

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14487.Ludwigshafen a/Rh., 30. Nov. 1943
St/Sp.*H. W. Kuntz*
in Parade *16/43*Verfahren zur Gewinnung von reinem m-Xylol.

Die unmittelbare Gewinnung von reinem m-Xylol aus Gemischen isomerer Xylole ist äusserst schwierig. Man hat daher vorgeschlagen, die Xylole in diesen Gemischen zu sulfonieren, die Sulfonsäuren der isomeren Xylole durch fraktionierte Kristallisation voneinander zu trennen und diese dann hydrolytisch zu spalten. Dieses Verfahren ist aber umständlich und technisch nur schwer durchführbar. Man hat daher schon die leichte Sulfonierbarkeit des m-Xylols ausgenutzt in der Weise, dass man mit beschränkten Mengen einer wasserhaltigen, z.B. 80%igen, Schwefelsäure sulfonierte, die gebildete m-Xylolsulfonsäure von den unsulfonylierten Anteilen abtrennte und sie dann durch Erhitzen mit Wasser in m-Xylol hydrolytisch spaltete. Man erhält auf diese Weise zwar ein stark angereichertes, jedoch kein reines m-Xylol, da kaum zu vermeiden ist, dass auch kleine Teile der anderen Isomeren mitsulfoniert werden. Zudem liess man hier zunächst die feste m-Xylolsulfonsäure auskristallisieren.

Es wurde nun gefunden, dass man in technischer einfacher Weise reines m-Xylol aus diesen enthaltenden Gemischen erhält, wenn man die Gemische zunächst in bekannter Weise mit sulfonierenden Mitteln behandelt und das Sulfonierungsgemisch ohne Abtrennung der unbrauchbaren Schwefelsäure mit Wasserdampf spaltet. Es hat sich gezeigt, dass die m-Xylolsulfonsäure leichter hydrolytisch gespalten wird als die Sulfonsäuren der isomeren Xylole und dass es durch Einhaltung bestimmter Temperaturen gelingt, praktisch nur die m-Xylolsulfonsäure zu spalten. Leitet man beispielsweise viel Wasserdampf durch das Sulfonierungsgemisch, so lässt sich die m-Xylolsulfonsäure schon bei 125° spalten. Zwecks Einsparung von Wasserdampf arbeitet man aber am besten bei etwa 135 bis 145°, am vorteilhaftesten zwischen 140 bis 142°. Die Spaltung der p-Xylolsulfonsäure erfolgt dann bei einer Temperatur von etwa 150° und die der o-Xylolsulfonsäure oder

der mit den Xylolsulfonsäuren isomeren Äthylbenzolsulfonsäure bei etwa 180°. Das Reaktionsgemisch wird für die Spaltung zweckmässig mit etwas Wasser versetzt. Die Spaltungstemperaturen sind in geringem Masse von dem herrschenden Druck abhängig; es kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem oder vermindertem Druck gearbeitet werden.

Als Ausgangsgemisch kann beispielsweise technisches Koke-reixylol verwendet werden, das neben den drei isomeren Xyloleⁿ auch noch paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe enthalten kann. Obwohl diese aliphatischen Kohlenwasserstoffe bei ^{der} Trennung nicht stören, werden sie zweckmässig zur Anreicherung von m-Xylol im Ausgangsgemisch und zur Vermeidung einer unnötigen Verdünnung der Schwefelsäure vor der Sulfonierung weitgehend entfernt, beispielsweise durch azeotrope Destillation.

