrobenzol, geschieht in flüssiger Phase, und zwar meist in Lösemitteln wie Methanol und i-Propanol. Als Katalysatoren dienen bestimmte Schwermetalle, z. B. Ni, Co, Cu, entweder in fein verteilter Form mit eigener großer Oberfläche (Raney-Metalle) oder auf Trägern wie Aktivkohle, Kieselgur oder Erdalkali-carbonaten. Ein besonderes Problem ist die Hydrierung halogensubstituierter Nitroverbindungen, da es dabei auch zur Dehalogenierung unter Bildung von Halogenwasserstoff kommen kann. Mit speziell entwickelten Katalysatorsystemen (sulfidische Edelmetallkatalysatoren, z. B. Pt oder Re auf Aktivkohle) werden bei der Hydrierung von halogensubstituierten Nitroaromaten Selektivitäten von über 99% in Bezug auf das gewünschte Amin erreicht.

### 11.10 Herstellung von Natriumbenzolsulfonat

Natriumbenzolsulfonat wird durch Sulfonierung von Benzol mittels Schwefelsäure und anschließende Neutralisierung mit NaOH erhalten. Bei der ältesten Phenolsynthese - sie wird heute nicht mehr durchgeführt - war Natriumbenzolsulfonat eine Zwischenstufe (vgl. Kap. 11.2.1).

#### **Chargenverfahren nach Bayer-Leverkusen (vgl. Abb. unten)**

In einen gusseisernen Kessel (a), der mit einem Kühl- und Heizmantel, Propellerrührer und Rückflusskühler versehen ist und mit 3800 kg konzentrierter Schwefelsäure (200% der Theorie) beschickt wird, lässt man bei einer Anfangstemperatur von 60 °C 1500 kg Benzol unter Kühlung zulaufen, wobei man die Temperatur leicht ansteigen lässt, so dass gegen Ende der Benzolzugabe eine Temperatur von 75 bis 80 °C erreicht wird. Dann wird durch Beheizen des Mantels die Temperatur auf 105 bis 110 °C erhöht und 4 h auf diesem Wert gehalten. Danach lässt man das Reaktionsgemisch zur Neutralisation in 4000 l gesättigte  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  Lösung (1160 kg = 95% der Theorie), die sich in einem säurefesten Rührkessel (b) befindet, bei ca. 80 bis 100 °C einlaufen und rührt für 1,5 h. Anschließend lässt man die Lösung langsam und vorsichtig

(wegen der heftigen  $\text{CO}_2$ -Entwicklung) in 1000 l 40- bis 50%ige  $\text{CaCO}_3$ -Suspension (c) bei  $80^\circ\text{C}$  einfließen. Dann wird weiter so lange Kalk zugegeben, bis der Neutralpunkt erreicht ist. Der Niederschlag wird auf Rührwerksnutschen (d) abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat, welches 95% der Benzolsulfonsäure als Natriumsalz und 5% als Calciumsalz enthält, wird zur Entfernung des Calciums bei  $90^\circ\text{C}$  mit 100 kg Soda versetzt (e). Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Calciumcarbonats (f) wird die etwa 30%ige Lösung von Benzolsulfonat in einem Verdampfer (g) auf 50% eingedampft. Die Ausbeute an Natriumbenzolsulfonat beträgt 98 bis 99 % bezogen auf eingesetztes Benzol.

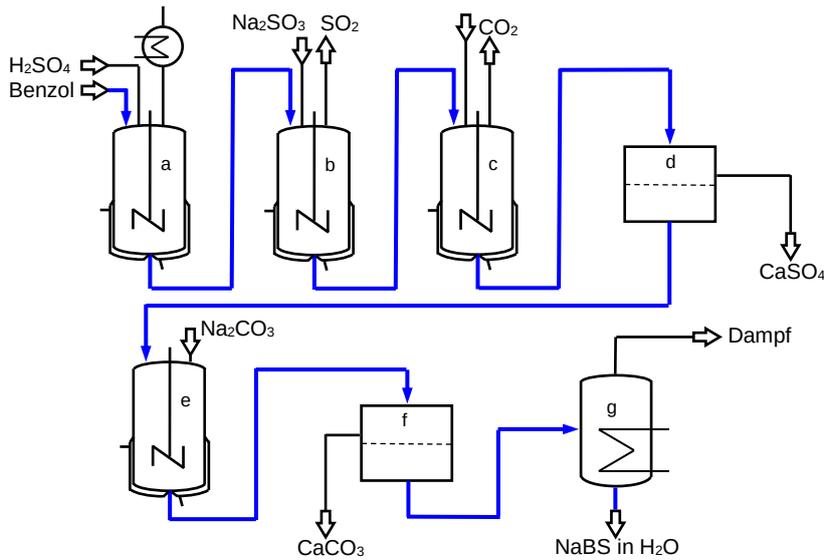


Abb.: Herstellung von Natriumbenzolsulfonat (NaBS) im Chargenverfahren.  
a, b, c, e Rührkessel, d Rührwerksnutsche, f Filter, g Verdampfer

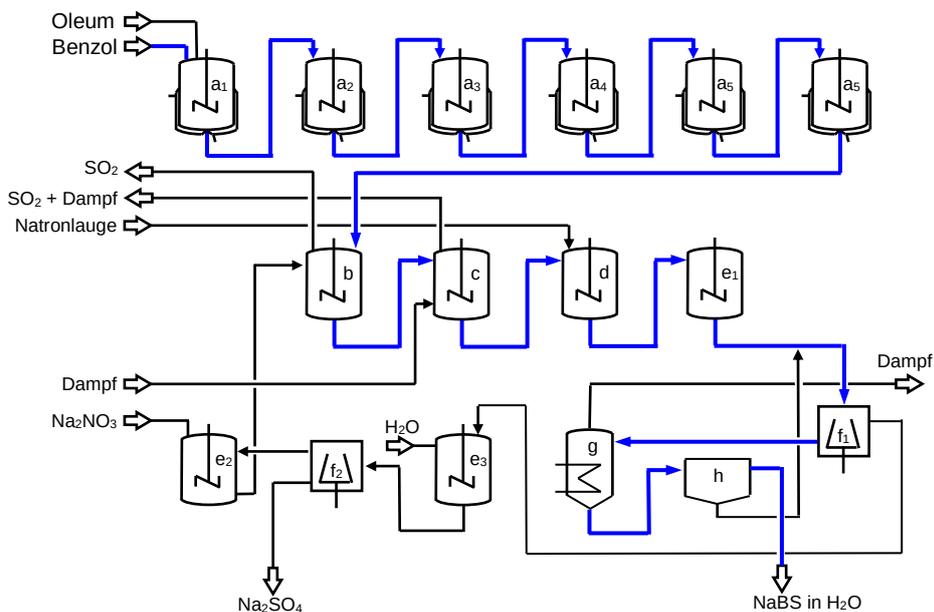


Abb.: Herstellung von Natriumbenzolsulfonat (NaBS), kontinuierliches Verfahren. a1- a6 Sulfonierungskessel (a1 u. a2 gekühlt, a3- a6 beheizt), b Vorneutralisation, c Desorption, d Endneutralisation, e1- e3 Aufschlammkessel, f1 u. f2 Zentrifugen, g Verdampfer, h Absetztank

### **Kontinuierliches Verfahren nach Monsanto Chemical Company** (vgl. Abb. oben)

Die Sulfonierung findet in einer Kaskade aus sechs gusseisernen Rührkesseln (a1- a6) statt. Die beiden ersten Rührkessel werden gekühlt, die vier nächsten mit Dampf beheizt. Sowohl Benzol als auch Oleum laufen kontinuierlich in den ersten Reaktor, wobei die Stoffmenge so reguliert wird, dass eine gute Kontrolle der Startreaktion im ersten Reaktor gewährleistet ist (70 – 80 °C). In den folgenden Reaktoren sind die Temperaturen sukzessive höher als im vorher gehenden, bis zu 110 °C im letzten Reaktor. Das Sulfonierungsgemisch aus der Rührkesselkaskade wird in einen Vorneutralisator aus Stahl (b) gefördert, der mit Blei ausgekleidet und säurefest ausgemauert ist. Zur Neutralisation wird ein  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Brei in den Tank eingetragen. Die Zulaufgeschwindigkeiten werden so reguliert, dass die Reaktionsmischung stets sauer bleibt. Das freiwerdende  $\text{SO}_2$  wird gereinigt und als flüssiges  $\text{SO}_2$  abgegeben. Der neutralisierte Brei wird in einen weiteren mit Blei und Ziegeln ausgekleideten Rührkessel (c) überführt, in dem das restliche  $\text{SO}_2$  durch Einblasen von Dampf desorbiert wird. Der Rückstand, bestehend aus Natriumbenzolsulfonat, Natriumsulfat und freier Säure, wird in einem Endneutralisator (Rührkessel d) mit Natronlauge alkalisch gemacht und anschließend über einen Aufschlammkessel (e1) in kontinuierlich arbeitende Zentrifugen (f1) gepumpt. Dort erfolgt die hauptsächliche Abtrennung des Natriumsulfats von der Lösung. Das abzentrifugierte Natriumsulfat wird im Rührkessel (e3) mit wenig Wasser aufgeschlämmt und einer weiteren Zentrifuge (f2) zugeführt und als gereinigtes Nebenprodukt abgezogen. Die Lösung aus den ersten Zentrifugen (f1) wird in einen Eindampfkessel (g) gepumpt, die wässrige Lösung aus Zentrifuge (f2) wird zum Aufschlätten des Natriumsulfits im Rührkessel (e2) für die Vorneutralisation (b) verwendet. Im Verdampfer (g) wird die Natriumbenzolsulfonat-Lösung konzentriert und in einen Absetztank (h) geleitet. Das sich dort absetzende Natriumsulfat wird in die Zentrifugen zurückgeführt. Die Natriumbenzolsulfonat-Lösung wird aus dem Absetztank (h) in Vorrattanks gepumpt.