

Versuchslaboratorium  
A.N.27/42 B

Leuna Werke, 11.2.1942  
Dr.Gem./Le.

00000532

Zusammenstellung über die technische Planung und Fahrweise in  
der großtechnischen Oxo-Anlage in Oberhausen-Holtien

Dieser Bericht ist auf Grund der Auskünfte der Herren  
Dir.Dr.von Asboth, Dr.Roslen und Dr.Landgraf (Ruhr -  
Chemie) anlässlich ihres Besuches in Leuna am 16./17.  
Januar 1942 und folgender schriftlicher Unterlagen zu-  
sammengestellt: Aktennotiz Versuchslabor. 45/40 vom  
25.4.40 und Bericht Dr.Schuster und Dr.Hausmann vom  
14.11.1940 über den Besuch bei der Ruhrchemie am 11.  
und 12.9.1940.

3043 -30/4.02  
Bag Target

Ausgangsmaterial

Als olefinisches Ausgangsmaterial für die Synthese ist es gedacht,  
"Primär-Olefin" aus der Fischer-Synthese einzusetzen. Die Ruhrbenzin  
und Hoesch wollen ihre Anlagen umstellen, sodaß ein stark olefinhal-  
tiges Gasöl anfällt. Die Umstellung soll in einer Änderung des Verhält-  
nisses CO/H<sub>2</sub> beruhen. Das Synthesegas soll CO-reicher gefahren und  
nach jeder Synthesestufe Wasserstoff zugespeist werden. Bei dieser  
Fahrweise soll es gelingen, ein Produkt mit mit 33-40 % Olefin im Be-  
reich der Kettenlänge C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub> zu erhalten.

Destillation des Eingangsolefins

Es ist gedacht, das Eingangsolefin in 4 Siedestreifen zu zerlegen und  
zwar wie folgt:

Gesamteinhalt an Rohprodukt, wie es von der Ruhrbenzin und von Hoesch  
angeliefert wird, = 39 000 Tonne.

Einzelfractionen

Bezeichnung	Siedegrenze bei Atm-Druck	Siedelücke	Menge Tonne
Vorlauf	unter 174		4 000
C <sub>11</sub> + C <sub>12</sub>	174 - 215	174 - 179	10 400
C <sub>13</sub> + C <sub>14</sub>	215 - 253	215 - 220	8 100
C <sub>15</sub> + C <sub>16</sub>	253 - 288	253 - 258	7 000
C <sub>17</sub>	288 - 303	288 - 292	3 500
Rückstand	über 306	303 - 306	6 000

Die in dieser Tabelle angegebenen Werte sind durch Versuche der Ruhr-  
Chemie ermittelt worden. Die Siedelücken zwischen den einzelnen Siede-  
bändern sollen wirklich gefunden worden sein.

Die Destillation soll als diskontinuierliche Blasendestillation aus-  
geführt werden und wird von der Firma "Bamag" erbaut werden.

Es sind zwei Destillationsaggregate vorgesehen, wovon das eine atmos-  
phärisch und das andere mit Vakuum betrieben werden soll.

Die atmosphärische Destillation dient zur Destillation des Vorlaufes, der Fraktion C<sub>11</sub>/C<sub>12</sub> und eines Teiles der Fraktion C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub>. Die atmosphärische Destillation ist für 62-63 tato Einsatzprodukt ausgelegt.

In der Vakuumdestillation werden der Rest der Fraktion C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub> und die Fraktionen C<sub>15</sub>/C<sub>16</sub> und C<sub>17</sub> destilliert. Die Destillation ist für 4 tato Einsatzprodukt ausgelegt.

Die abgenommenen Zwischenfraktionen werden bei der nächstfolgenden Destillation mit eingesetzt. Das Verhältnis Destillat zu Rücklauf wird an den Fraktionsgrenzen wesentlich gesteigert und beträgt im Mittel 1 : 15.

### Lagerung der Siedebänder

Für die Lagerung der Siedebänder sind sehr große Tanks vorgesehen, damit trotz ungleichmäßigen Rohproduktes (Höchst und Ruhrbenzin) der Olefingehalt der Einzelfraktionen möglichst konstant bleibt, um die Durchführung der Oxo-Reaktion zu erleichtern. Das Arbeiten mit Programmregler wäre sonst nicht möglich.

### Anordnung und Verteilung der Einzelapparate

Die Anlage besteht aus 9 gleich gebauten "Strängen", die alle aus nachfolgend aufgeführten Apparaten bestehen.

- 1.) 1 Anmischbehälter
- 2.) 1 Oxierungssofen mit 1 CO/H<sub>2</sub>-Umlaufpumpe
- 3.) 1 Hydrierungssofen mit 1 H<sub>2</sub>-
- 4.) 1 Druckfilter

Da die einzelnen Siedebänder der Mengen nach sehr verschieden groß sind, so ist gedacht, die 9 vorgesehenen Stränge wie folgt zu verteilen:

- |    |   |           |
|----|---|-----------|
| 1. | Fraktion (C <sub>11</sub> + C <sub>12</sub> ) | 4 Stränge |
| 2. | " (C <sub>13</sub> + C <sub>14</sub> )        | 2 "       |
| 3. | " (C <sub>15</sub> + C <sub>16</sub> )        | 2 "       |
| 4. | " C <sub>17</sub>                             | 1 Strang  |

Die Hochdrucköfen (insgesamt 18 Stück) sind vollständig gleich gebaut im einzelnen wie folgt:

### Hochdruckofen

Jeder Hochdruckofen besteht aus einem 12 m langen Rohr mit 400 mm  $\varnothing$  Durchmesser. Die Röhre sind bei der Firma Schneider-Creusot bestellt worden und sollen aus einem niedrig legierten Chromstahl hergestellt werden.

Zur Abführung der Reaktionswärme wird in jedem Ofen ein Kühlrohrbündel eingebaut, das aus 32 Kühlrohren mit je 30 mm Außendurchmesser besteht. Die Entfernung der einzelnen Kühlrohre beträgt 50 - 70 mm, so daß der Weg eines Teilchens bis zum nächsten Kühlrohr im Mittel ca. 30 mm beträgt. Es ist nicht daran gedacht, den Ofen mit einem Kühlmantel zu umgeben.

Ofenmaße: Durchmesser innen = 400 mm  
 Länge = 12 000 mm  
 Rohrquerschnitt = 1 250 cm<sup>2</sup>  
 Inhalt/ld. m. = 125 l

Abmessungen: 32 Hochdruckrohre mit 30 mm Außendurchmesser  
 Rohrumfang = 10 cm  
 Rohrquerschnitt (außen) = 7 cm<sup>2</sup>

Fläche der Kühleleinbauten am lfd. Meter = 10.100.32 = 32 000 cm<sup>2</sup>

Fläche der Kühleleinbauten am lfd. Meter = 7.100.32 = 22.500 cm<sup>2</sup>

Fläche nach Abzug des Volumens der Kühleleinbauten = 102,5 l lfd. m

Fläche = 32 000 : 102,5 = 314 cm<sup>2</sup>/l Ofenfüllung

Die Ofenobjekte sind für 300 Atm. Betriebsdruck ausgelegt, obwohl die Betriebsdrücke nur 150 Atm. vorgesehen sind.

#### Abmessungen der Hochdrucköfen

In der Ofenunterseite, in den Hochdrucköfen sind zwei Meßstellen vorgesehen. Die erste befindet sich im obersten Teil der Maische und die zweite im unteren Teil, von wo der Flansch entfernt. An diesen Stellen werden Thermoelemente verwendet, da diese rascher anzeigen als Widerstandsthermometer. Es ist vorgesehen, das untere Element mit dem Siemens-Programm zu koppeln.

#### Temperaturregler

Der Regler hat eine Baukonstruktion von Siemens, die sich bei Rohröfen bewährt hat für die Temperaturhaltung der Fischer-Synthese. Der Regler ist an sich in der beiden Meßstellen eines Multithermoelementen abgeschlossen, der alle 3 Sekunden punktet. Die Steuerung erfolgt durch elektrische Steuerrelais, die ihrerseits über Relais mit Hilfe von Specksilberkontakten, die der Regler betätigt, gesteuert werden. Das Temperaturintervall, in dem der Regler arbeiten soll, wird mit 1,5-2°C angegeben. Der Bedienungsman hat bei Benutzung des Reglers ohne Programm nichts weiter zu tun, als mit Hilfe von 2 roten Zeigern auf einer Temperaturskala das gewünschte Temperaturintervall einzustellen.

Das Gas ist Koks-Wassergas und wird von der Fischer-Synthese bezogen. Das Gas hat einen Schwefelgehalt von unter 1 mg/m<sup>3</sup> organisch gebundenen Schwefel.

#### Wasserstoff

Der Wasserstoff wird aus Koks durch Erhitzen gewonnen. Die letzten Reste CO werden durch Auswaschen mit flüssigem Stickstoff beseitigt bis auf einige hunderttausendstel CO. Der Gehalt an organischen Schwefelverbindungen liegt wie beim Wassergas bei 1 mg/m<sup>3</sup> Gas.

#### Abmessungen und Kühleleinbauten

Das Gas geht mit einem Druck von 150 Atm. in die Oro-Anlage. Die Wasserstoffgase gehen mit einem Druck von 20 Atm. für Wassergas und Wasserstoff in das Wärmetauscher-Rückstrom zurück. Da die

Abmessungen waren 4 Meßstellen vorgesehen. Da man aber mit einem Multithermoelement, der alle 3 Sekunden punktet, nur alle 32 Sekunden eine Anzeige bekommen würde, begnügte man sich mit 2 Stellen. Der Platz für die Aufstellung mehrerer Multis ist nicht vorhanden.

Hauptkompressionsarbeit zwischen 0 und 20 Atü zu leisten ist, wird der Energieverlust, der durch das Entspannen eintritt, nicht zu stark ins Gewicht fallen. Zur Füllung der Oxidierungsöfen komprimiert ein kleiner Zusatzkompressor das Wassergas von 20 auf 25 Atm.; da-  
~~mit dieser die Maische aus dem Meßgefäß gegen 20 Atü in den Ofen~~  
~~drücken kann~~

Katalysator

Als Katalysator ist der normale Fischer-Synthesekontakt vorgesehen, der in körniger Form reduziert und dann gemeinsam mit der umzuset-  
senden Olefinfraktion vermahlen werden soll.

Auf je 10 l Olefinfraktion sollen 1 Liter körniger Kontakt genom-  
men werden, was einer Maischekonzentration von 3,5-4 % entspricht,  
d.h. 3,5-4 kg Kontakt auf 100 l Olefinfraktion. Der Kontakt wird  
absichtlich nicht sehr fein gemahlen, um bei der Filtration keine  
großen Schwierigkeiten zu haben.

Abfolge des diskontinuierlichen Autoklavverfahrens

1) Vorbereitung der Maische

Die Maische wird in einem druckfesten Meßbehälter vorbereitet.  
Der Meßbehälter ist auf ca. 100° vorgeheizt, ist mit einem Rühr-  
werk versehen und trägt einen Überlauf, so daß genau eine Ofen-  
füllung in Meßbehälter vorliegt.

2) Füllung des Oxidationsofens

Der Oxidationsofen geht nach jeder Charge in Verbindung mit dem  
Synthesegasnetz und hat daher 20 Atm.-Druck. Der Meßbehälter  
wird auch unter 20 Atm. CO/H<sub>2</sub> gesetzt und mit Hilfe eines klei-  
nen Zusatzkompressors, der das Wassergas von 20 auf 25 Atm. kom-  
primiert, wird die Maische in den Hochdruckofen gedrückt. Die  
Maische ist im Meßbehälter auf ca. 100° vorerwärmt worden und  
gelangt durch die beheizte Füllleitung mit dieser Temperatur in den  
Ofen, der Gas, das durch den Eintritt der Maische in den Ofen  
zurück in die 20 Atm. Synthesegasleitung zurück-  
fließt, während der Füllung des Ofens mit Maische läuft die Gasumlauf-  
pumpe mit geringerer Leistung weiter, um eine Versetzung der Gas-  
umlaufleitung in den Ofen zu verhindern. Das der Ofen mit Mai-  
sche gefüllt, was sehr schnell gehen soll, so wird Gasentspannungs-  
ventil und Maische-Eingangsventil geschlossen und der Ofen unter  
150 Atm. CO/H<sub>2</sub> gesetzt. Die Ofen werden zu 7 m Höhe mit Maische  
gefüllt, der obere freie Raum soll zur völligen Trennung von  
Flüssigkeit und Gas dienen. Während desfahrens ist nicht an ei-  
ne Entspannung von inertem gedacht und darf daher der Gasraum im  
Ofen und Gasfreilauf ein bestimmtes Volumen im Vergleich zur auf-  
genommenen Gasmenge nicht unterschreiten. Die Gasmenge, die in  
den Ofen eintritt, wird nicht mit einer Drosselscheibe gemessen,  
sondern nur mit einer nur nach der Umlaufpumpenleistung richten,  
wobei die Umlaufpumpenleistung während des Laufes durch Verstellung des  
Ventils in der Gasumlaufleitung von 0-200 m<sup>3</sup>/h variiert wer-  
den kann. Die Gasbelastung einer Gasbelastung von 0-160 Normalli-  
tern pro Stunde.

3) Heizung des Oxidationsofens

Durch Doppelheizungen wird die Maische auf ca. 125° C gebracht und  
dann vorgeschriebene Gasbelastung auf den Ofen gegeben. Das Gas

tritt ohne Vorheizung in den Ofen unten ein. Die Kühlung des oben heiß abziehenden Gases soll durch Einbau einer Kühlschlange in dem Hochdruckofen erfolgen.

Die für die Oxo-Reaktion erforderliche "Anspringtemperatur" liegt ~~in der Regel zwischen 125-130°C~~. Die genaue Temperatur muß jeweils für die zur Umsetzung gelangende Maische (Olefingehalt und Kettenlänge) und für die Apparatur empirisch bestimmt werden. Die Temperatur darf im Ofen speziell am Anfang der Reaktion nicht zu hoch steigen, da sonst die Reaktion zu rasch abläuft und durch teilweise Hydrierung des Aldehyds die Gesamtwärme der Reaktion so groß wird, daß der Ofen nicht mehr zu halten ist. Für diesen "Katastrophenfall" wird die Einspritzung von Kaltwasser in das Kühlrohrsystem eingerichtet. Ist die "Anspringtemperatur" erreicht, was sich durch einen Temperaturanstieg im Ofen und durch gesteigerten Gasverbrauch bemerkbar macht, so wird das Frischdampfventil geschlossen. Steigt die Temperatur in der Maische um weitere 2°C so wird das Dampfentspannungventil geöffnet und so lange Dampf entspannt, bis die Temperatur im Ofen wieder innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen liegt. Es muß dabei sehr darauf geachtet werden, daß der Ofen nicht zu stark abkühlt und die Reaktion aufhört (Erlöschen des Ofens). Die Hauptreaktion soll in 15-20 Minuten ablaufen. Um den Umsatz der Olefine möglichst vollständig zu gestalten, wird die Temperatur vorsichtig bis auf 140-145°C gesteigert, wobei dann die schwer reagierenden Olefinanteile reagieren sollen.

Die Temperaturregulierung soll während des Anfahrens der Anlage von Hand aus geschaltet unter Mithilfe eines Siemens-Kompensationsreglers. Sobald für die einzelnen Siedebänder die erforderlichen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten empirisch gefunden worden sind, soll der Kompensationsregler als Programmglgler wirken und dadurch den temperaturmäßigen Ablauf der Reaktion vollständig automatisieren.

Der Endpunkt der Reaktion wird nach Schließung des Netzventils durch Beobachtung des Druckabfalls im Ofen mit Hilfe eines sehr empfindlichen "Kolbendruckmessers" bestimmt.

Ist die Reaktion beendet, so wird das Frischgasventil geschlossen und der Ofen auf 20 Atm. in das Synthesegasnetz entspannt. Die Umwälzpumpe läuft dauernd weiter, jedoch mit geringerer Leistung, lediglich damit die Gaseingangsleitung in dem Ofen nicht verlegt wird.

#### Umfüllung in den Hydrierofen

Der Hydrierofen steht gasseitig mit dem 15 Atm. Wasserstoffnetz der Nitrobenzol-IE Verbindung. Durch den Differenzdruck Wassergas zu Wasserstoff = 20:15 Atm. erfolgt die Umfüllung. Der geringe Druckunterschied ist deshalb gewählt worden, um den Verschleiß der Ventile möglichst zu verhindern. Um das Überleiten von Wassergas in den Wasserstoff zu verhindern, ist gedacht, eine Standmessung oder eine andere Anzeige einzubauen über dessen Konstruktion noch keine Klarheit besteht.

#### Hydrierung

Der Hydrierofen ist genau gleich wie der Oxo-Ofen gebaut und soll auch gleich gefahren werden. Die Hydrierung wird mit 150 Atm. H<sub>2</sub> durchgeführt. Die Temperatur soll zwischen 180 und 185°C gehalten werden. Die Hydrierung soll in ca. 42 Stunde beendet sein.

### Entleerung des Hydrierofens

Nach erfolgter Hydrierung wird das Gas des Hydrierofens bis auf 15 Atm. in das Wasserstoff-Rückgasnetz, das unter 15 Atm. steht, entspannt. Mit 5 Atm. Differenzdruck wird die Mischung aus dem Hydrierofen in das Filter gedrückt, das unter 10 Atm. gehalten wird.

### Filtration des Kontaktes

Filter: Die Filter sind als Planfilter gedacht. Jedes Filter soll so groß sein, daß es eine Ofenfüllung faßt. Die Filter sind für 10 Atm. Betriebsdruck ausgelegt und mit Heizung versehen. Als Filtermedium soll eine Filterplatte aus feinporigem keramischem Material verwendet werden. Der Rührer im Filter soll als langsam laufender Streichschab-Rührer ausgebildet sein und in seiner Höhenlage verstellbar werden können. Die spezifische Filterleistung wird zu 500 l Filtrat/m<sup>2</sup> Filtermedium und Stunde angenommen.

Das Filter wird mit 10 Atm. Druck betrieben, und es wird heiß filtriert. Es ist gedacht, den Kontaktkuchen im Filter möglichst trocken zu blasen, um nur sehr wenig umgesetztes Produkt bei der Anmahlung des Kontaktes mit frischem Olefin in den Kreislauf zu bekommen. Dadurch ist angeblich Ausbeutesteigerung um 1/2 % zu erwarten. Im Filter bleibt eine Kontaktschicht von 4 mm, die die Rolle des Filtermediums übernehmen soll. Diese Schicht kann beim Zurückgehen der Filtrationsgeschwindigkeit wie bei einem Aufschwammfilter durch eine neue Schicht ersetzt werden. Das von der Filtration entspannte Gas geht in eine Rückgasleitung mit 200 mm Wassersäule.

### Partielldestillation

Zur Aufarbeitung der in der Hochdruckstufe umgesetzten Produkte sind 7 einzelne Blasendestillationen geplant, die ebenfalls von der Firma "Bomag" gebaut werden sollen.

Die Fraktionen I und II werden in je einer Destillation mit 37-38 tato Leistung eingesetzt und nach Abdestillation des Neutralöles (Paraffin + unumgesetztes Olefin) werden die entsprechenden Alkohole übertrieben. Für die Fraktionen III und IV sind je zwei Blasendestillationen vorgesehen, wovon die eine zum rektifizierenden Abdestillieren des Neutralöles und die zweite zum bloßen Übertrieben des Alkohols dienen soll.

Die Destillationen haben folgende Leistungen:

Fraktion III	25 tato	und	9 tato
"	IV	12 "	und 5-6 tato

Die trocknenden Rückstände (Dicköle) werden von allen Destillationen gesammelt, und es ist vorgesehen, diese durch einfaches Übertrieben im Vakuum mit Wasserdampf zu reinigen. Für diesen Zweck dient eine Destillation mit 10 tato Leistung.

Alle Destillationsblasen sind für Heizung mit Hochdruckdampf oder Druckwasser gebaut. Sämtliche Destillationen sind für Vakuum ausgelegt, und die Blasen, aus denen die höher siedenden Fraktionen destillieren, sind mit Vorrichtungen zur Einleitung von Wasserdampf versehen.

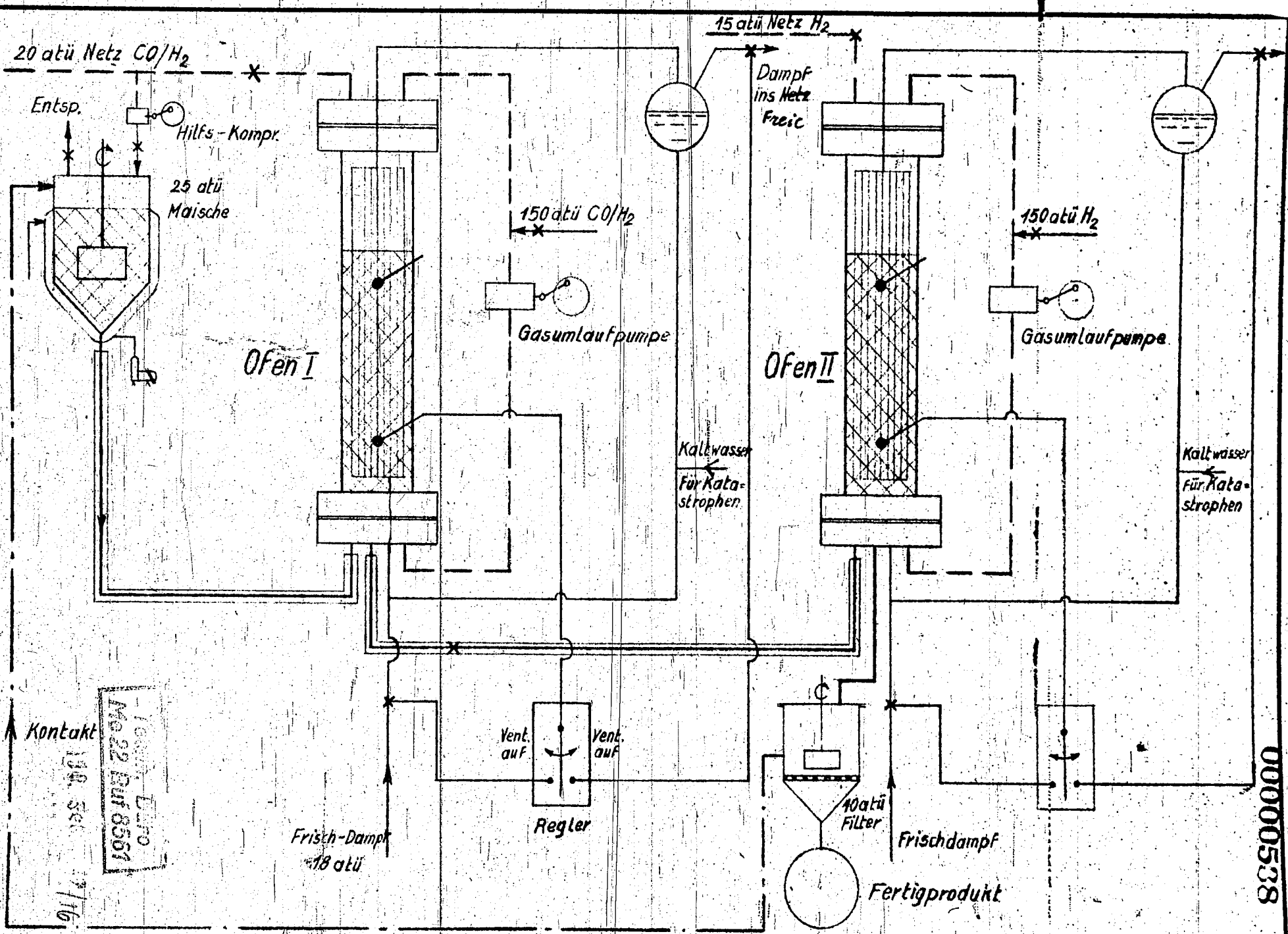
AWP-3x

Versuchslabor. 10x *S. Nimmzyl*

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Schema zur Autoklavieren -  
Fahrweise der Oro -  
Grobanlage in Holten.

M 4496-16



10000 Euro  
Nr. 22 auf 8567

00000538

00000539

HAUPTLABORATORIUM

B. 309 *h*

Leuna Werke, den 25. Februar 1944

*Ose 1*

*W*

Erg Target  
3043, -30/4.02

Dr. Behrardt

Über die Reaktionsprodukte des Cxo-Verfahrens



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	2
<b>I. Versuche an Isohexan</b>	<b>3</b>
a) Untersuchung der $\text{C}_6\text{H}_{14}$ - Isomere	3
b) = " " des Isomerenmischungsproduktes	4
c) " " des Isomerenmischungsproduktes	5
d) Vergleich mit Isohexan durch Vergleichen von Siedepunkt	6
e) Zusammenstellung der $\text{C}_6\text{H}_{14}$ - Isomere	6
<b>II. Versuche mit Cyclohexan</b>	<b>6</b>
a) Untersuchung der Isomerenmischungsprodukte	7
b) " " des Isomerenmischungsproduktes	7
c) Zusammenfassung der Reaktionsprodukte des Cyclohexans	8
<b>III. Versuche mit Diäcetylen</b>	<b>8</b>
<b>IV. Zusammenfassung</b>	<b>9</b>
<b>V. Untersuchung von technischen</b>	<b>10</b>
a) Versuche mit technischen	11
b) Versuche mit Paraffinmischungsprodukten	11
c) Versuche mit Lössen	12
<b>Wirtschaftliche Bedeutung der</b>	<b>12</b>
<b>Alkohole</b>	<b>12</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>12</b>



00000542

01/11/87

[Faint, illegible text, possibly a list or table]

1,4-Dinitrophenylhydrazin: 0,5 g. in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Bei sorgfältiger Ausführung der Probe wird ein Niederschlag beobachtet. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt. Die Probe wird in 10 ml. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml. Wasser verdünnt.

...auf dem ... von ...

...in ... wurde ...

...am ...

...in ...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

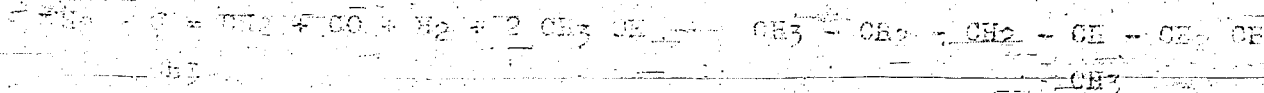
...

Da die hier beschriebenen Nachstände des Oxo-Verfahrens bisher nur von geringem Interesse sind, wird sich der Einsatz weiterer Arbeit nicht lohnen würde.

d) Versuche mit Isohexan bei Gegenwart von Methanol (Bildung v. ...)

Isohexan wurde mit  $H_2$  bei 150 atm und  $110^\circ$  bei Anwesenheit von Methanol behandelt. Es wurde ein Öl von angenehm blumigen Geruch erhalten.  $K_p = 125^\circ$ ;  $d_{420} = 0,899$ . Bestimmte chemische Kennzahlen waren nur sehr gering ( $CO_2 = 0,1$ ;  $CO = 0,2$ ;  $CH_3 = 2-6$  mg KOH/g;  $V_1 = 20$  mg KOH/g). Nach Kochen mit alkoholischer Salzsäure konnte eine Carboxylzahl von etwa 130 mg KOH/g festgestellt werden und es gelang aus dieser Lösung das Semicarbozan des 3-Methyl-capronaldehyds zu isolieren und identifizieren. Weiterhin konnte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Jodmethyl erhalten werden und sa Methoxygruppen in der Substanz nachgewiesen werden.

Damit ist sichergestellt, daß es sich um das 3-Methyl-capronaldehyd-Dimethyl-acetal handelt, das aus Isohexan,  $CO/H_2$  und Methanol entstanden ist.



Das Ergebnis ist von Interesse, da es ein neues Darstellungsverfahren für ...

... Stoffe, die nach Einwirkung von  $CO$  und  $H_2$  ...

3-Methyl-capronaldehyd	$K_p$ 140-145°
3-Methyl-capronaldehyd-Dimethyl-acetal	$K_p$ 109-110°
3-Methyl-capronaldehyd-Dimethyl-acetal-Hydrat	$K_p$ 64°
3-Methyl-capronaldehyd-Dimethyl-acetal-Hydrat	$K_p$ 168-170°
3-Methyl-capronaldehyd-Dimethyl-acetal-Hydrat	$K_p$ 210-212°
3-Methyl-capronaldehyd-Dimethyl-acetal-Hydrat	$K_p$ 130-135°/15 mm
3-Methyl-capronaldehyd-Dimethyl-acetal-Hydrat	$K_p$ 270-280°
3-Methyl-capronaldehyd-Dimethyl-acetal-Hydrat	$K_p$ 176°

Die hier beschriebenen Versuche sind als Oxo-Verfahren nur dann gut geeignet, als ...

a) Untersuchung der unter 200° siedenden Anteile

Die niedrigsiedenden Reaktionsprodukte, die bei gutgeleitetem Umsatz bis zu 90 % des Produkts betragen, werden an einer Widmer-Kolonne sorgfältig fraktioniert. Es gelingt dabei, den Hexahydro-benzaldehyd und den Hexahydro-benzaldehyd zu trennen und zu isolieren.

Hexa-hydro-benzaldehyd<sup>1)</sup>: Kp 161-163° Gef. 160-163°

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$   $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$   $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$   $d_{20} = 0,926$   $d_{20} = 0,929$

Semicarbazon: Fp 176° Gef. Fp 175°

Darstellung in üblicher Weise durch Kochen mit Semicarbazid-hydrochlorid + Kaliumacetat in alkoholischer Lösung. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen.

Analyse:  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ : Ber. C 56,76 % H 8,94 % N 24,83 %  
Gef. 56,92 % 9,27 % 25,69 %

2,4 Dinitrophenyl-hydrazon Fp 173°

Darstellung: 2-ccm Aldehyd werden mit einer Lösung von 5 g Dinitrophenyl-hydrazin in 150 ccm Alkohol + 5 ccm konz. Salzsäure 15 Min. am Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wird nach Erkalten abfiltriert. Aus Chloroform-Methanol kristallisiert das Dinitro-phenylhydrazon in goldgelben Blättchen.

Analyse:  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ : Ber. C 53,38 % H 5,51 % N 19,16 %  
53,44 % 5,52 % 19,28 %

Kp 161° Gef. 160-162°

$d_{20} = 0,940$  Gef. 0,931

Gef.: OHS = 430 mg EOH/g 68 g Th.

2,5 Dinitrobenzoyl

Darstellung: 2 g Alkohol gelöst in 20 ccm Pyridin werden mit einem Überschuß Dinitrobenzoylchlorid über Nacht bei 20° stehen gelassen, mit 100 ccm Wasser versetzt und abfiltriert. Aus Methanol-Wasser kristallisiert das Dinitrobenzoyl in langen farblosen Nadeln.

Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ : Ber. C 54,41 % H 5,25 % N 9,63 %  
Gef. 54,57 % 5,50 % 9,09 %

Das gut kristallisierte Derivat eignet sich vorzüglich zum Nachweis des Alkohols im Gemisch mit anderen Stoffen.

b) Untersuchung der hochsiedenden Produkte

Der über 200° siedende Rückstand enthält in grösserer Menge als gewöhnlich siedende Substanz den

Dimeren Hexahydro-benzaldehyd: Kp = 151°<sup>1)</sup> Gef. Kp = 151-152°

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$   $d_{20} = 0,936$  Mol. Gew. = 200

Die analytischen Konstanten waren außer dem Sauerstoff alle nur sehr klein.  
Die Identifizierung erfolgte nach Kochen mit verdünnter alkoholischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung. Durch Erhitzen wird die dimeren Verbindung gespalten und aus der Lösung der Dinitrophenylhydrazon des entsprechenden Aldehyds, das durch Sinterpunkt und die Elementaranalyse identifiziert wurde.

Die festgestellten Konstanten sind:  $n_D^{20} = 1,4575$  und in bestimmter Weise bezogen und abgelesen ist, werden auch die bei 20°C bei 1 mm einfallenden Werte des Rückstands mit Dinitrophenylhydrazon als Indikator behandelt. Es wird ein zum Vergleiches Diuretik, Phenylhydrazon von 27-140-140°C angegeben, das sich durch Vakuumdestillation nicht trennen ließ. Es gelang jedoch durch Zugabe von etwas Aluminiumoxyd (etwas reduziert nach Brocchini) eine Trennung des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon zu monomeren und dimeren Aldehyden und ein Mischungsverhältnis. Dadurch wurde auch in den folgenden Fällen die Identifizierung, Halogenen, Hexahydrobenzimidazol (wahrscheinlich dimerer Aldehyd) nachgewiesen. Der dimeren Mischungsverhältnis gelang es durch Zugabe von etwas Aluminiumoxyd, das durch Vakuumdestillation kristallisiert wurde, die Trennung des abzutrennen, aus Rückstand amorph kristallisiert. Die gleiche Methode von EP 2024 (s. Folie 10).

Herstellung des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon le

Die Reaktion von 25 g (0,175 Mol) am Natrium, einer besonders hohe Verdünnung und 25 g (0,175 Mol) Benzol (s. Folie 10, 11, 12, 13). Sie wurde durch die Zugabe von 25 g (0,175 Mol) Benzol, wobei konnte Hexahydrobenzimidazol (s. Folie 10, 11, 12, 13) bei 170°C-190°C konnte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon erhalten werden. Dadurch wurde der Nachweis des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon durch die Zugabe von 25 g (0,175 Mol) Benzol, wobei konnte Hexahydrobenzimidazol (s. Folie 10, 11, 12, 13) bei 170°C-190°C konnte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon erhalten werden.

Die folgenden Konstanten von 25 g (0,175 Mol) am Natrium, einer besonders hohen Verdünnung und 25 g (0,175 Mol) Benzol (s. Folie 10, 11, 12, 13). Sie wurde durch die Zugabe von 25 g (0,175 Mol) Benzol, wobei konnte Hexahydrobenzimidazol (s. Folie 10, 11, 12, 13) bei 170°C-190°C konnte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon erhalten werden.

Herstellung des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon

Die folgenden Konstanten von 25 g (0,175 Mol) am Natrium, einer besonders hohen Verdünnung und 25 g (0,175 Mol) Benzol (s. Folie 10, 11, 12, 13). Sie wurde durch die Zugabe von 25 g (0,175 Mol) Benzol, wobei konnte Hexahydrobenzimidazol (s. Folie 10, 11, 12, 13) bei 170°C-190°C konnte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon erhalten werden.

Die folgenden Konstanten von 25 g (0,175 Mol) am Natrium, einer besonders hohen Verdünnung und 25 g (0,175 Mol) Benzol (s. Folie 10, 11, 12, 13). Sie wurde durch die Zugabe von 25 g (0,175 Mol) Benzol, wobei konnte Hexahydrobenzimidazol (s. Folie 10, 11, 12, 13) bei 170°C-190°C konnte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon erhalten werden.

Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon	Ep - 32-100
2,4-Dinitrophenylhydrazon	Ep - 21-94

Die folgenden Konstanten von 25 g (0,175 Mol) am Natrium, einer besonders hohen Verdünnung und 25 g (0,175 Mol) Benzol (s. Folie 10, 11, 12, 13). Sie wurde durch die Zugabe von 25 g (0,175 Mol) Benzol, wobei konnte Hexahydrobenzimidazol (s. Folie 10, 11, 12, 13) bei 170°C-190°C konnte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon erhalten werden.

Herstellung des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon

Die folgenden Konstanten von 25 g (0,175 Mol) am Natrium, einer besonders hohen Verdünnung und 25 g (0,175 Mol) Benzol (s. Folie 10, 11, 12, 13). Sie wurde durch die Zugabe von 25 g (0,175 Mol) Benzol, wobei konnte Hexahydrobenzimidazol (s. Folie 10, 11, 12, 13) bei 170°C-190°C konnte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzol-Benzol-Hydroxy-Phenylhydrazon erhalten werden.



Ausgabe: 2. 1. 1960 ...

Ref: ...

2.1. ...

... in ...

Im höher ...

Bei ...

Sie gibt ...

et

... (faded text)

... (faded text)

... (faded text)

... (faded text)

... (faded text)

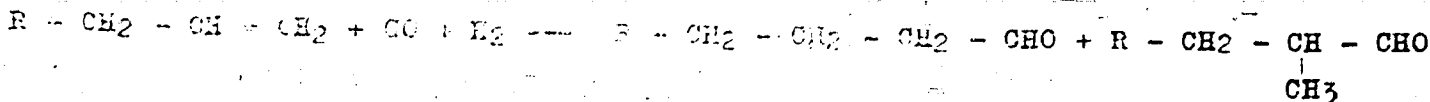
... (faded text)

... (faded text)

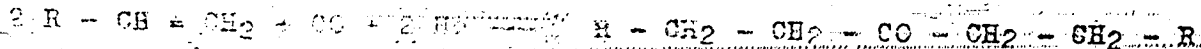
... (faded text)

... (faded text)





2) Ketone:



B) Sekundäre Reaktionsprodukte

1) Alkohole  $R - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$

2) Säuren  $R - CH_2 - CH_2 - COOH$

3) Ester aus 1+2 (Durch Cannizzarowsche Umlagerung der Aldehyde entstanden)

4) Höhermolekulare Ester

5) Kondensations- und Polymerisationsprodukte der Aldehyde

a) Bei Gegenwart niedrigmolekularer Alkohole (z.B.  $CH_3OH$ ) werden auch Acetale erhalten.

b) Eine Hydrierung der Olefine oder ein Umsatz zwischen  $CO$  und  $H_2$  nach Fischer wurde nicht beobachtet.

V) Anwendung des Oxo-Verfahrens auf Olefine der Kettenlänge  $C_{12}-C_{18}$

Nachdem der prinzipielle Verlauf der Oxo-Reaktion an einigen definierten Olefinen mittlerer Kettenlänge geklärt worden war, wurde sie auf einige technische Olefine übertragen, die auch in größerem Maßstab zugänglich waren. Es wurden dazu eingesetzt  $M_4$ -Olefin (Mischpolymerisat aus Iso-hexylen + heptylen) Rohchemie Kraekolefin und synthetische Olefine, die nach dem Synthol-Verfahren aus  $CO$  und  $H_2$  erhalten wurden (Leuna KWSy-Produkt). Diese Rohstoffe waren natürlich keine einheitlichen Körper. Sie wurden vor ihrem Einsatz für das Oxo-Verfahren in einzelne  $10-20\%$ -Fraktionen zerlegt. Dieses wurde durch, am 12. April 1941, veröffentlicht. Neutralität von den Oxo-Produkten. Die Fraktionen mit  $CO$  und  $H_2$  wurden Destillationen nach oben zu kochen. Bei den eingesetzten Kettenlängen von  $C_{12}-C_{18}$  beträgt die Differenz der Siedepunkte des Ausgangsmaterials und der Aldehyde bzw. Alkohole, die daraus durch Anlagerung von  $CO$  und  $H_2$  entstehen, etwa  $30-40^\circ$ . Der Olefingehalt der eingesetzten Fraktionen war wechselnd, z.T. enthielten sie auch noch sauerstoffhaltige Verbindungen. Die Untersuchungen der technischen Olefine dienten vor allem folgenden Zielen:

a) Synthetischen Versuchen zur Verbesserung der verfahrenstechnischen Seite des Oxo-Verfahrens (Verbesserung der Katalysatoren), sowie Übertragung der Versuche in ein halbtechnisches und größeres Ausmaß. (Siehe Bericht von Dr. Gemaßner)

b) Prüfung der Reaktionsprodukte auf ihre wirtschaftliche Verwendbarkeit. Die Oxydation der Aldehyde zu Ameisensäuren und Seifen, sowie eine anderweitige Verwendbarkeit der Aldehyde wurde vorläufig noch nicht intensiv untersucht. Eingehender wurden dagegen die nach dem Oxo-Verfahren zugänglichen Alkohole bearbeitet, die in die entsprechenden Natriumalkoholsulfate überführt wurden. Da zu erwarten war, daß diese gute Waschmittel abgeben würden, fand eine eingehende Untersuchung der physikalischen Eigenschaften statt, die im Lichtsicht Nr. 135 des Vernehmlichers von Dr. Asinger, Dr. Eckhardt und Dr. Benedek niedergelegt ist (Jan. 1941).

Die Olefinfraktionen wurden in üblicher Weise mit CO und H<sub>2</sub> umgesetzt und es wurden die Aldehyde sofort im Autoklaven mit Wasserstoff nachreduziert (Die Temperatur wird dabei auf 180-190° gesteigert). Dabei wird auch gleichzeitig das aus dem Katalysator stammende Cobaltkarbonyl zerstört. Die Aufarbeitung der Alkohole gestaltet sich im allgemeinen viel einfacher als bei den Aldehyden, da sie viel unempfindlicher sind. Außerdem wird bei der Reduktion im Autoklaven ein großer Teil der sekundären Umwandlungsprodukte der Aldehyde z. B. Säuren, Ester und Polymere wieder in ~~den monomolekularen~~ Alkohol zurückverwandelt. Es verbleiben für den Rückstand lediglich sekundäre Alkohole (aus den Ketonen entstanden) und Reduktionsprodukte der Alde. Die Abtrennung des Neutralöls (hauptsächlich Paraffinkohlenwasserstoffe) erfolgte durch eine 2-malige fraktionierte Destillation im Vakuum, wobei es gelang, Alkohole von einem Reinheitsgrad von etwa 93-100% zu isolieren.

a) Versuche mit M<sub>4</sub>-Olefin

Ein M<sub>4</sub>-Olefin, das hauptsächlich aus C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoff bestand (Mol. Gew. 168; Bromzahl: 1020 mg Br<sub>2</sub>/g) wurde mit CO und H<sub>2</sub> umgesetzt, nachhydriert und durch Destillation aufgearbeitet. Neben einem Verlauf von etwa 10% nicht umgesetzten Olefins konnten etwa 50% des Produkts als ein einheitlich zwischen 144 und 150°/17 mm siedender Alkohol isoliert werden. Seine Daten kennzeichnen ihn als ein Tridecanol.

Analyse: C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O Ber: C 77,93% H 14,14%

Gef: 78,22% 14,12%

Hydroxylzahl: Ber: 280 Gef: 266 mg KOH/g

Der Rückstand vom Kp 190-235°/1 mm enthält ebenfalls vorwiegend Hydroxylgruppen. Sein Mol. Gew. beträgt etwa 400-450. Als Ausgangsprodukt für Waschmittel hat das M<sub>4</sub>-Olefin gar keine Bedeutung. Das aus ihm gewonnene Alkoholsulfat schäumt zwar bereits und ist auch als Netzmittel zu verwenden, hat es nur sehr geringe Reinigungskraft, da

a) die Kohlenstoffkette noch zu kurz (C<sub>13</sub>) und

b) außerdem verzweigt ist.

b) Versuche mit Ruhrchemie-Krackolefinen

Das Olefingemisch wurde in einer 12 m-Kolonne (Rücklauf 1:4) fraktioniert und in 10°-Fraktionen zerlegt. Der Olefingehalt wurde sowohl durch die Bromzahl als auch durch Absorption an Phosphor-Schwefelsäure bestimmt. Er nahm von 60% bei dem Vorlauf (Kp < 230°) bis auf 2% bei der Fraktion 290/300° (C<sub>16/17</sub>) ab. Säuren, Alkohole und Aldehyd sind höchstens in Spuren nachzuweisen.

Die Fraktionen	230° - 240° (C <sub>13</sub> )	mit 51% Olefin
	250° - 260° (C <sub>14</sub> )	" 46% "
	270° - 280° (C <sub>15</sub> )	" 38% "
	290° - 300° (C <sub>16/17</sub> )	" 24% "

wurden der Oro-Reaktion unterworfen, nachhydriert und durch Destillation im Vakuum aufgearbeitet.

Es wurden dabei einheitliche Alkoholfraktionen erhalten, die völlig farblos waren, keinen unangenehmen Geruch aufweisen und nach einigem Stehen kristallisierten.

Die Schmelzpunkte lagen durch das Auftreten des  $\alpha$ -methylverzweigten Alkohols im Reaktionsprodukt niedriger als bei geradkettigen Alkoholen und waren nicht sehr charakteristisch.

In einzelnen wurden erhalten:

Olefinfrakt. Kp	C-Zahl		Eigenschaften des Alkohols				
	Olefin	Alkohol	Fp	Kp	CHZ ber.	CHZ gef.	% Alkohol
230 - 240°	13	14	30-35°	—	262	252	96
250 - 260°	14	15	30-35°	175-190°/20	246	246	100
270 - 280°	15	16	40-45°	200-212°/22	231	211	91,5
290 - 300°	15/17	17/18	50°	210-225°/23	213	201	94,5

Zur Charakterisierung wurden auch einige Dinitrobenzoate dargestellt. (Mit Pyridin und 5,5-Dinitrobenzoylchlorid) Sie wurden aus Aceton-Methanol umkristallisiert.

Z. B. aus C<sub>14</sub>-Alkohol: Dinitrobenzoat : Fp 61 - 62° (I)

" " C<sub>16</sub> " " " " " " Fp 61 - 62° (II)

Die Proben I und II ergaben untereinander eine starke Schmelzpunktsdepression, das gleiche Produkt I mit dem Dinitrobenzoat von Cetyl-Alkohol Fp 58°. Letzteres gab dagegen mit II keine Depression. Infolge der uneinheitlichen Zusammensetzung der Alkohole (Isomeren!) erwiesen sich die Schmelzpunkte der Dinitrobenzoate als nicht sehr charakteristisch.

Die hochsiedenden Rückstände aus Frackolefin enthielten vorzugsweise ebenfalls Alkohole. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Beim Versuch, die Fraktion 290-300° auf Aldehyd zu verarbeiten, ergab sich eine wesentlich schlechtere Ausbeute und viel hochsiedender Rückstand. Aus den Hauptfraktionen vom Kp 208/217°/22 mm und 218-225°/22 mm wurde ein Oxim vom Fp 83° erhalten.

### c) Versuche mit Leuna KWSy Produkt

Das synthetische Olefingemisch (Leuna KWSy Produkt dargestellt aus CO und H<sub>2</sub> mit Fe Kontakt) wurde in einer 12 m-Kolonne (Rückfluß 7:4) in 20°-Fraktionen zerlegt.

Das Produkt enthält noch Sauerstoff.

Analyse Fr. 260 - 300° : C 83,66 % H 14,17 % O 2,27 %  
Fr. 300 - 320° : 83,85 % 14,08 % 2,07 %

Vergleicht man die Werte mit Cetylalkohol (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O), der einen Sauerstoffgehalt von 6,4 % hat, so erkennt man, daß man im KWSy Produkt mit einem Gehalt von etwa 30 % C-haltigen Verbindungen rechnen kann.

Bei der weiteren Untersuchung wurde gefunden, daß der Gehalt an Säuren und Carbonylverbindungen nur sehr gering ist (<1%), daß aber merkliche Mengen Ester und Alkohol vorhanden sind. Der Alkoholgehalt nahm von 15,2 % in der

Fraktion 200-220° (berechnet auf Nonylalkohol Kp 213°) bis auf 1,9 % in der Fraktion 320-340° (ber. auf Cetylalkohol) stetig ab, während der Gehalt an Ester von 2,4 % in der Fr. 200 - 220° (ber. auf C<sub>10</sub>-Ester) anstieg bis auf 14,9 % in der Fraktion 300-320° (ber. f. C<sub>14/15</sub>-Ester).

Der Olefingehalt der Fraktionen lag zwischen 43 und 47 % (Bestimmt mittels der Bromzahlmethode nach Winkler). Es ist bei dem vorliegenden Produkt nicht möglich, den Olefingehalt mittels Phosphorschwefelsäure zu bestimmen, da diese Methode auch die sauerstoffhaltigen Verbindungen mit erfasst und auf diese Weise Werte von 60-65 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen vorgetäuscht werden. (Die Zusammensetzung der KWSy-Öle ist im übrigen nicht gleichbleibend, da z.B. der Alkoholgehalt durch die Bedingungen der Synthese in weiten Grenzen variiert werden kann).

Verschiedene Fraktionen von KWSy-Produkt wurden der Oxo-Reaktion unterworfen und nachhydriert. Es gelang ebenso wie bei den Krackolefinen durch fraktionierte Destillation die betreffenden Oxo-Alkohole abzutrennen, die sich auch in diesem Fall durch eine große Reinheit auszeichneten.

Olefinfrakt. Kp	C-Zahl		Fp	Eigenschaften des Alkohols			
	Olefin	Alkohol		Kp	CHZ ber.	CHZ gef.	% Alkohol
200 - 220°	13	14		150-170°/20	262	251	96
220 - 240°	14	15	25-30°	180-190°/20 (+190-200°)	246	247	100
260 - 280°	15	16	30-40°	200-210°/22	232	230	99
280 - 300°	16	17	-	210-240°/23	219	111	50 <sup>1)</sup>
300 - 320°	-	-	-	-	-	-	-
320 - 340°	19	20	-	250-260°/20	199	92	47 <sup>1)</sup>

Während bei den Krackolefinen im Destillationsvorlauf, der die Paraffinkohlenwasserstoffe enthält, nur noch wenig Alkohol (5-10 %) gefunden wurde, der durch unvollkommene Destillation nicht abgetrennt werden konnte, findet man beim Einsatz des KWSy Öls für die Oxo-Reaktion im Verlauf hohe Hydroxylzahlen. Es handelt sich hierbei

a) um die Alkohole, die schon im Ausgangsmaterial nachgewiesen wurden und

b) um die Alkohole, die durch Aufspalten der Ester des Ausgangsmaterials beim Nachhydrieren entstanden sind.

Da sie sich destillativ nicht abtrennen lassen, sind andere Wege notwendig, um auch diese Alkohole vom Neutralöl zu trennen. Darüber kann z.Zt. noch nichts näheres verlautet werden lassen.

Eine Charakterisierung der einzelnen Alkoholfraktionen durch Dinitrobenzoesäure erwies sich als nicht sehr günstig, da ihr Schmelzpunkt durch die verschiedenen isomeren Alkohole schwer zu fixieren ist.

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich gelingt bei systematischer Bearbeitung auch aus den hochmolekularen Fraktionen günstigere Ergebnisse zu erhalten.

Es wurde versucht, aus den Oxo-Alkoholen aus KWSy-Produkt ebensowie aus denen, die sich von den Krackolefinen herleiten, die Natriumalkylsulfate darzustellen. Sie zeichneten sich durch günstige kapillarchemische Eigenschaften aus (Näheres siehe Bericht: Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebeneder, Vers. Labor. Nr. 133).

#### Zusammenfassung

Verschiedene Kohlenwasserstoffgemische der Kettenlänge C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> mit einem Olefingehalt von 25-60 % wurden mit CO und H<sub>2</sub> umgesetzt; nachhydriert und durch Destillation aufgearbeitet. Es gelang dabei, Alkohole von hohem Reinheitsgrad zu isolieren, die als Rohstoffe für Waschmittel geeignet sind.

VI. Anhang. - Verwendung von Alkoholen für die Darstellung von Waschmitteln

Von besonderem Interesse war es, die Alkohole, die durch das Oxo-Verfahren zugänglich sind, mit Schwefelsäure zu veresteren und die Sulfierungsprodukte zu vergleichen mit denen anderer aliphatischer Alkohole sowie den Produkten, die man durch direkte Sulfonierung von Olefinen erhält.

Eine eingehende Untersuchung wurde insbesondere mit den verschiedenen Sulfierungsprodukten der Fettenlänge C<sub>16</sub> angestellt und im Laborbericht des Versuchslaboratoriums Merseburg Nr. 133 von Dr. Asinger, Dr. Eckhardt und Dr. Ebeneder, Januar 1941, niedergelegt. Die Untersuchung ergab nur geringfügige Unterschiede bezüglich Schaumvermögen, Netzfähigkeit und Weißwaschvermögen. Die Fettalkoholsulfate von Cetylalkohol und Oxoalkohol aus Ruhrchemiekrackolefin zeigten sich den übrigen Produkten etwas überlegen. Wesentlich ausgeprägter war der Unterschied bei der Wollwäsche, wo die Olefinsulfonate, sowie ein Hexadekansulfonat mit endständiger Sulfogruppe merklich schlechter waren als die Fettalkoholsulfonate.

Darüber hinaus haben wir noch einige andere Alkoholfraktionen mit Chlorsulfonsäure umgesetzt. An dieser Stelle möchten wir jedoch nur einen kurzen Überblick über die dargestellten Produkte und ihre wichtigsten Eigenschaften geben. Alle Einzelheiten bezüglich Darstellung und Aufarbeitung sind dem oben erwähnten Laborbericht zu entnehmen.

Übersicht über einige Alkoholsulfonate

Alkohol	Aufarbtg.	Netzzeit in g/l	Zeit	Schaumhöhe bei 70°		
				1 g/l	0,5 g/l	0,25 g/l
C <sub>17/18</sub> Oxo-Alkohol aus Krackolefin Fr. 290 - 300°	salzfrei	1,81 20° 0,09 70°	30 sec.	860	700	600
			120 "	730	595	510
			300 "	620	515	440
C <sub>18</sub> Alkohol aus Cetylalkoholrück- stand	roh	2,5 40°	30 "	800	760	600
			120 "	665	650	500
			300 "	570	555	410
C <sub>16</sub> -Alkohol (Cetylalkohol)	salzfrei	0,72 20° 0,048 70°	30 "	1160	1080	910
			120 "	1000	950	800
			300 "	820	780	680
C <sub>16</sub> Oxo-Alkohol aus Krackolefin	salzfrei	0,59 20° 0,042 70°	30 "	1100	990	740
			120 "	940	860	610
			300 "	790	730	500
C <sub>15</sub> Oxo-Alkohol aus Krackolefin Fr. 250 - 260°	salzfrei	0,48 20° 0,05 70°	30 "	1130	1040	870
			120 "	1060	890	790
			300 "	810	750	640
C <sub>15</sub> Oxo-Alkohol aus KWSy Produkt Fr. 240 - 260°	salzfrei	0,36 20°	30 "	1140	1070	850
			120 "	1010	940	770
			300 "	835	800	600
C <sub>14</sub> Oxo-Alkohol aus Krackolefin Fr. 230 - 240°	salzfrei	0,50 20° 0,54 20°	30 "	1120	1020	870
			120 "	980	860	730
			300 "	820	735	620
C <sub>14</sub> Krackolefin- sulfonat Fr. 240 - 250°	salzfrei	0,48 20° 0,14 70°	30 "	1050	850	520
			120 "	900	700	430
			300 "	750	610	280
C <sub>14</sub> Oxo-Alkohol- sulfonat aus KWSy- Prod. Fr. 220 - 240°	roh	-	30 "	1120	680	440
			120 "	970	570	360
			300 "	820	480	310
C <sub>14-18</sub> Mischalko- hol aus Krackolef.	roh	0,63 20°	30 "	1080	1010	840
			120 "	940	880	690
			300 "	760	720	620
C <sub>13</sub> Oxo-Alkohol aus M <sub>4</sub> -Olefin	roh	0,59 20°	30 "	960	200	110
			120 "	600	40	40
			300 "	460	30	-

... der ... die ...

... die ...

... die ...

... die ...

... die ...

... die ...

... die ...

... die ...



		1 g/l	0,5 g/l	0,25 g/l
Cetylalkoholsulfat rein	: 30 sec.	1090	1030	840
	120 "	950	910	700
	300 "	800	765	540
Desgl. mit 20 % Cetylalkoholzusatz:	30 "	920	760	540
	120 "	780	680	480
	300 "	710	590	440
Cetylalkoholsulfat techn.	: 30 "	1040	950	520
	120 "	890	770	405
	300 "	760	640	350
Desgl. mit 20 % C10-C11 Alkohol	: 30 "	1100	940	950
	120 "	950	820	470
	300 "	730	730	480

C16 Alkohole wirken also schaumdämpfend,  
 C10-C11 " dagegen schaumverbessernd.

Da eine Beeinträchtigung des Weißwaschvermögens nicht festzustellen war,<sup>1)</sup> ist evtl. zu erwägen, Alkoholsulfaten zur Verbesserung ihres Netzvermögens Alkohole mittlerer Kettenlänge beizugeben.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die nach dem Oxo-Verfahren aus Krackolefinen und Leuna-KWSy-Olefinen dargestellten Alkohole zu guten Waschmitteln verarbeitet werden können. Eine Entscheidung darüber, ob der häufigste Weg wirtschaftlicher ist als andere, kann in diesem Rahmen nicht gegeben werden.

Zusammenfassung

Nach kurzer Erörterung der Reaktionsmöglichkeiten für den Umsatz von Olefinen mit CO und Wasserstoff werden die Produkte, die bei den entsprechenden Einwirkzeiten von Iso-hexylan, Dodecylan und Cyclohexan entstehen, beschrieben, analysiert und durch Derivate charakterisiert. Als primäre Reaktionsprodukte konnten Aldehyde und Ketone, als sekundäre Reaktionsprodukte Säuren, Alkohole, Ester und Polymerisations bzw. Kondensationsprodukte der Aldehyde nachgewiesen werden. Die Versuche wurden auf technische Olefine (Krackolefine und KWSy-Olefine) übertragen und diese auf Alkohole aufgearbeitet. Durch Umsatz mit Oxiolsulfonsäure werden daraus Schwefelsäureester dargestellt, deren waschtechnische Eigenschaften mit anderen Sulfonaten verglichen werden (vergl. hierzu auch Lab. Bericht, Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebneder, Januar 1941).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 20.2.40-30.9.40 im Versuchslaboratorium Nr. 219 in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Ebneder durchgeführt, der den technischen und verfahrensmäßigen Teil der Versuche bearbeitet hat und hierüber gesondert berichtet wird.

g Herrn Dir. Dr. v. Steden  
 " Dr. Eckhardt  
 A.W.P.  
 HES  
 Versuchslabor. *Dr. Ebneder*

<sup>1)</sup> In Handtext