Die Sulfonierung kann mit konzentrierter Schwefelsäure geschehen, wobei die drei Xylolisomeren sulfoniert werden. Es ist jedoch zweckmässig, mit wasserhaltiger, z.B. etwa 80%iger, Schwefelsäure zu arbeiten, da hierbei, abgesehen von der Sulfonierung etwa vorhandener olefinischer Kohlenwasserstoffe, in der Hauptsache nur das m-Xylol sulfoniert wird. Bei dieser Arbeitsweise erhält der nichtsulfonierte Anteil des Gemisches ~~die anderen Xylolisomeren, neben nur kleinen Mengen m-Xylol.~~ Man sulfoniert zweckmässig mit etwa dem doppelten Volumen 80%iger Schwefelsäure, bezogen auf das Kohlenwasserstoffgemisch, bei etwa 70° unter gutem Rühren. Nach der Sulfonierung trennt man die Säureschicht ab, verdünnt sie z.B. mit etwa 10 Volumprozent Wasser und leitet bei steigender Temperatur überhitzten Wasserdampf in genügender Menge hindurch, damit eine Verkrackung von Kohlenwasserstoffen oder eine Reduktion der Schwefelsäure vermieden wird. Nach einem kleinen Vorlauf, der neben m-Xylol etwa vorhandene olefinische Anteile oder deren Spaltprodukte enthält, verläuft dann bei 140-142° die erwünschte Hydrolyse mit grosser Geschwindigkeit und man nimmt solange Destillat ab, als der Ölanteil grösser ist als der Wasseranteil. Das erhaltene Öl besteht aus nahezu reinem m-Xylol. Das so erhaltene m-Xylol enthält weniger als 1% Verunreinigungen, vorwiegend p-Xylol; es wird durch Waschen mit Wasser von etwa vorhandenen Säureresten befreit. Den Destil-

lationsrückstand kann man dann noch bei höheren Temperaturen unter Durchleiten von Wasserdampf behandeln und so auch etwa vorhandene Sulfonsäuren des p- und o-Xylols fraktioniert spalten, wobei, wie erwähnt, die Spaltung der p-Xylolsulfonsäure etwa bei 150° und die der o-Xylolsulfonsäure bei etwa 180° erfolgt. Hat man mit nur etwa 80%iger Schwefelsäure sulfoniert, dann werden aus dem Destillationsrückstand nur kleine Mengen der anderen Xylolisomeren gewonnen.

Die Schwefelsäure kann nahezu vollständig zurückgewonnen werden, indem man solange bei steigender Temperatur mit Wasserdampf weiterdestilliert, bis kein Öl mehr übergeht. Die als Rückstand verbleibende Säure wird dann, gegebenenfalls nach Abtrennen von teerigen Anteilen, die sich besonders dann bilden, wenn das Ausgangsgemisch olefinische Kohlenwasserstoffe enthält, in bekannter Weise auf 80% konzentriert.

Beispiel:

500 Raumteile Kokerei-Xylol (Kp: 137 bis 142°, D_{20} 0,842), enthaltend 11% paraffinische und naphthenische Kohlenwasserstoffe (Bromzahl 6,2 g/100 cm³), werden mit 950 Raumteilen 79%iger Schwefelsäure 9½ Stunden lang bei 70° gerührt. Der verbleibende unsulfonierte Anteil (320 Raumteile) wird abgetrennt. Die aus 1030 Raumteilen bestehende Mittel- und Unterschicht wird mit 150 Raumteilen Wasser verdünnt, auf 130° erwärmt und dann auf etwa 140° überhitzter Wasserdampf durchgeleitet. Die ersten Anteile des Destillats bis 140° werden als Vorlauf abgenommen. Sie bestehen aus geringen Mengen m-Xylol sowie niedrigsiedenden Spaltprodukten. Die Spaltung der m-Xylolsulfonsäure setzt dann sehr rasch ein. Als Hauptfraktion werden die Anteile aufgefangen, die bei 140-142° Blasen-temperatur übergehen, und bei denen die Ölmenge grösser ist als die Menge des Wassers. Es werden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Blasen-temperatur	Raumteile Gesamt-Destillat	Das Destillat besteht aus	
			Raumteilen Öl	Raumteilen Wasser
Vorlauf	136-140°	11	9	2
Hauptfraktion	140-142°	137	112	25
Nachlauf	142-187°	257	29	228

Von den sulfonierten 180 Raumteilen werden daher bei der Spaltung 150 Raumteile zurückerhalten, wovon 112 Raumteile reines m-Xylol

sind. Der teerige Rückstand in der Schwefelsäure beträgt 16 Gewichtsteile. Der Destillationsrückstand besteht aus 1143 Raumteilen 69,13%iger Schwefelsäure, die nach dem Aufkonzentrieren auf 79-80% wieder verwendet werden kann.

Patentanspruch:

Verfahren zur Gewinnung von m-Xylol aus dieses enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen durch Sulfonierung und anschliessende hydrolytische Spaltung der Xylolsulfonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass man durch das Sulfonierungsgemisch ohne Abtrennung der unverbrauchten Schwefelsäure bei solcher Temperatur Wasserdampf hindurchleitet, dass nur die m-Xylolsulfonsäure hydrolytisch gespalten wird.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber