

00000741

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.425/43 *a*

Leuna Werke, den 3.11.1943

Eag Target
3.043/30/4.02

Dr. Gemassner, Dr. Berg

- Untersuchung olefinischer Kohlenoxydhydratierungsprodukte und ihrer Einsetzbarkeit
in die Oxo-Synthese unter besonderer Berücksichtigung des Waschmittelbereichs.

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>Einleitung</u>	1
Durchführung der Oxierung	1
Abtrennung der Alkohole, Sulfierung	2
Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Zusammensetzung der Syntheseprodukte	2-3
Auswertung der Analyseergebnisse	3
Oxowaschmittelbereich und Primärwaschmittelbereich	3
<u>Versuchsteil</u>	3
<u>Primärolefin der Ruhrchemie A.G.</u>	3
Herstellungsbedingungen	3
Analytische Untersuchung	3-4
Zusammensetzung der Waschmittelalkohole nach Oxierung des Primärolefins	4-5
Oxierung des Primärolefins, Umsetzbarkeit	5-6
<u>KW-Syntheseprodukte Leuna</u>	7
Herstellungsbedingungen, analytische Untersuchung	7-9
Zusammensetzung der Waschmittelalkohole nach Oxierung	7 u. 10
<u>Synolkreislaufprodukt Leuna</u>	10
Herstellungsbedingungen	10-11
Analytische Untersuchung	11-13
Zusammensetzung der Alkohole nach Oxierung	13-15
Oxierung von Synolkreislaufprodukt	16
<u>Michaelprodukte Ludwigshafen</u>	16
Herstellungsbedingungen	16-17
Analytische Untersuchung	17-19
Zusammensetzung der Alkohole nach Oxierung, Oxierbarkeit	19-20
<u>Lurgi-Syntheseprodukt (Dr. Herbert)</u>	20
Herstellungsbedingungen, analytische Untersuchung	20-22
<u>Krackolefin der Ruhrchemie</u>	20, 23
Analytische Untersuchung, Oxierbarkeit	u. 24
<u>Erörterung der Ergebnisse</u>	25-29
<u>Zusammenfassung</u>	30

kohol : Primäralkohol läßt auch einen Schluß auf die Eigenschaften der Alkoholsulfate zu.

Abtrennung der Alkohole

Auf destillativem Wege ist eine Abtrennung der bei der Kohlenoxydhydrierung unmittelbar entstandenen Alkohole (Primäralkohol) nicht möglich. Die Abtrennung der durch Oxidierung gebildeten Alkohole wäre dagegen bei Einsatz eng geschnittener Fraktionen durch Destillation durchführbar. Da die vorliegende Arbeit das Ziel hatte, die Gesamtalkohole (Primäralkohole und Oxoalkohole), die für das Waschmittelgebiet von Interesse sind, zu erfassen, mußte der Weg der chemischen bzw. physikochemischen Abtrennung beschritten werden.

Die gemeinsame Abtrennung der primär bei der Kohlenoxydhydrierung entstandenen Alkohole (Primäralkohole) und der durch die Oxo-Synthese gebildeten Alkohole wurde aus dem Oxo-Umsetzungsprodukt durch Veresterung der Alkohole mit Borsäure und destillative Entfernung der Nichtalkoholanteile durchgeführt. Die Abtrennung der Alkohole ist aber auch durch das in Leuna im Versuchsmaßstab behandelte Adsorptionsverfahren an Silikagel möglich.

In unserem Falle erwies es sich als zweckmäßig, direkt durch Sulfierung der entsprechenden alkoholhaltigen Produkte die gesamten Alkohole in Alkoholsulfate überzuführen und damit vom Neutralöl abzutrennen. Die Sulfierung erfolgte zwischen 10 und 30°C mit 10 - 20 %igem Überschuß an Chlorsulfonsäure und verlief sehr glatt. Über 95 % der Alkohole sind in Alkoholsulfate überführbar. Die Entfernung des Neutralöles erfolgte durch Extraktion des neutralisierten Sulfierungserzeugnisses in wäbrig-methanolischer Lösung mit Benzin. Durch diese Arbeitsweise wird auch der größere Teil der hochsiedenden Nebenprodukte, (dimere Alkohole) die bei der Oxo-Synthese entstehen, in Alkoholsulfate übergeführt.

Die angewandten Untersuchungsmethoden

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der untersuchten Produkte ist es erforderlich, diese in mehrere scharf geschnittene Fraktionen zu unterteilen. Die Größe der einzelnen Fraktionen gibt eine genaue Übersicht des Siedebandes, d.h. der Verteilung der C-Zahlen. Den einzelnen scharf geschnittenen Fraktionen können auf Grund ihrer Siedegrenzen theoretische Kennzahlen für 100 %ige Alkohole, Olefine, Ester nun zugeordnet werden. Durch Bestimmung der entsprechenden Kennzahlen läßt sich auf diese Weise der genaue Gehalt an Olefinen, Alkoholen, Estern usw. angeben. Dabei wurde vernachlässigt, daß durch azeotrope Mitführung eine geringfügige Verschiebung eintreten kann. Im Nachstehenden sei kurz auf die Art der Destillation und Ermittlung der Kennzahlen eingegangen.

Destillation

In einer 1 m langen mit Raschigringen gefüllten Glaskolonne atmosphärisch oder unter Vakuum mit einem Rücklauf von ca. 1 : 10. Es wurden jeweils 4 Liter zur Destillation angesetzt.

Olefinbestimmung

Der Olefingehalt wurde stets nach mehreren Methoden ermittelt. Außer der Jodzähl nach Hänus, Kaufmann und Winkler wurde das Absorbierbare in Phosphorperoxyd-Schwefelsäure (SPL) nach Kattwinkel bestimmt, wobei jedoch außer den Olefinen auch alle sauerstoffhaltigen Produkte mit erfaßt werden.

Sauerstoffhaltige Verbindungen

Die Bestimmung der Säuren, Ester, Alkohole, Aldehyde erfolgte nach den in der I.G.-Analyse festgelegten Methoden. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes wurde auch zum Teil durch Sulfierung mit Chlorsulfonsäure ermittelt.

Zusammenstellung und Auswertung der Analysenergebnisse

Die Analysenergebnisse der einzelnen untersuchten Produkte sind auf nachstehenden Seiten in übersichtlichen Zahlentafeln und Schaubildern zusammengestellt. In den Zahlentafeln sind die einzelnen Fraktionen, ihr mengenmäßiger Anteil, die Dichten und für die einzelnen Körperklassen auf Grund der Siedegrenzen ermittelten C-Zahlen mit den dazu gehörigen theoretischen Kennzahlen für 100 % der jeweiligen Körperklasse, ferner die gefundene Kennzahl und der daraus errechnete Prozentgehalt aufgeführt. Die Summe Olefine plus sauerstoffhaltige Verbindungen auf Grund der Kennzahlen müßte theoretisch gleich dem Phosphor-Schwefelsäurelöslichen (S.P.L.) sein. Die Differenz des S.P.L. und der Summe der Olefine und sauerstoffhaltigen Verbindungen (durch die Kennzahlen ermittelt) sollte daher 0 ergeben. Wie aus den Zahlentafeln ersichtlich, treten bei den niedrigsiedenden Fraktionen gewisse Abweichungen auf. Bei den für das Waschmittelgebiet interessierenden Fraktionen sind diese Werte nicht stark von 0 abweichend, so daß man in diesem Gebiet für die Bestimmung der Oxierbarkeit besonders verlässliche Unterlagen erhält.

Aus den C-Zahlen der Olefine ersieht man, daß für das Waschmittelbereich über die Oxo-Reaktion die Anteile ab 175 - 180° (ab C₁₁) einsetzbar sind. Der gesamte Anteil über 175° ist im folgenden als Oxo - Waschmittelbereich bezeichnet. In diesem Zusammenhang wurde noch ein weiterer Begriff eingeführt, der Primärwaschmittelbereich. Das ist jener Siedebereich, der die primär vorhandenen Alkohole des Waschmittelbereiches ab C₁₂ enthält, d.h. ab 255 - 260°.

Die in den Zahlentafeln zusammengestellten Ergebnisse gehen anschaulicher aus den dazu gehörigen Schaubildern hervor. In diesen sind auf der Abszisse der Gehalt der betreffenden Körperklassen (Zusammensetzung) in Prozent aneinandergereiht aufgetragen. Auf der Ordinate sind die Gewichtsprocente der einzelnen Fraktionen zu entnehmen. Die Fläche des Schaubildes entspricht der Gesamtmenge des Produktes. Die Flächen der jeweiligen Körperklassen entsprechen genau dem Anteil der betreffenden Klasse, bezogen auf das Gesamtprodukt.

Versuchsteil

Primärolefin der Ruhrchemie A.G.

Die Untersuchung dieses Produktes und die Umsetzbarkeit in der Oxo-Synthese ist im Hinblick seines späteren Einsatzes in der Oxo-Anlage in Holten von größter Bedeutung.

Herstellungsart

Dieses Primärolefin wird über Fischer-Kobaltkontakt bei Mitteldruck (8 - 12 Atm. und 180 - 190°C aus Kohlenoxyd-Wasserstoff hergestellt. Das Gas wird im Kreislauf geführt und im Gegensatz zur normalen Fischer-Synthese das Verhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff im Kreislaufgas etwa auf 1 : 1 gehalten. Durch die hohe Gasgeschwindigkeit am Kontakt und durch das geänderte CO/H₂-Verhältnis wird die Olefinausbeute durch Zurückdrängung der Hydrierung etwa verdreifacht.

Analytische Untersuchung

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchung sind in nachstehender Tafel 1 enthalten.

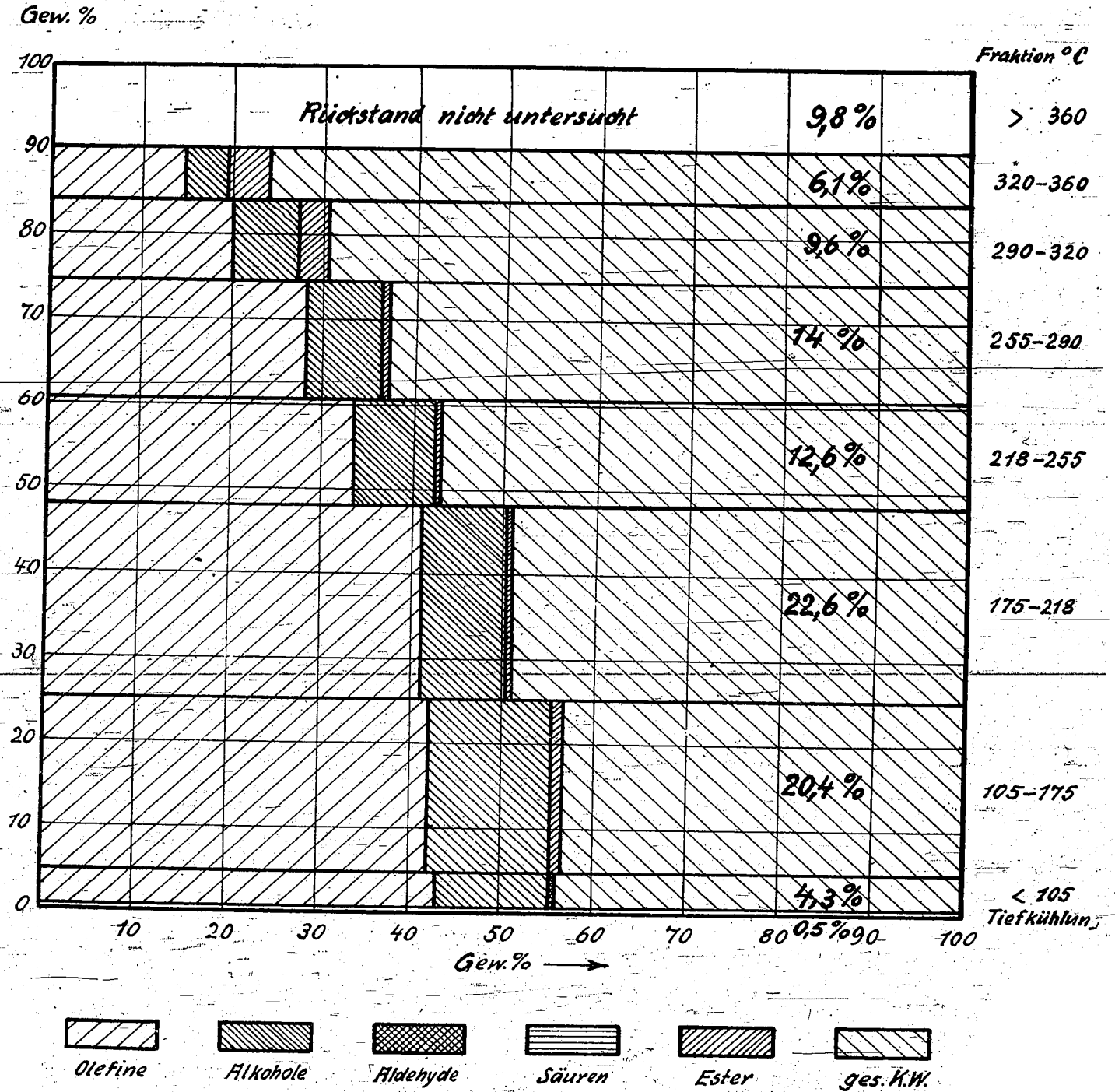
T a f e l 1
Primärölefin der Ruhrchemie

Frakt. Nr.	Temp. bei 760 mm	Menge Gew. %	Dichte bei 20°C	S. P. L. %	A l k o h o l e				A l d e h y d e				S ä u r e n				E s t e r				O l e f i n e				S. P. L. (S. O. haltige Verb. + Olefine)	
					C-Zahl	OH-Z. Theor.	OH-Z. gef.	% Al- kohol	C-Zahl	CO-Z. Theor.	CO-Z. gef.	% Aldo- hyde	C-Zahl	S-Z. Theor.	S-Z. gef.	% Säu- ren	C-Zahl	E-Z. Theor.	E-Z. gef.	% Ester	C-Zahl	J-Z. Theor.	J-Z. gef.	% Ole- fin		
Tiefkühlung	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	bis 105°	4,3	0,693	65	3/4	800	97,5	12,2	5	652	4	0,6	1	1218	0,7	0,06	3/4/5	637	0	0	6/7	280	120	43	9	
2	105 - 175	20,4	0,733	62	5/6/7	558	73	13	6/7/8	490	1	0	2/3/4	730	0,5	0,07	6/7/8/9	415	3,8	0,9	8/9/10	203	85	41,9	6	
3	175 - 218	22,6	0,751	51	8/9	410	38	9,3	9/10	375	0	0	5/6/7	470	0,2	0,04	9/10/11	325	1,9	0,6	11/12	156	64	41	0	
4	218 - 255	12,6	0,763	43	10/11	340	30,5	9	11/12	320	0	0	7/8/9	380	0,2	0,05	11/12/13	270	1,9	0,7	13/14	135	45	33,3	0	
5	255 - 290	14,0	0,774	38	12/13	290	24,5	8,4	13/14	275	0	0	10/11	312	0,4	0,1	13/14/15	240	1,9	0,8	15/16	117	33	28	0,7	
6	290 - 320	9,6	0,783	32	14/15	255	18	7,1	15/16	240	0	0	12/13/14	260	0,3	0,1	15/16/17	215	7,3	3,4	17/18	103	20,5	19,9	1,5	
7	320 - 360	6,1	0,784 bei 15°	-	16/17/18	218	10,5	4,8	17/18/19	210	0	0	14/15/16/17	220	0,4	0,2	17/18/19/20	190	8,7	4,6	19/20/21	93	13,5	14,5	-	
Rückstand	über 360	9,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

00000716

Primärolefin der Ruhrchemie

Bild 1 zu Tafel 1

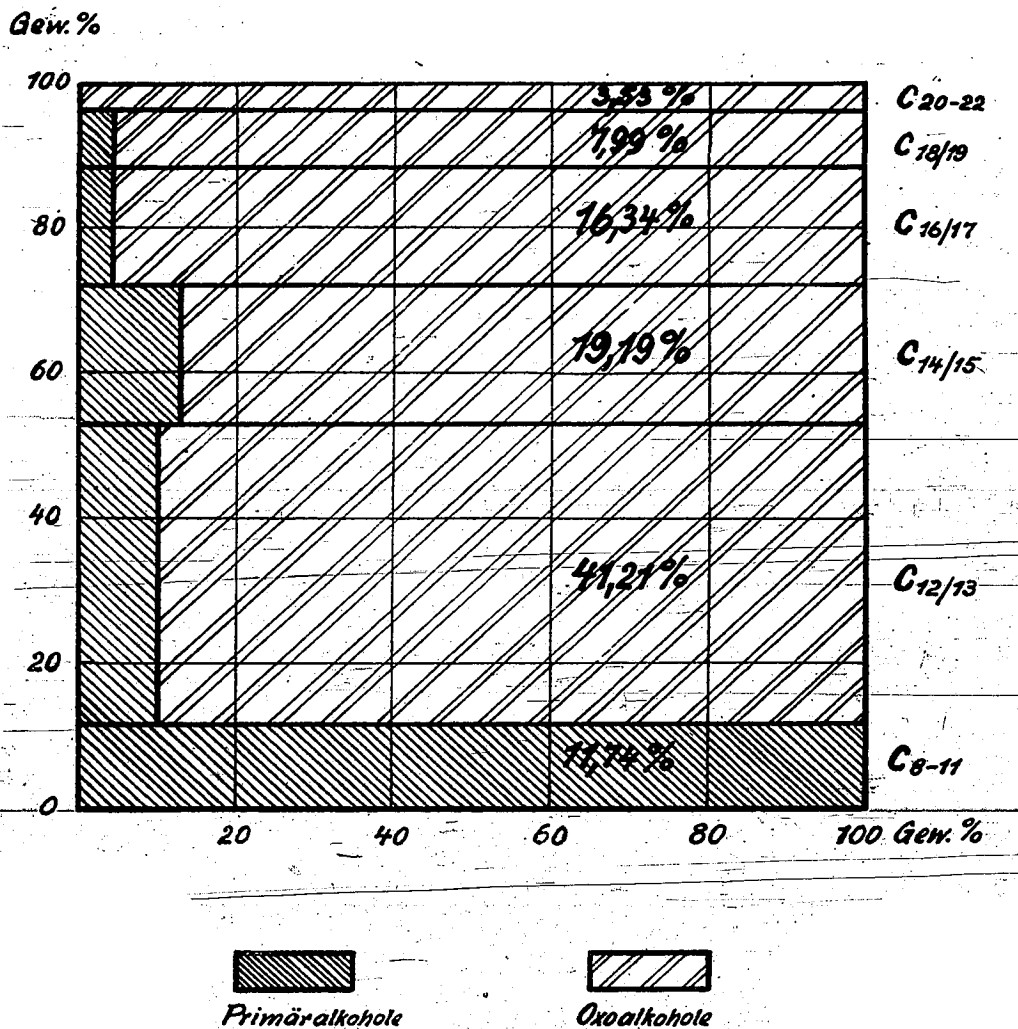


Der Alkoholgehalt liegt bei den niedrigsiedenden Fraktionen bei etwa 12 - 13 % und fällt bei den höchstsiedenden Anteilen auf ca. 5 % ab. Aldehyde, Säuren sind nicht bzw. nur in geringen Mengen vorhanden. Auch Ester sind in den niedrigsiedenden Fraktionen nicht enthalten, während die höhersiedenden Fraktionen geringe Estergehalte aufweisen. Der Olefingehalt fällt mit zunehmender Kohlenstoffzahl von 43 % auf etwa 15 %. Die Fraktion mit C_{17/18} enthält noch 20 % Olefine. Die mengenmäßige Verteilung der einzelnen Fraktionen und ihre Zusammensetzung gehen übersichtlicher aus Bild 1 hervor. Bis 175° fallen etwa 25 % an, der Rückstand über 360° beträgt 10 %. Der Anteil, der über die Oxierung für das Waschmittelgebiet einsetzbar ist (175 - 360° "Oxo-Waschmittel-Bereich") beträgt 65 %, mit einem Olefingehalt von 31 % im Mittel. Bezogen auf das Gesamtprodukt beträgt der Olefinanteil (C₁₁-C₂₁), der durch Oxierung in das Waschmittelgebiet einsetzbar ist, 20 %. Die Oxierung des breiten Bandes (175 - 360°) führt zu einem Alkoholgemisch, das bei direkter Sulfierung auch niedere Alkohole, die in den Fraktionen 175 - 218 und 218 - 255 (C₇ - C₁₁) primär enthalten sind, in Alkoholsulfate überführt. Der Anteil dieser kurzkettigen Alkohole (C₇ - C₁₁) beträgt etwa 11,7 % des gesamten Alkohols. (Primär vorhandene Alkohole und durch die Oxo-Synthese gebildete Alkohole.) — Dabei wurde berücksichtigt, daß durch Oxierung eine durchschnittliche Gewichtsvermehrung um 10 % eintritt. Die Zusammensetzung der Alkohole ist bei Zugrundelegung obiger Annahmen aus den analytischen Ergebnissen erfaßbar und bezüglich ihrer Kohlenstoffverteilung in anschaulicher Weise aus Bild 2 ersichtlich. In dieser Darstellung ist auf der Abszisse der Gehalt an Primäralkohol (bei der CO-Hydrierung entstanden) und an Oxo-Alkohol und auf der Ordinate die Menge der Alkohole der C-Zahl nach aufgetragen. Dabei sind, den Werten der Tafel 1 entsprechend, meist zwei C-Zahlen zusammengefaßt.

Bild 2 siehe Seite 5

Zusammensetzung der Gesamtalkohole nach Oxierung des breiten Bandes 175-360°C (Oxwaschmittelbereich) von Primärolefin der Ruhrchemie

Bild 2



Das Alkoholgemisch C_{12/13} besteht zu etwa 90 % aus Oxo-Alkohol und 10 % Primäralkohol. Das Alkoholgemisch C_{14/15} enthält 13 % Primäralkohol, die Gemische C_{16/17} und C_{18/19} enthalten etwa 4-4,5 % Primäralkohole. Die Alkohole über C₁₉ bestehen ausschließlich aus Oxo-Alkoholen. An dieser Stelle sei angeführt, daß Oxo-Alkohole mit so hoher C-Zahl infolge ihrer Verzweigung bedeutend löslichere Alkoholsulfate ergeben als die entsprechenden geradkettigen Alkohole und daher ausgezeichnete Waschmittel darstellen.

Die Umsetzbarkeit der Olefine bei der Oxo-Reaktion wurde durch Einsatz der einzelnen Fraktionen des Primärolefins in die Oxo-Synthese ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tafel 2 enthalten.

Tafel 2

Übersicht der Oxierbarkeit von Primärolefin der Ruhrchemie

Vor der Oxierung							Nach der Oxierung						
Fraktion	Dichte bei 20°C	Olefine				OH-Z. v. d. Oxierung	Dichte bei 20°C	Alkohole					% Umsatz x)
		C-Zahl	theor. J.Z.	gef. J.Z.	% Olefin			C-Zahl d. Oxohole	th.OH-Z. f. 100 % Alkohole	th.OH-Z. f. 100 % Umsatz ber. a. J.Z.	Gefund. OH-Z. nach Oxierung	Differenz OH-Z. nach Oxierung - OH-Z. vor Oxierung	
50-150°	0,718	6/7/8/9	227	97,5	42,9	77	0,787	7/8/9/10	390	167,5	240	163	97,6
150-175°	0,743	10	181	81	44,8	55,5	0,790	11	326	146	200	144,5	99
175-217°	0,750	11/12	158	66,5	42,1	37	0,790	12/13	290	122	150	113	92,6
217-256°	0,767	13/14	139,5	45,5	33,8	35,5	0,788	14/15	254	86	117,3	81,8	94
256-292°	0,781	15/16	117	34,5	29,5	36	0,792	16/17	224,5	66,2	100,2	64,2	97
292-310°	0,788	17/18	105	27	25,7	21	0,797	18/19	206	53	73,2	52,2	98,5
310-332°	0,788	18/19	97,5	22	22,6	11,5	fest	19/20	192	43,3	53,3	41,8	96,5

Die Angaben für den Umsatz stellen Mittelwerte dar, die aus Autoklav-Versuchen mit größeren Ansätzen erzielt wurden. Bei der Berechnung des Umsatzes ist der Gehalt an Primäralkohol zu berücksichtigen. Dies geht ebenfalls aus obiger Tafel 2 hervor. Der Umsatz beträgt, berechnet aus der OH-Zahl, im Mittel 95 - 96 %.

x)

$$\% \text{ Umsatz} = \frac{(\text{OH-Z. nach Oxierung} - \text{OH-Z. vor Oxierung}) \cdot 100}{\text{theor. OH-Z. für 100 \% Umsatz ber. aus Olefingeh.}}$$

00000750

KW-Synthese-Produkt (Leuna)

Dieses Produkt wurde durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff über Eisenschmelzkontakt im Röhrenofen hergestellt. Die Synthesetemperatur betrug 270°; der Druck 19 Atm. Die Gasbelastung, berechnet auf Kontaktvolumen, betrug 1 : 300.

Analytische Untersuchung

Zur Untersuchung gelangten nur die zwischen 180 und 340° siedenden Anteile. Die unter 180° und über 340° liegenden Anteile wurden nur mengenmäßig erfaßt. Die gefundenen Zahlen sind in nachstehender Tafel 3 und Bild 3 zusammengestellt.

Tafel 3 siehe S. 8

Der Alkoholgehalt nimmt mit zunehmender Molekülgröße von 16,2 % bei der Fraktion 180 - 200° bis auf 2,2 %, bei der Fraktion 320 - 340° ab. Säuren sind nur in geringen Mengen enthalten. Dagegen sind zum Unterschied von Primärolefin der Ruhrchemie Aldehyde in einer durchschnittlichen Menge von 1 - 2 % und auch beträchtlich größere Anteile an Estern enthalten, die bei den höhersiedenden Fraktionen bis zu 15 % ansteigen. Auch der Olefingehalt ist höher und liegt zum Unterschied vom Primärolefin ziemlich gleichmäßig bei allen Fraktionen zwischen 45 und 48 %.

Bild 3 siehe S. 9

Zum Unterschied vom Primärolefin ist der niedrigsiedende Anteil (bis 180°) mit 51,2 % und der hochsiedende Rückstand mit 22,3 % wesentlich höher, so daß der Anteil für das Waschmittelgebiet (Oxo-Waschmittelbereich) nur 26,5 % beträgt. Es wäre zu berücksichtigen, daß beim KW-Synthese-Produkt die Fraktionsbreite etwas schmaler ist (180 - 340° gegen 175 - 360°C beim Primärolefin der Ruhrchemie), jedoch werden dadurch die Ergebnisse kaum verändert. Der Olefingehalt in der Oxo-Waschmittelfraktion liegt dagegen mit 46,1 % im Mittel höher. Bezogen auf das Gesamtprodukt ergibt sich ein Olefingehalt im Oxo-Waschmittelbereich von 12,15%.

Für die Oxierbarkeit gelten die gleichen Verhältnisse wie beim Primärolefin der Ruhrchemie. Bei der direkten Sulfierung des Oxo-Umsetzungsproduktes werden, wie beim Primärolefin, zu kurzkettige primäre Alkohole (C₈-C₁₁) mitsulfiert, die 9,1 % des Gesamtalkohols (primär vorhandener Alkohol und Oxo-Alkohole) ausmachen. Unter Annahme einer 10-%igen Gewichtsvermehrung bei der Oxierung ergibt sich auf Grund der analytischen Untersuchung, die aus Bild 4 ersichtliche Alkoholverteilung.

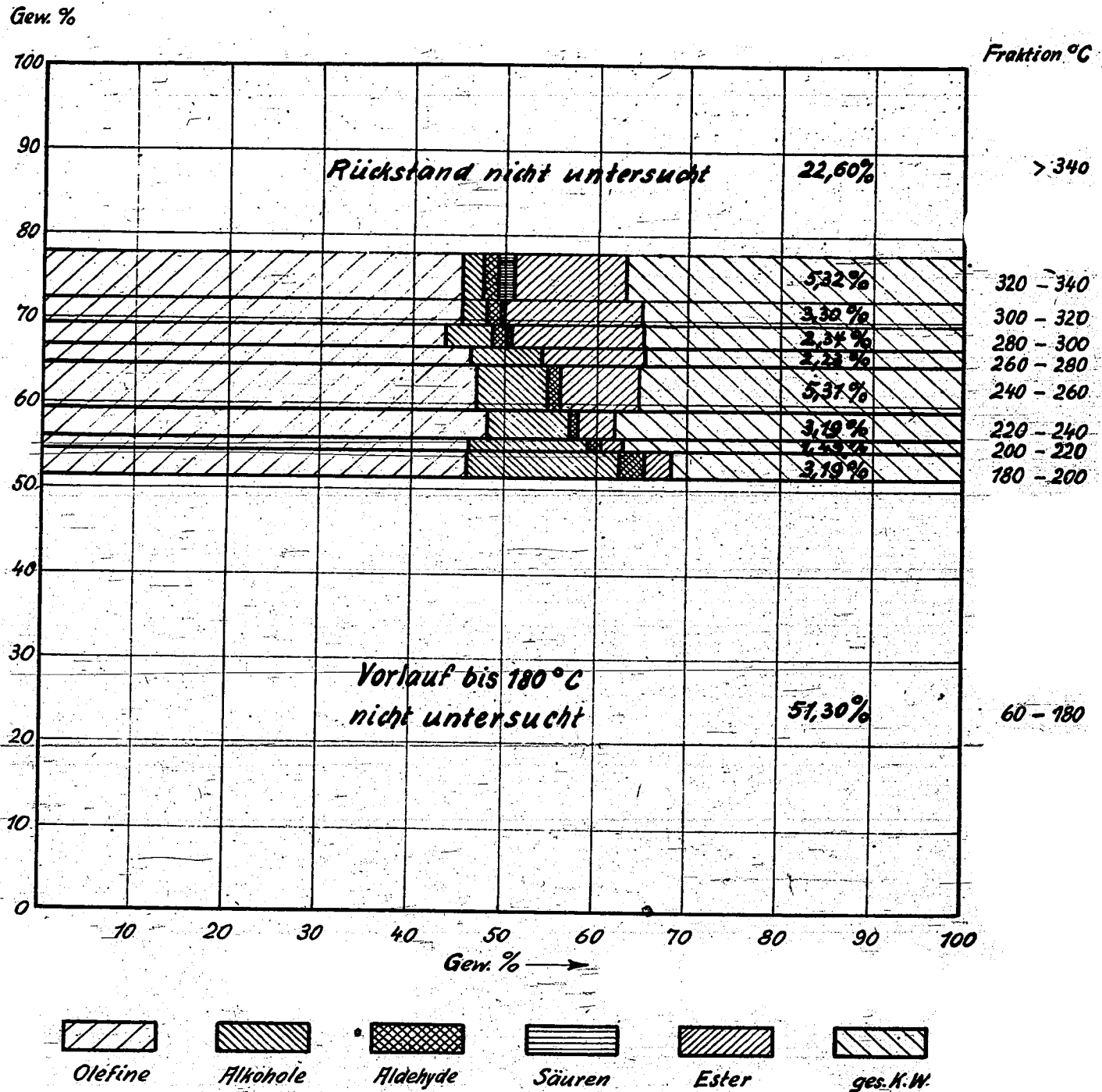
Tafel 3
K.W.Sy-Produkt (Leuna)

Frakt. Nr.	Temp. bei 760 mm	Menge Gew. %	Dichte bei 20°C	S.P.L. %	Alkohole			Aldehyde			Säuren			Ester			Olefine			S.P.L.-(Kohl- stige Verbindun- gen + Olefine)					
					C-Zahl	OH-Z. Theor.	OR-Z. gef.	% Alkohol	C-Zahl	CO-Z. Theor.	CO-Z. gef.	% Aldehyde	C-zahl	S-Z. Theor.	S-Z. gef.	% Säuren	C-Zahl	E-Z. Theor.	E-Z. gef.		% Ester	C-Zahl	J-Z. Theor.	J-Z. gef.	% Olefin
Vorlauf	60-180	51,2	0,771	68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	180-200	3,19	0,773	64	8	431	70	16,2	9	395	9	2,3	5/6	520	0,6	0,12	9/10	340	10	2,94	11	164,5	75,7	46	-3,56
2	200-220	1,49	0,774	63	9	390	50	12,8	10	360	5	1,4	6/7	455	0,5	0,11	10/11	313	7,2	2,3	12	151	69,8	46,2	+0,2
3	220-240	3,19	0,776	63	10	355	31,1	8,8	11	330	3,3	1,-	7/8	410	0,36	0,09	11/12	290	12,2	4,2	13	139,5	67,2	48,2	+0,7
4	240-260	5,31	0,795	63	11	326	25	7,7	12	305	4,6	1,5	9	355	0,35	0,1	13	262	22,2	8,47	14	129,5	60,8	46,9	-1,67
5	260-280	2,23	0,797	64	12/13	295	21,8	7,4	13/14	275	0	0	10/11	315	1,05	0,33	14	246	27,8	11,3	15/16	118	54,7	46,3	-1,33
6	280-300	2,34	0,797	62	13/14	274	13,4	4,9	14/15	257	4,6	1,8	11/12	290	1,05	0,36	15/16	225	32,6	14,5	16/17	110	47,9	43,6	-3,16
7	300-320	3,3	0,803	61	14/15	256	6,7	2,6	15/16	240	3,5	1,5	13	262	1,05	0,4	16/17	213	32,2	15,1	17/18	102	46,3	45,4	-4
8	320-340	5,32	0,810	61	16/17	225	5,0	2,2	17/18	215	3,1	1,4	14/15	238	4,4	1,85	17/18	202	24,4	12,1	19/20	94	42,8	45,5	-2
Rückstand	über 340	22,3																							

00000752

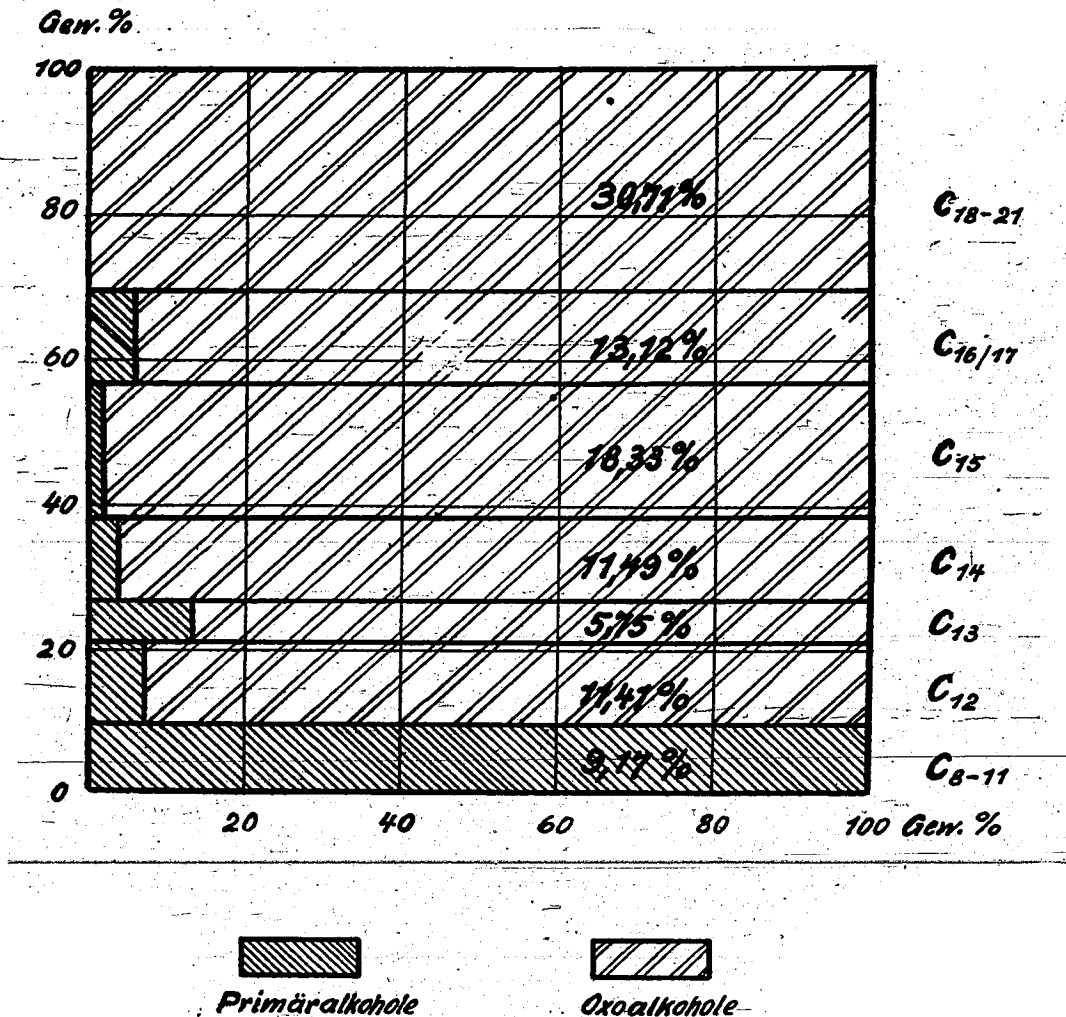
K. W. Sy.-Produkt (Leuna)

Bild 3



Zusammensetzung der Gesamtalkohole
nach Oxidierung des breiten Bandes 180-340°C (Oxowaschmittelbereich)
von K.W. Sy-Produkt (Leuna)

Bild 4



Vor der direkten Sulfierung ist aber bei diesem Produkt infolge des Estergehaltes eine Verseifung erforderlich, da sonst bei der Neutralisation des Sulfierungsproduktes Teile der Ester verseift werden und zur Bildung von niedermolekularen fettsauren Salzen führen. Eine Entfernung der Ester durch Hydrierung wäre aber auch mit geeignetem Kontakt gemeinsam mit der Oxo-Aldehyd-Hydrierung durchführbar. Durch diese Maßnahmen wird der Gehalt an Primäralkohol und damit auch der Gehalt an kurzkettigen Alkoholen (C₈ - C₁₁) beträchtlich erhöht.

Synolkreislaufgasprodukt (Leuna)

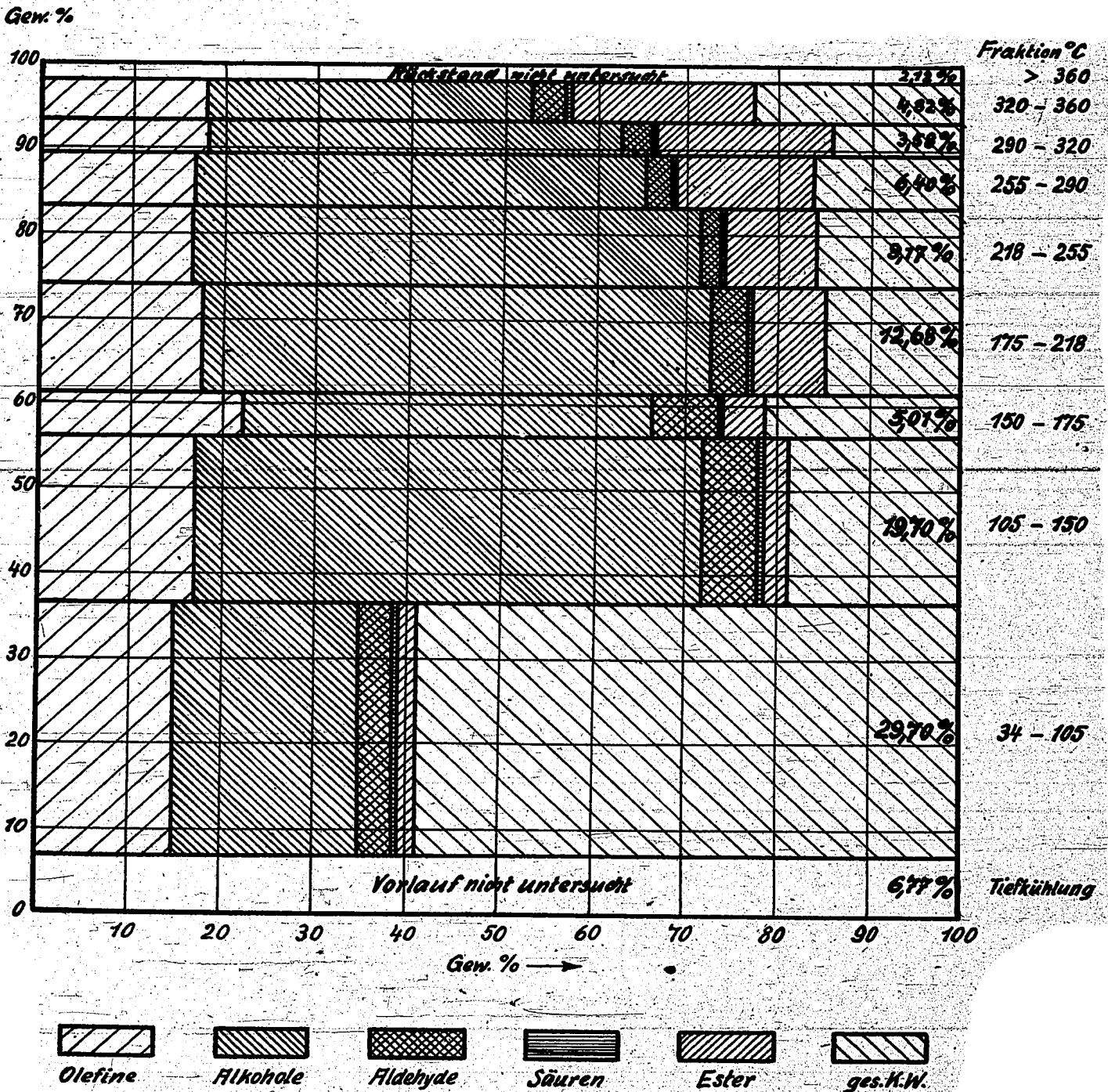
Herstellungsart:

Dieses Produkt wird durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff über hochaktiven, feinkörnigen Eisenschmelzkontakt hergestellt. Die Synthesetemperatur betrug 183°; der Gasdruck 20 Atm; die Gasbelastung, berechnet auf Kontaktvolu-

men 1 : 2700. Das Gas wird, wie aus der hohen Kontaktbelastung zu ersehen ist, im Kreislauf geführt. Durch die hohe Gasgeschwindigkeit werden die Syntheseprodukte rasch aus dem Kontaktraum entfernt und dadurch die offenbar primär sich bildenden Alkohole unverändert aus dem Ofen ausgebracht. Der Hauptteil der Syntheseprodukte tritt dampfförmig mit dem Gas aus dem Ofen aus und wird durch Kühlung des Gaskreislaufes abgeschieden. Ein kleiner Teil der Syntheseprodukte (etwa 10 %) fällt am Kontakt flüssig an (Ofenparaffin) und wird getrennt am Ofen abgeschieden. Zur Untersuchung gelangt lediglich das aus dem Ofen abscheidbare flüssige Produkt ohne Gasol und Produktwasser. Die Ergebnisse sind aus der Tafel 4 (siehe Seite 12) und Bild 5 zu entnehmen.

Synolkreislaufprodukt (Leuna)

Bild 5 zu Tafel 4



Tafel 4
Synolkreislaufprodukt (Leuna)

Fraktion	Temp. bei 760 mm	Menge Gew.-%	Dichte bei 20°C	% S.P.L.	Alkohole				Aldehyde				Säuren				Ester				Olefine				S.P.L.-(S O-haltige Verbindungen + Olefine)	
					C-Zahl	theor. OH-Z.	gef. OH-Z.	% Al-kohol	C-Zahl	theor. CO-Z.	gef. CO-Z.	% Alde-hyd	C-Zahl	theor. S-Z.	gef. S-Z.	% Säure	C-Zahl	theor. E-Z.	gef. E-Z.	% Ester	C-Zahl	theor. J-Z.	gef. J-Z.	% Olefin		
Tiefkühlung	-	6,77																								
1	34-105	29,7	0,696	59	3/4	800	160	20	5	652	26,1	4	1	1218	1,95	0,16	3/4/5	637	12,7	2	6/7	280	42	15	17,74	
2	105-150	19,7	0,779	80	5	637	350	55	6/7	535	32,1	6	2/3	758	5,3	0,7	6/7	431	10,75	2,5	8/9	213	36,2	17	- 1,2	
3	150-175	5,01	0,782	78	6/7	500	220	44	8	438	32,8	7,5	4/5	600	1,92	0,32	8/9	390	17,55	4,5	10	181	40,3	22,3	- 0,62	
4	175-218	12,68	0,797	78	8/9	410	225	55	9/10	375	15,4	4,1	6/7	460	1,42	0,31	9/10/11	326	26	8	11/12	156	27,6	17,7	- 7,11	
5	218-255	9,17	0,810	80	10/11	340	187	55	11/12	320	7,03	2,2	0/9	370	1,40	0,38	12/13	280	28	10	13/14	135	22,3	16,5	- 4,08	
6	255-290	6,4	0,817	77	12/13	290	140,5	48,5	13/14	275	8,24	3	10/11	312	1,4	0,45	14/15	246	36,9	15	15/16	117	19,65	16,8	- 6,75	
7	290-320	3,58	0,820	78	14/15	255	113,5	44,5	15/16	240	7,78	3,2	12/13	260	1,3	0,5	16/17	218	42,5	19,5	17/18	103	18,7	18,2	- 7,9	
8	320-360	4,82	0,823	73	16/17/18	218	76,2	35	17/18/19	210	7,77	3,7	15/16	220	1,32	0,6	18/19/20	188	37,6	20	19/20/21	90	16,2	18	- 4,3	
Rückstand	über 360	2,12																								

00000756

Bei dieser Synthese kommt es vorwiegend zur Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen. Daher sind bei diesem Verfahren beträchtliche Anteile infolge der Löslichkeit der niedermolekularen sauerstoffhaltigen Verbindungen im Produktwasser gelöst. Diese Anteile betragen, auf den Gesamtanfall bezogen, 25 - 30 %. Aus diesem Grunde ist der Alkoholgehalt der niedrigsiedenden Fraktion (34-105°) nur 20 %. Bei den höhersiedenden Fraktionen beträgt er ca. 55 % und fällt bei den höchstsiedenden Fraktionen auf 35 %. Säuren sind nur in geringer Menge vorhanden. Der Aldehydgehalt ist höher und liegt bei 3 - 7 %. Ähnlich wie beim KW-Synthese-Produkt nimmt auch der Estergehalt mit steigender Molekülgröße zu und ergibt Estergehalte bis zu 20 %. Wird das Synolprodukt vor der Fraktionierung verseift, so erhält man nach Abtrennung der fettsauren Salze und nachfolgender Destillation Fraktionen, deren Alkoholgehalt um den aus dem Ester anfallenden Alkohol erhöht ist. Dies geht z.B. aus der Tafel 5 hervor.

T a f e l 5

Fraktion Temp.	ohne Verseifung				nach Verseifung			Alkoholzunahme in %
	OH-Z. theor.	OH-Z. gef.	E-Z.	% Al- kohol	OH-Z.	E-Z.	% Al- kohol	
175-218°	410	226	26	55	271	1	66	20
218-255°	340	187	28	55	225	0	66,2	20
255-290°	290	140	37	48,5	150	0	51,7	6,6

Bei den ersten beiden Fraktionen (Tafel 5) tritt eine 20 %ige Vermehrung des Alkoholgehaltes ein. Bei der 3. Fraktion erfolgt dagegen nur eine Erhöhung um 6,6 %. Daraus ist zu entnehmen, daß durch die Ester-Verseifung in erster Linie die Gehalte an kurzkettigen Alkoholen ansteigen. Es kann bei den Waschmittelalkoholen im Mittel höchstens eine 5 %ige Steigerung der Alkoholgehalte bei Durchführung der Verseifung angenommen werden.

Der Olefingehalt liegt, wie aus Tafel 4 zu entnehmen ist, wesentlich tiefer und beträgt im Mittel 16,8 %. Das Absorbierbare in Phosphorschwefelsäure, d.h. die Summe sauerstoffhaltige Verbindungen und Olefine macht bei diesem Produkt fast 80 % aus. Der niedrigere Wert bei der ersten Fraktion ist auf den geringeren Alkoholgehalt zurückzuführen, da die niederen Alkohole infolge ihrer Löslichkeit im Produktwasser enthalten sind. Der Primärwaschmittelbereich (255-360°) beträgt 14,8 % des gesamten untersuchten Produktes mit einem mittleren Alkoholgehalt von 43,2 %. Die Primärwaschmittelalkohole C₁₂-C₁₈ machen daher 6,4 % des untersuchten Produktes aus.

Der Oxowaschmittelbereich (175-360°) beträgt 36,65 % des untersuchten Produktes mit einem mittleren Olefingehalt von 17,3 %. Bezogen auf das gesamte untersuchte Produkt beläuft sich der für Waschmittelalkohole über die Oxidierung einsetzbare Olefingehalt auf 6,35 %. Die niedrigsiedenden Anteile unter 175° sind mit 61,2 % sehr hoch und der Rückstand über 360° mit ca. 2 % als gering zu bezeichnen.

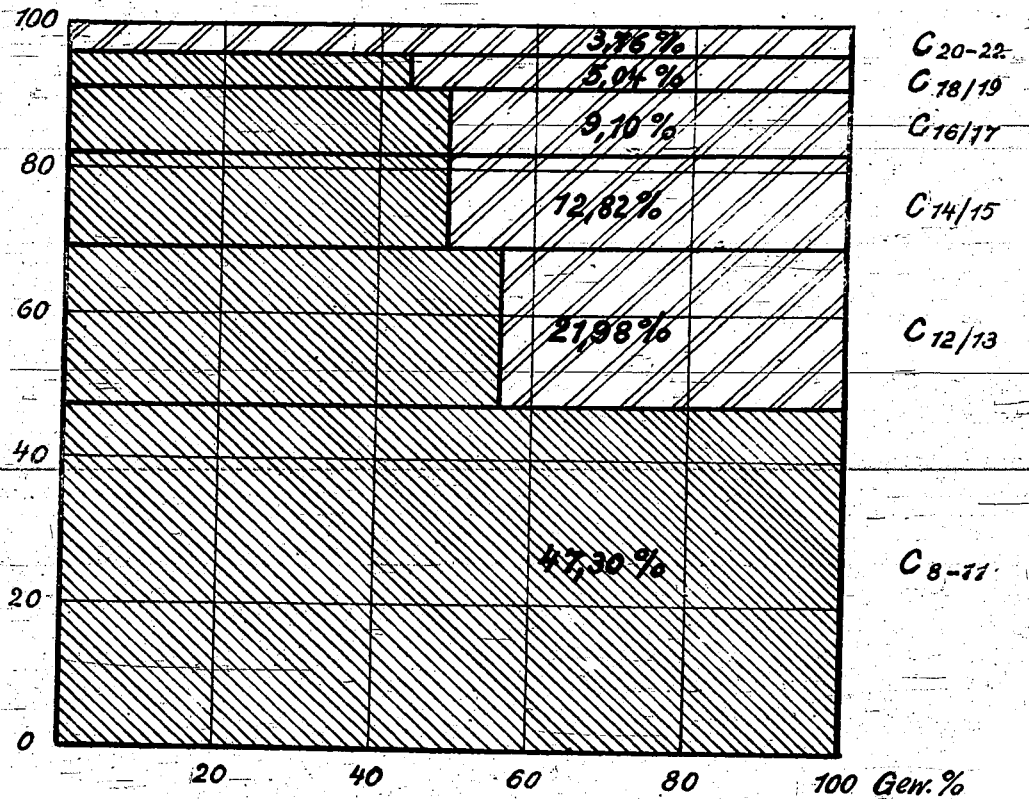
Nach Oxidierung des breiten Bandes 175 - 360° (Oxo-Waschmittelbereich), wird bei anschließender Sulfurierung der Teil der primär vorhandenen niederen Alkohole in den Fraktionen 175 - 255°, deren Kettenlänge (C₇-C₁₁) für das Waschmittelgebiet zu kurz ist, mit erfaßt. Auf Grund der analytischen Untersuchung ergibt sich, daß dies beim Synolprodukt ein sehr beträchtlicher Anteil ist und 46,7 % des gesamten Alkohols (primär vorhandener Alkohol und durch die Oxo-Synthese neu gebildeter Alkohol) im Oxo-Waschmittelbereich beträgt. Dies geht anschaulich aus Bild 6 hervor. Ebenfalls ist daraus die Verteilung der Alkohole der C-Zahl nach und der Gehalt an Primäralkohol neben Oxo-Alkohol bei den höhermolekularen Alkoholen zu entnehmen. Auch hier wurden die gleichen Annahmen bezüglich der Ge-

wichtszunahme durch die Oxierung wie bei den vorangegangenen Produkten zu Grunde-
gelegt.

Zusammensetzung der Gesamtalkohole
nach Oxierung des breiten Bandes 175-360°C (Oxowaschmittelbereich)
von Synolkreislaufprodukt (Leuna)

Bild 6

Gew. %



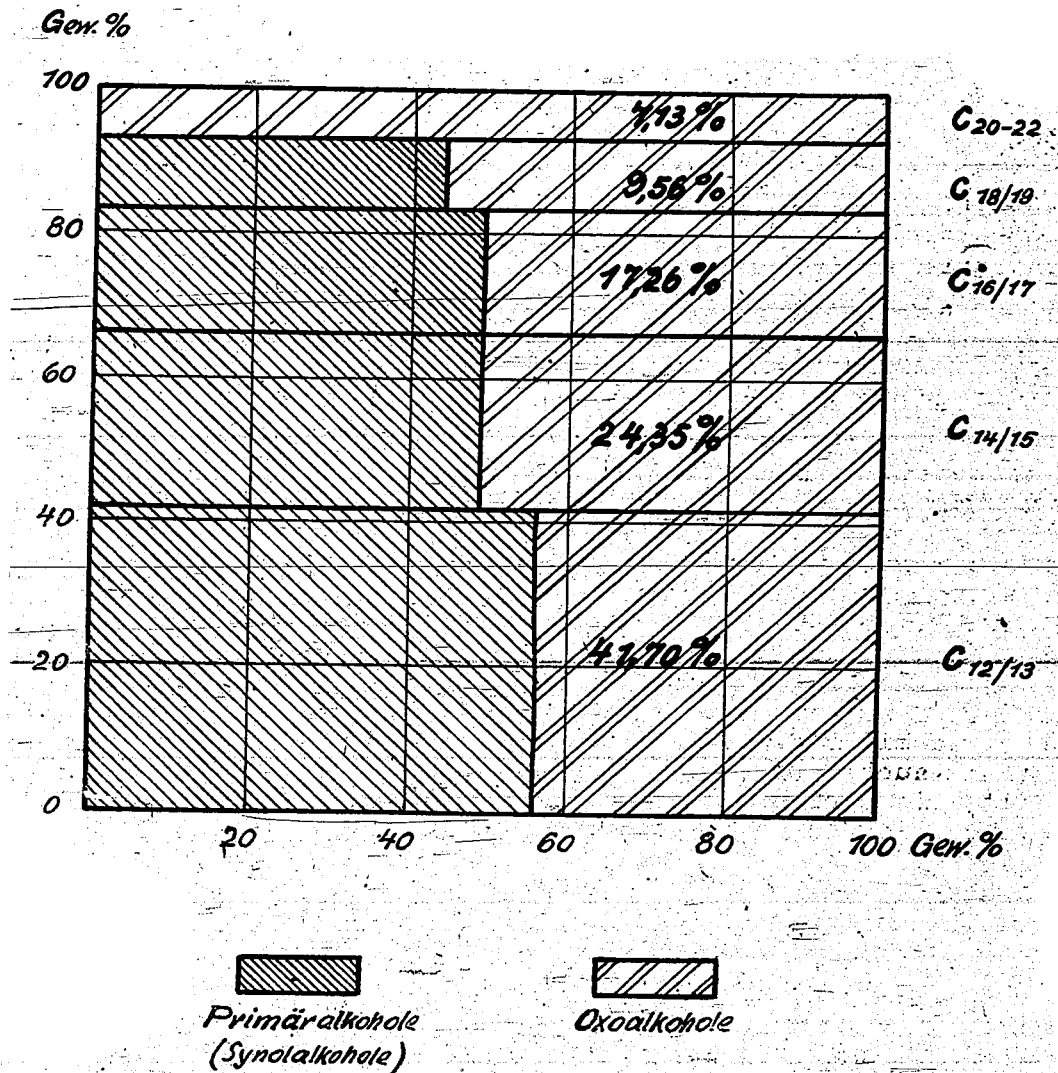

Primäralkohole
(Synoalkohole)


Oxoalkohole

Wegen der beträchtlichen Anteile zu kurzkettiger Alkohole ist wohl eine Abtrennung derselben auf destillativem Wege nach der Oxierung vorzunehmen. Man erhält dann ein Alkoholgemisch, dessen Zusammensetzung aus Bild 7 hervorgeht.

Zusammensetzung der Gesamtalkohole
nach Oxierung des breiten Bandes 175-360°C v. Synolkreislaufprod.
und nach Abtrennen der niederen Alkohole C₈-C₁₁ d. Destillation

Bild 7



Neben 47,73 % Primäralkohol (Synol-Alkohol) enthält das Gemisch 52,27 % Oxo-Alkohole. Der Gehalt an Primäralkohol (Synol-Alkohol) im Primärwaschmittelbereich erhöht sich um höchstens 5 % (siehe Seite 9), wenn das Produkt vor der Oxierung zur Entfernung der Ester verseift wird. In diesem Falle würde sich das Verhältnis von Primäralkohol zu Oxo-Alkohol im Waschmittelbereich nur geringfügig verändern. Durch die Oxierung wird also eine gewaltige Vermehrung der

Waschmittelalkohole erreicht.

Der Gesamtalkoholgehalt wurde vor und nach der Oxierung außer durch die OH-Zahlen auch durch Sulfierung mit Chlorsulfonsäure ermittelt. Für die Fraktionen oberhalb 175° sind die Ergebnisse aus nächstehender Tafel 6 ersichtlich.

Tafel 6

Fraktion	Vor Oxierung					Nach Oxierung			
	d20	OH-Z.	CO-Z.	% Alkohol nach OH-Z.	% Alkohol d.Sulfierg.	d20	OH-Z.	CO-Z.	% Alkohol d.Sulfierg.
175-218	0,797	225	15,5	55	57	0,813	293	0	71
218-255	0,810	187	9,0	55	58	0,821	234	0	74,5
255-290	0,817	140	8,0	48,5	51,5	0,826	160	0	69
290-320	0,820	114	8,0	44,5	43	0,833	135	0	76
320-360	0,823	75	7,0	35	39	fest	94	0	61

Die Oxierung führt durch die Überführung der Olefine in Alkohole und Entfernung der Aldehyde bzw. Ketone, zu einer wesentlichen Vereinheitlichung des Produktes das, wie durch Sulfierung ermittelt wurde, bis zu über 75 % aus Alkoholen besteht. Der Alkoholgehalt wurde im Umsetzungsprodukt durch die Sulfierung ermittelt, da durch die Oxierung neben den primär vorhandenem Alkohol höhermolekulare Oxo-Alkohole entstehen und aus der OH-Zahl der Alkoholgehalt nicht ohne weiteres angegeben werden kann.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Ergebnisse in Tafel 6 und die Angaben in den Bildern 6 und 7 keinen Widerspruch darstellen. Aus Tafel 6 geht hervor, daß durch die Oxierung der Alkoholgehalt nur um etwa die Hälfte ansteigt, während in Bild 6 und 7 im Waschmittelbereich Primäralkohole und Oxo-Alkohole in gleichen Mengen angegeben sind. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß in Bild 6 und 7 Alkohole gleicher Kohlenstoffzahl zusammengestellt sind, während in Tafel 6 der Oxo-Alkohol, der aus einem Olefin gleichen Siedeverhaltens wie der Primäralkohol stammt, enthalten ist. Dieser Oxo-Alkohol enthält daher etwa 4 Kohlenstoffatome mehr als der begleitende Primäralkohol. Der Siedebereich, der den Primäralkohol gleicher C-Zahl enthält, ist aber, da mit steigender C-Zahl die Fraktionsbreiten schmaler werden, enger und enthält auch weniger Primäralkohole (siehe Bild 5: Rückgang der Primäralkoholgehalte mit steigender C-Zahl im Waschmittelbereich). Daher ergibt sich der etwa gleiche Gehalt an Oxo-Alkohol und Primäralkohol gleicher C-Zahl im Waschmittelbereich (Bild 6 und 7). Übersichtlich geht dies aus Bild 5 hervor, in welcher die Fläche, die von den Olefinen oberhalb 175° (ergeben Oxowaschmittelalkohole) begrenzt wird, ungefähr der Fläche gleichkommt, die von den Primärwaschmittelalkoholen (oberhalb 255°) und den Aldehyden eingenommen wird.

Die Überführung der primär vorhandenen Aldehyde in Alkohole, bei der an die Oxo-Synthese angeschlossenen Hydrierung führt im Waschmittelbereich zu keiner wesentlichen Veränderung des Siedeverhaltens, so daß in Tafel 4 und Bild 5 enthaltene Aldehydgehalte zusätzlich zum Primäralkohol zu rechnen sind, falls das Produkt einer hydrierenden Behandlung, wie es ja bei der Oxo-Synthese erfolgt, unterzogen wird.

Michael-Produkte (Ludwigshafen)

Herstellungsart

Dieses Produkt wird zum Unterschied von den vorangegangenen in Sumpphase mit geschlammtem Eisenkatalysator hergestellt. Die Hydrierung des Kohlenoxyds erfolgt

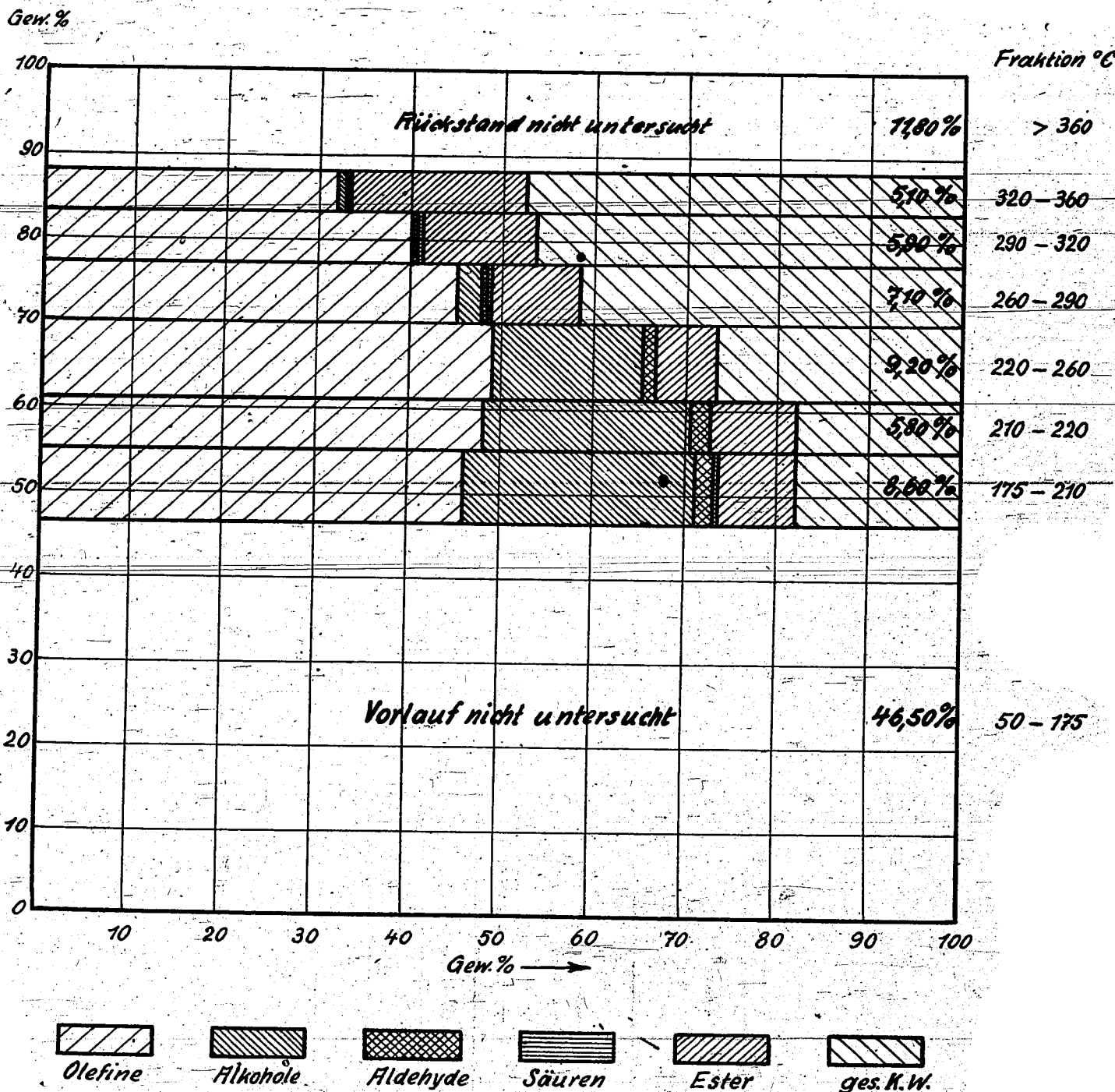
dementsprechend nicht in einem Röhrenofen, sondern durch Durchleiten des durch Schaumplatten fein verteilten Synthesegases durch einen mit der Kontaktaufschlammung gefüllten Druckbehälter. Der Druck beträgt 15 - 20 Atm., die Synthesetemperatur liegt zwischen 230 und 270°C.

Analytische Zusammensetzung

Auf Grund mündlicher Mitteilung Dr. Michaels bezüglich des Anfallverhältnisses von Benzin- und Mittelöl und der Anfallmenge an Paraffin (Rückstand) und durch unsere analytischen Untersuchungen eines aus dieser Synthese stammenden Benzins und Mittelöls ergibt sich die aus Tafel 7 und Bild 8 ersichtliche Zusammensetzung.

Michaelprodukt (Ludwigshafen)

Bild 8 zu Tafel 7



Tafel 7

Michaelprodukt (Ludwigshafen)

Fraktion	Temperatur	Menge Gew. %	Dichte 20°	S.P.L. %	Alkohole				Aldehyde				Säuren				Ester				Olefine			S.P.L.- (C-haltige Verb. Olef.)	
					C-Zahl	OH-Z. Theor.	OH-Z. gef.	Alkohol %	C-Zahl	CO-Z. Theor.	CO-Z. gef.	Alde- hyd %	C-Zahl	S-Z. Theor.	S-Z. gef.	Säure %	C-Zahl	E-Z. Theor.	E-Z. gef.	Ester %	C-Zahl	J-Z. Theor.	J-Z. gef.		Olefina %
1	50 - 175°	46,5	0,740	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	175 - 210°	8,6	0,785	82	7/8/9	435	109	25,0	9/10	400	7,9	2	5/6	505	2,3	0,5	9/10	340	28,3	8,3	11/12	162	74,5	46	-0,8
3	210 - 220°	5,8	0,787	79	9	390	88	22,5	10	360	7,1	2	7	431	0,6	0,14	11	301	28,0	9,3	12	150	72	48	-2,94
4	220 - 260°	9,2	0,791	72	10/11	340	55	16,2	11/12	315	4,25	1,3	7/8/ 9/10	370	0,0	0,0	11/12/ 13	275	18,4	6,7	13/14	133	65,2	49	-1,25
5	260 - 290°	7,1	0,795	63,5	12/13	290	8,1	2,8	13/14	270	2,0	0,74	10/11	305	0,6	0,2	14/15	238	22,6	9,5	15/16	117	52,6	45	5,3
6	290 - 320°	5,9	0,803	58	14/15	254	0,0	0,0	15/16	240	1,4	0,58	12/13/ 14	262	1,4	0,5	15/16/ 17	218	27,2	12,5	17/18	103	41,3	40	4,4
7	320 - 360°	5,1	0,807	55	16/17/18	216	2,4	1,1	17/18/19	209	0,0	0,0	14/15/ 16/17	220	0,55	0,25	17/18/ 19/20	190	36,0	19,0	19/20/ 21	90,5	29	32	2,65
Rück- stand	über 360°	11,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

00000762

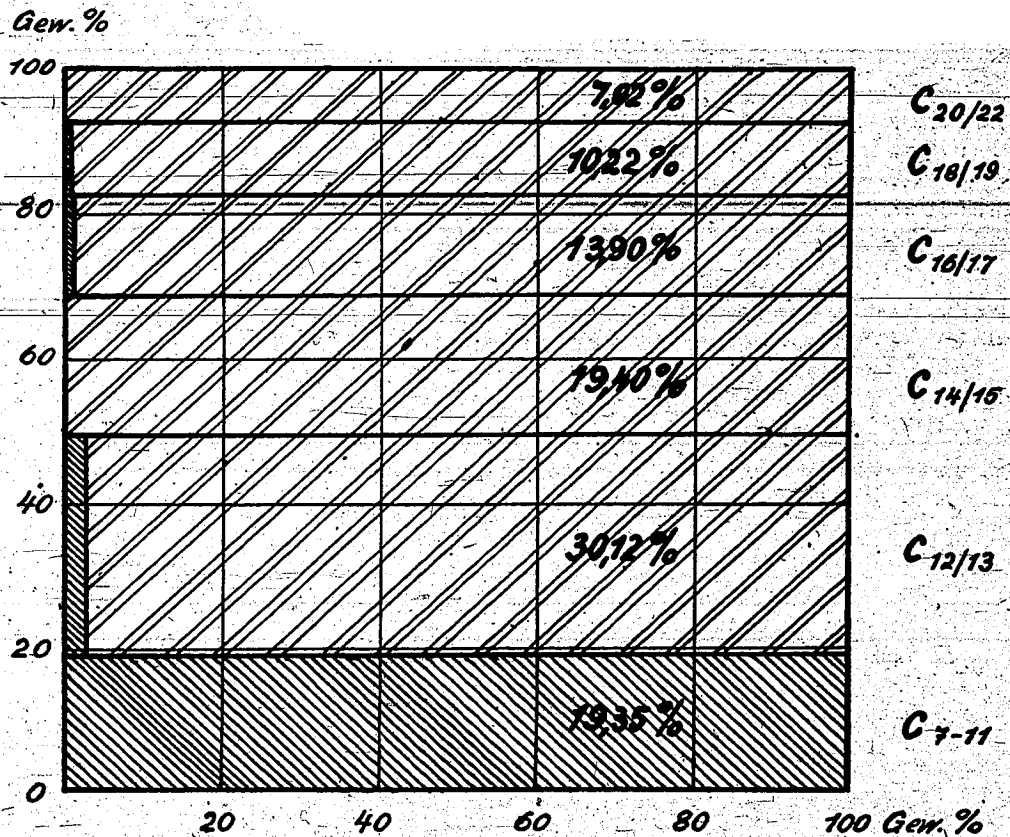
Der Alkoholgehalt nimmt im Oxo-Waschmittelbereich (175 - 360°) von 25 % auf 1 % in den höchst siedenden Anteilen ab. Der Aldehydgehalt nimmt von 2% bis auf 0 ab. Säuren sind nur in geringen Mengen enthalten. Der Estergehalt nimmt dagegen, wie bei den vorangegangenen Produkten, mit steigendem Molekulargewicht zu. Er steigt von 8 bis auf 19%. Der Olefingehalt fällt von 48 % bis auf 32 % bei den hochsiedenden Fraktionen.

Der Anteil unter 175° macht 46,5 % aus und wurde nicht näher untersucht. Der Oxo-Waschmittelbereich (C₁₁-C₂₁) beträgt 41,7 % und der Rückstand 11,8 %. Der durchschnittliche Olefingehalt des Oxo-Waschmittelbereichs ist 44,4 %. Bezogen auf das Gesamtprodukt ergibt sich ein Olefingehalt (C₁₁-C₂₁) von 18,52 %.

Die Oxidierung des Anteiles 175 - 360° (Oxo-Waschmittelfraktion) führt bei den gleichen Annahmen wie bei den vorangegangenen Produkten (Gewichtszunahme) zu einem Alkoholgemisch, das 19,35 % zu kurzkettige Primäralkohole (C₇-C₁₁) enthält. Diese müßten ebenfalls, wie beim Synol-Produkt, vorher durch Destillation entfernt werden. Die Zusammensetzung der Alkohole und ihre Verteilung der Kohlenstoffzahl nach, die auf Grund der analytischen Untersuchungen des Ausgangsproduktes für die Oxo-Synthese erfaßbar ist, ist aus Bild 9 ersichtlich.

Zusammensetzung der Gesamtalkohole nach Oxidierung des breiten Bandes 175-360°C (Oxowaschmittelbereich) von Michaelprodukt (Ludwigshafen)

Bild 9



Primäralkohole

Oxoalkohole

Der Gehalt an Primäralkohol ist bei den höheren Alkoholen ab C₁₂ nur sehr gering, würde sich aber im Falle der Esterverseifung bzw. Esterhydrierung, beträchtlich erhöhen.

Die Umsetzbarkeit des Michaelproduktes bei der Oxierung entspricht vollständig der des Primärolefins. (Alkoholausbeuten von 95 - 96 % im Mittel.) Auch beim Michael-Produkt ist aus den schon beschriebenen Gründen eine Entfernung der Ester notwendig, diese kann ebenfalls durch Verseifung bzw. Esterhydrierung erfolgen.

Lurgi-Synthese-Produkt (Dr. Herbert)

Im Rahmen dieses Berichtes sei noch ein Kohlenoxydhydrierungsprodukt angeführt, das in einem Versuchsofen von Dr. Herbert-Lurgi bei der A.S.W. hergestellt wird. Dieses Produkt wird gleichfalls in einer Mitteldrucksynthese über Eisenfällungskontakt und Kreislaufführung des Gases gewonnen. Die genauen Synthesebedingungen, sowie die Art der Abscheidung sind uns nicht näher bekannt, so daß wir an dieser Stelle nur die Ergebnisse eines bis 320° siedenden Primäranfalls wiedergeben können. Lediglich der im Oxo-Waschmittelbereich liegende Anteil wurde analytisch untersucht. Die Ergebnisse sind in folgender Tafel 8 (siehe Seite 21) enthalten und aus Bild 10 (siehe Seite 22) ersichtlich.

Das Produkt enthält etwa 5 % Alkohole, geringe Mengen an Säuren und keine Aldehyde. Auffallend ist auch der geringe Estergehalt, besonders bei den höheren Fraktionen. Der Olefingehalt nimmt von 51 bzw. 54,5 % bei den beiden ersten Fraktionen auf 45,3 % ab. Der mittlere Olefingehalt in der Oxo-Waschmittelfraktion beträgt 51,6 %. Das Produkt ähnelt in seiner Zusammensetzung dem KWSy-Produkt und dem Michael-Produkt. Es unterscheidet sich von diesen Produkten durch den höheren Olefingehalt und niedrigeren Ester- und Alkoholgehalt. Ferner sind in diesem Produkt keine Aldehyde enthalten.

Über die Oxierbarkeit sind, da von diesem Produkt nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen, keinen Versuche gemacht worden. Es ist jedoch anzunehmen, daß es sich ähnlich verhalten wird, wie die übrigen Kohlenoxydhydrierungs-Ergebnisse.

Krackolefin der Ruhrchemie

Schließlich sei noch ein olefinisches Produkt angeführt, das nicht unmittelbar bei der Kohlenoxydhydrierung entsteht, sondern durch Krackung aus Fischer-Synthese-Produkten (Paraffin-Gatsch) hergestellt wird. Dieses Produkt besteht einheitlich aus Kohlenwasserstoffen und enthält keine sauerstoffhaltigen Verbindungen. Die Zusammensetzung und die Verteilung der Kohlenwasserstoffe der C-Zahl nach ist in folgender Tafel 9 (S. 23) und in Bild 11 (S. 24) wiedergegeben.

Die Olefinbestimmung erfolgte bei diesem Produkt nach der Methode von Klein und nach Hanus. Aber auch das Absorbierbare in Phosphorsäure-Schwefelsäure gibt den Olefingehalt sehr genau an. Dieses Olefin, das auch in größerem Maßstabe nach dem Leunaer kontinuierlichen Verfahren oxiert wurde, ist zu über 95 % umsetzbar.

Bemerkenswert bei diesem Olefin erscheint der außerordentlich hohe Olefingehalt, der in den Gliedern bis C₁₃ bei 80 % liegt.

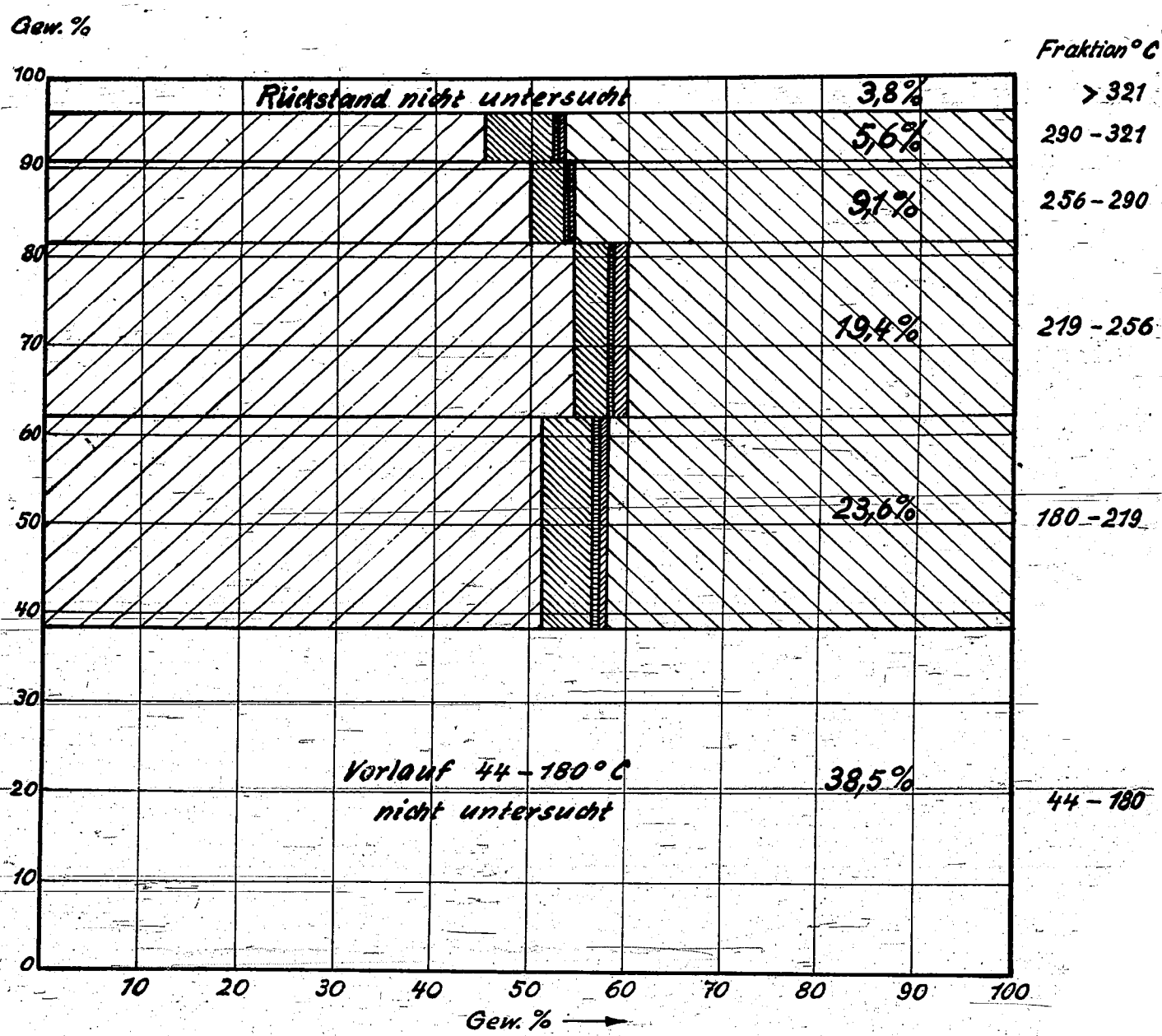
T a f e l 8
Lurgi-Syntheseprodukt (Dr. Herbert)

Fraktion	Temp. bei 760 mm	Menge Gew. %	Spez. Gew. b. 20°	S.P.L. %	Alkohole				Aldehyde				Säuren				Ester				Olefine				S.P.L.-(O-haltige Verbindgn.+Olef.)									
					C-Zahl	OH-Z. gef.	OH-Z. Theor.	% Alkohole	C-Zahl	CO-Z. Theor.	CO-Z. gef.	% Aldehyde	C-Zahl	S-Z. Theor.	S-Z. gef.	% Säure	C-Zahl	E-Z. Theor.	E-Z. gef.	% Ester	C-Zahl	J-Z. Theor.	J-Z.nach Hanus	% Olefin										
Vorlauf	44-180	36,5	0,739	73,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	180-219	23,6	0,758	64,5	8/9	21,9	410	5,3	9/10	370	-	-	5/6/7	450	2,6	0,6	9/10/11	325	2,9	0,89	11/12	158	81	51,3	6,4									
2	219-256	19,4	0,767	58,5	10/11	14,4	340	4,0	11/12	320	-	-	7/8/9	370	0,73	0,2	11/12/13	280	4,14	1,48	13/14	135	73,3	54,4	1,6									
3	256-290	9,1	0,776	53	12/13	10,8	290	3,7	13/14	275	-	-	10/11	312	0,7	0,2	13/14/15	245	0,83	0,34	15/16	116	58,2	50,1	-1,3									
4	290-321	5,6	0,787	50	14/15	17,8	254	7,1	15/16	240	-	-	12/13/14	260	1,07	0,41	15/16/17	218	2,5	1,15	17/18	103	46,5	45,2	-3,9									
Rückstand	über 321	3,8	fest	-	über 16	4,5	-	-	über 16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

00000765

Lurgi-Syntheseprodukt

Bild 10 zu Tafel 8



- Olefine
- Alkohole
- Aldehyde
- Säuren
- Ester
- ges. K.W.

Tafel 9

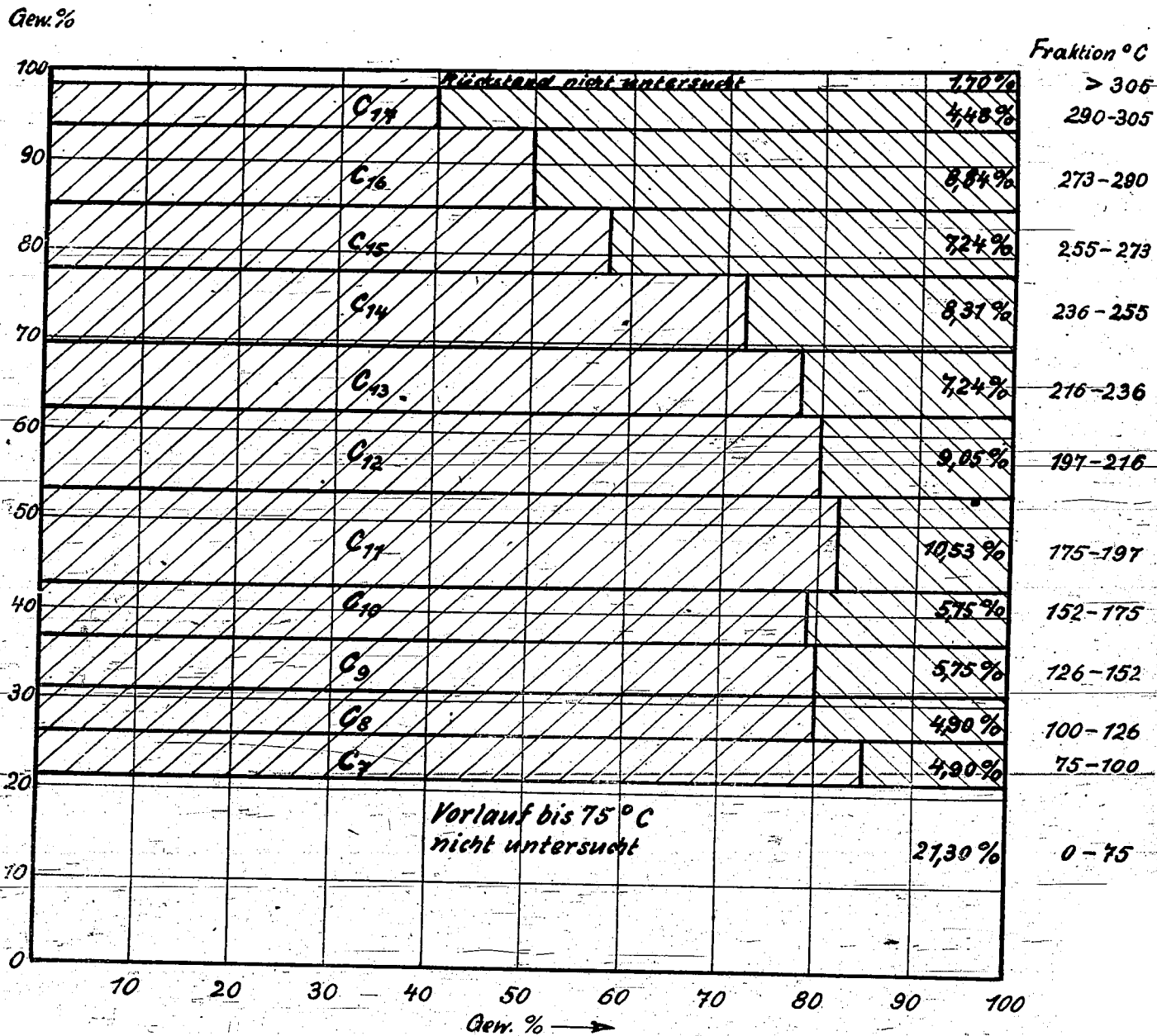
Krackolefin der Ruhrchemie


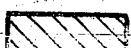
Fraktion	Temperatur bei 760 mm	Menge Gew. %	Spez. Gew. bei 20°C	S.P.L. %	Olefin e						
					C-Zahl	J-Z.f. 100% Olefin	J-Z. nach Hanus	% Olefin n. Hanus	Br-Z. nach Klein	% Olefin n. Klein	% Olefin im Mittel
Vorlauf	- 75	21,3	-	-	unter 7	-	-	-	-	-	-
1	75-100	4,9	0,701	84	7	259	225	87	217	84	85
2	100-126	4,9	0,722	76	8	226	190	84	183	81	80
3	126-152	5,75	0,735	75	9	201	171	85	163	81	80
4	152-175	5,75	0,745	75	10	181	156	86	139	77	79
5	175-197	10,53	0,755	82	11	165	138	83,5	134	81	82
6	197-216	9,05	0,761	77	12	151	121	80	124	82	80
7	216-236	7,24	0,772	75	13	140	108	77	113	81	78
8	236-255	8,31	0,773	69	14	130	96	74	94	72	72
9	255-273	7,24	0,776	57	15	121	75	62	68	56	58
10	273-290	8,84	0,782	47	16	113	60	53	57,5	51	50
11	290-305	4,48	0,785	40	17	106	44,5	42	41,5	39	40
Rückstand	über 305	1,7	-	-	über 17	-	-	-	-	-	-

00000'766

Krackolefin der Ruhrchemie

Bild 11 zu Tafel 9



 Reste
 ges. K.W.

00000'767

Erörterung der Ergebnisse

Die Analysenergebnisse der untersuchten, nach verschiedenen Verfahren hergestellten Kohlenoxydhydrierungsprodukte wurden gegenübergestellt und bezüglich ihrer Einsetzbarkeit in die Oxo-Synthese zur Herstellung von Waschlittelalkoholen verglichen. Aus den einzelnen Schaubildern über die Zusammensetzung der untersuchten Produkte ist ersichtlich:

1. Kohlenoxydhydrierungsprodukte über Kobaltkontakt sind einheitlicher zusammengesetzt und daher leichter aufzuarbeiten als Eisenkatalyseprodukte.
2. Die Summe von Olefin und sauerstoffhaltigen Verbindungen, die für den Wert bei der chemischen Weiterverarbeitung entscheidend ist, liegt beim Synol, mit über 80 % in den meisten Fraktionen, am höchsten.
3. Um eine möglichst hohe Ausbeute an wertvollen chemischen Verbindungen bei einfacher Abtrennung zu gewährleisten, müssen bei den Eisenkatalyseprodukten die primär anfallenden Syntheseprodukte einer entsprechenden vereinheitlichenden Behandlung unterworfen werden. Als besonders zweckmäßiges Verfahren ist dafür das Oxo-Verfahren in erster Linie zu nennen, das nicht nur die Olefine sondern auch die Aldehyde in Alkohole überführt. Die Ester müßten entweder durch Verseifung vorher oder durch eine hydrierende Nachbehandlung nach erfolgter Oxidierung entfernt werden. Die Alkoholausbeuten würden dem Estergehalt entsprechend ansteigen. Beim Synolkreislaufprodukt würde sich der Alkoholgehalt bei hydrierender Aufspaltung der Ester im Durchschnitt um reichlich 10 % der vorher enthaltenen Menge erhöhen.

~~Man könnte zur Vereinheitlichung der Syntheseanfälle auch das Produkt vorerst dehydratisieren, wobei ein reines Olefin-Paraffin-Gemisch entsteht. Dieses könnte dann durch Oxidierung weiterverarbeitet werden. Die folgende Tafel 10 (S.26) gibt Auskunft über die Herstellungsbedingungen, die Zusammensetzung und die erreichbaren Waschlittelalkoholausbeuten bei den untersuchten Syntheseprodukten.~~

Aus Tafel 10 ersieht man, daß der Vorlauf beim Synolprodukt besonders hoch ist. Zur Verdeutlichung der Verhältnisse sind in Bild 12 (S.27) die Vorlaufmengen gegenübergestellt und auch dargetan, daß beim Synolkreislaufprodukt der Vorlauf zum erheblichen Teil aus Alkoholen besteht.

Der Oxo-Waschlittelbereich ist dagegen beim Primärolefin der Ruhrchemie wesentlich größer als bei den Eisenkatalyse-Produkten von Leuna. Der z.Zt. in Leuna verwendete Eisenschmelzkontakt liefert offenbar eine besonders schmale Mittelfraktion. Das Michaelprodukt liegt in dieser Beziehung zwischen den Leuna-Eisenprodukten und dem Kobalt-Primärolefin der Ruhrchemie. Dies geht anschaulich aus Bild 13 (S.28) hervor, aus dem auch noch der Olefin- und Alkoholgehalt dieses Bereiches zu entnehmen sind.

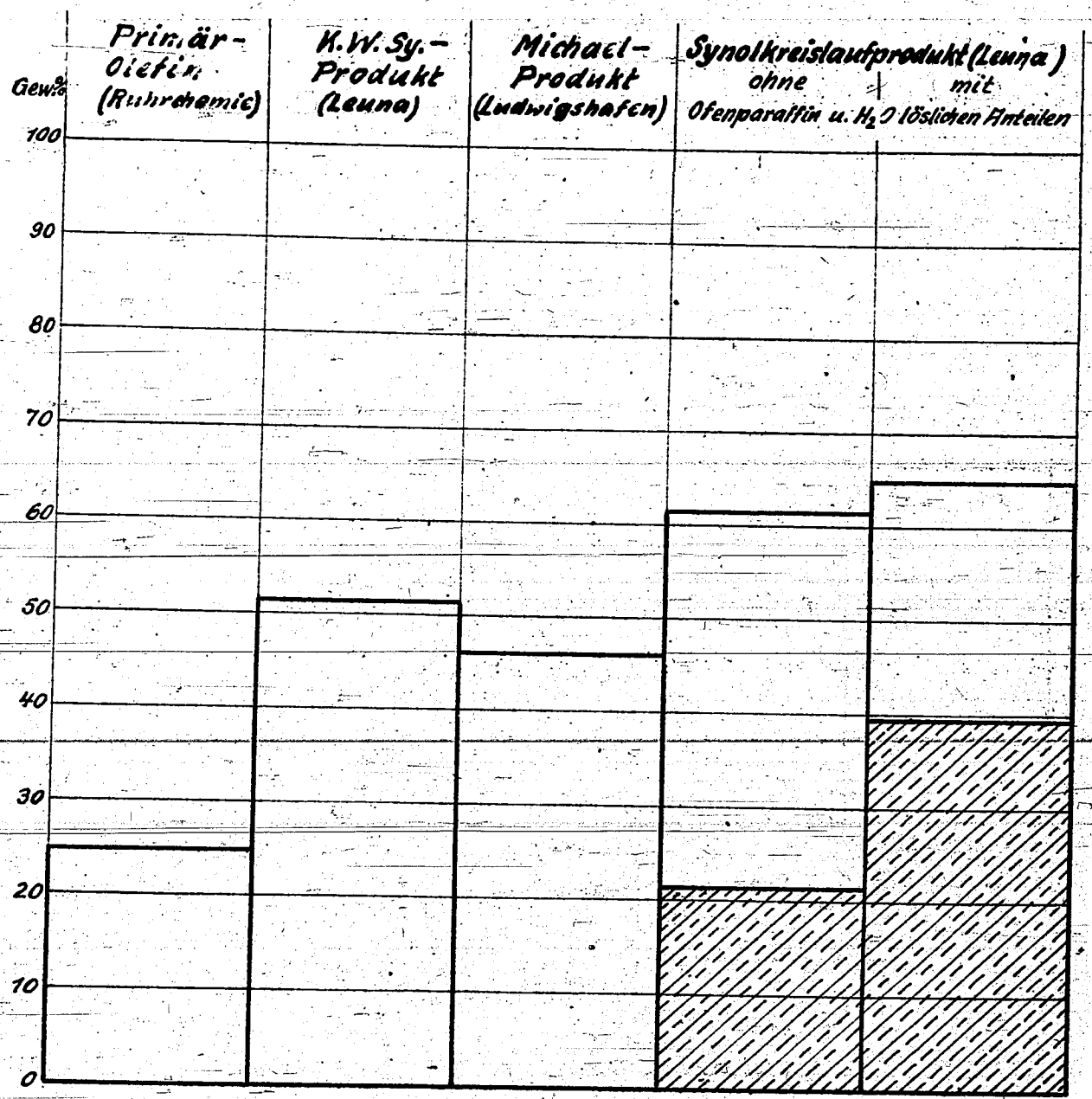
Die letzten drei Zahlenreihen der Tafel 10 geben die Waschlittelalkoholmengen bezogen auf Gesamtprodukt wieder und sind übersichtlich in Bild 14 zusammengestellt. (S.29).

Die gesamte Waschlittelalkoholausbeute ist beim Ruhrchemie-Primärolefin und beim Michaelprodukt am günstigsten. Obwohl die Synolsynthese direkt sehr alkoholreiche Produkte liefert, ist infolge des derzeitigen mengenmäßig geringen Anteiles der Mittelfraktion die Ausbeute an Waschlittelalkoholen gering. Durch Oxidierung des Synolproduktes läßt sich der Anteil an Waschlittelalkoholen etwa verdoppeln, der gesamte Waschlittelalkoholgehalt liegt trotz Oxidierung nur bei etwa 10 % des Gesamtrohstoffanfalles der Synthese. Man sieht daraus, daß die Breite der Mittelfraktion für die erreichbare Ausbeute an Waschlittelalkoholen von entscheidender Bedeutung ist.

		Primärolefin der Ruhrochemie A.G.	K.W.Sy-Pro- dukt Leuna	Michael-Produkt Ludwigshafen	Synolkreislauf- produkt Leuna oh- ne Ofenparaffin u.wasserlösl.Anteile	Synolkreislaufpro- dukt Leuna mit Ofen- paraffin und was- serlösl. Anteilen
Katalysator	Art	Co-Fällungs- kontakt	Fe-Schmelz- kontakt	Karbonyleisen	Fe-Schmelzkontakt feinkörnig	Fe-Schmelzkontakt feinkörnig
	Anordnung	fest	fest	in Öl aufge- schlämmt	fest	fest
Synthesebe- dingungen	Synthesetemperatur	180 - 190°	270°	230 - 270°	183°	183°
	Synthesedruck	8 - 12 Atm.	19 Atm.	15 - 20 Atm.	20 Atm.	20 Atm.
	Gasführung	Kreislauf	gerader Durch- gang	gerader Durch- gang	Kreislauf	Kreislauf
Siedespektrum	Vorlauf bis 175°(180°)	25,2 %	51,2 %	46,5 %	61,22 %	64,6 %
	Oxowaschmittelbereich	64,9 %	26,5 %	41,7 %	36,65 %	26,55 %
	Rückstand	9,8 %	22,3 %	11,8 %	2,12 %	8,85 %
Oxowaschmit- telbereich	Olefingehalt	31,1 %	46,1 %	44,4 %	17,31 %	17,31 %
	Alkoholgehalt	8,3 %	7,26 %	12,48 %	50,2 %	50,1 %
	Olefingehalt bezogen auf Gesamtprodukt	20,2 %	12,15 %	18,52 %	6,35 %	4,6 %
	Alkoholgehalt bezogen auf Gesamtprodukt	5,39 %	1,92 %	5,2 %	18,4 %	13,3 %
Primärwasch- mittelbereich	Menge in Gew.%	29,7 %	13,19 %	18,1 %	14,8 %	11,08 %
	Alkoholgehalt	7,24 %	3,66 %	1,41 %	43,2 %	43,2 %
	Alkoholgehalt bezogen auf Gesamtprodukt	2,15 %	0,5 %	0,26 %	6,38 %	4,8 %
Waschmittel- alkohole von C12 ab bezogen auf Gesamtpro- dukt	primär vorhanden	2,15 %	0,5 %	0,26 %	6,38 %	4,8 %
	durch Oxierung her- gestellt	22,22 %	13,37 %	20,37 %	6,99 %	5,06 %
	Gesamtwaschmittel- alkohole	24,37 %	13,87 %	20,63 %	13,37 %	9,86 %

(Benzinfraktion bis einschl. C₁₀-Olefin)
bezogen auf die jeweils untersuchten
Gesamtprodukte.

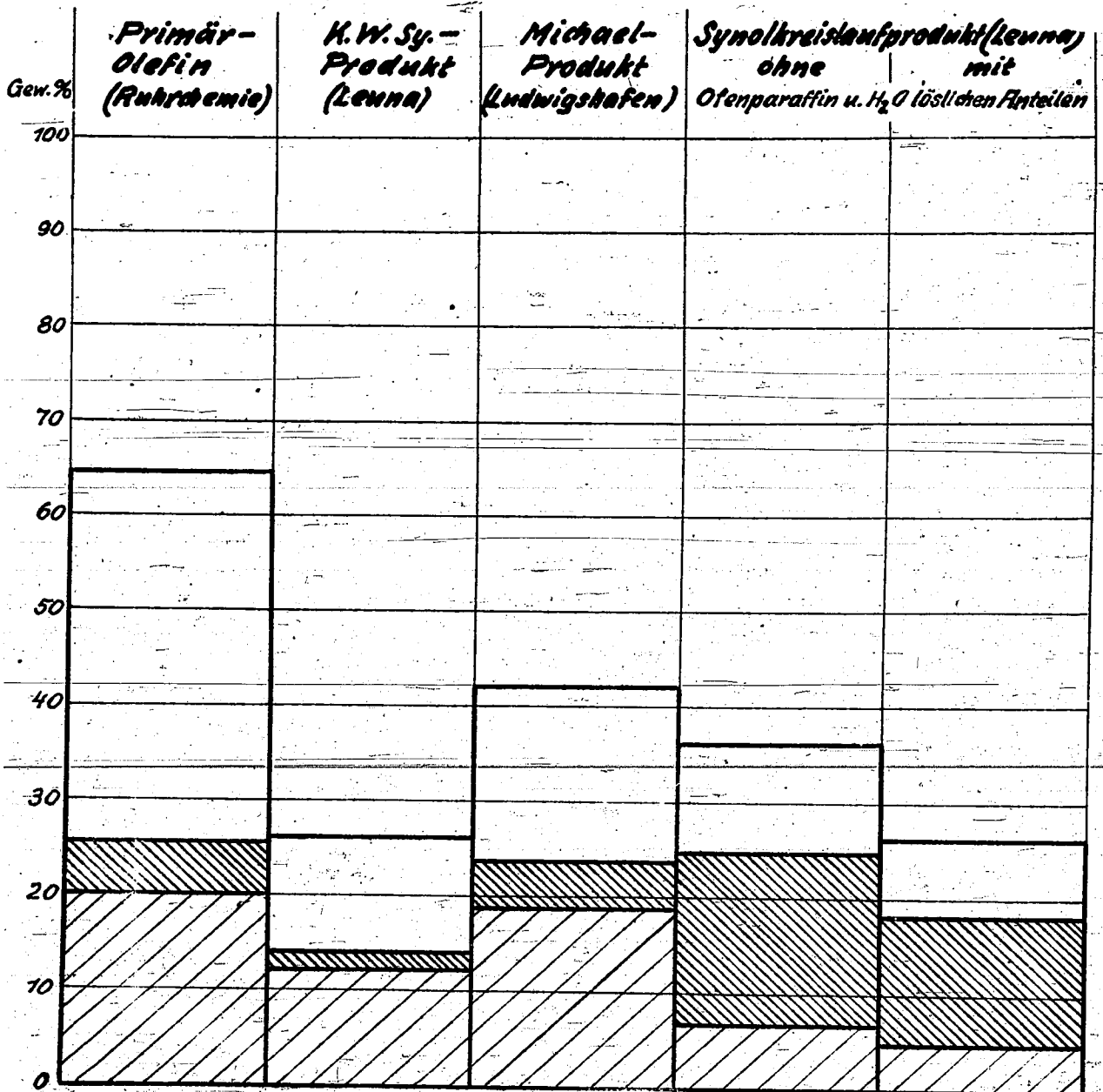
Bild 12



niedrig molekulare Alkohole unterhalb des Oxowaschmittelbereichs siedend

Oxo-Waschmittelbereich in Gew. %
 (Dieselölfraction oberhalb C₁₀-Olefin)
 bezogen auf die jeweils untersuchten
 Gesamtprodukte.

Bild 13



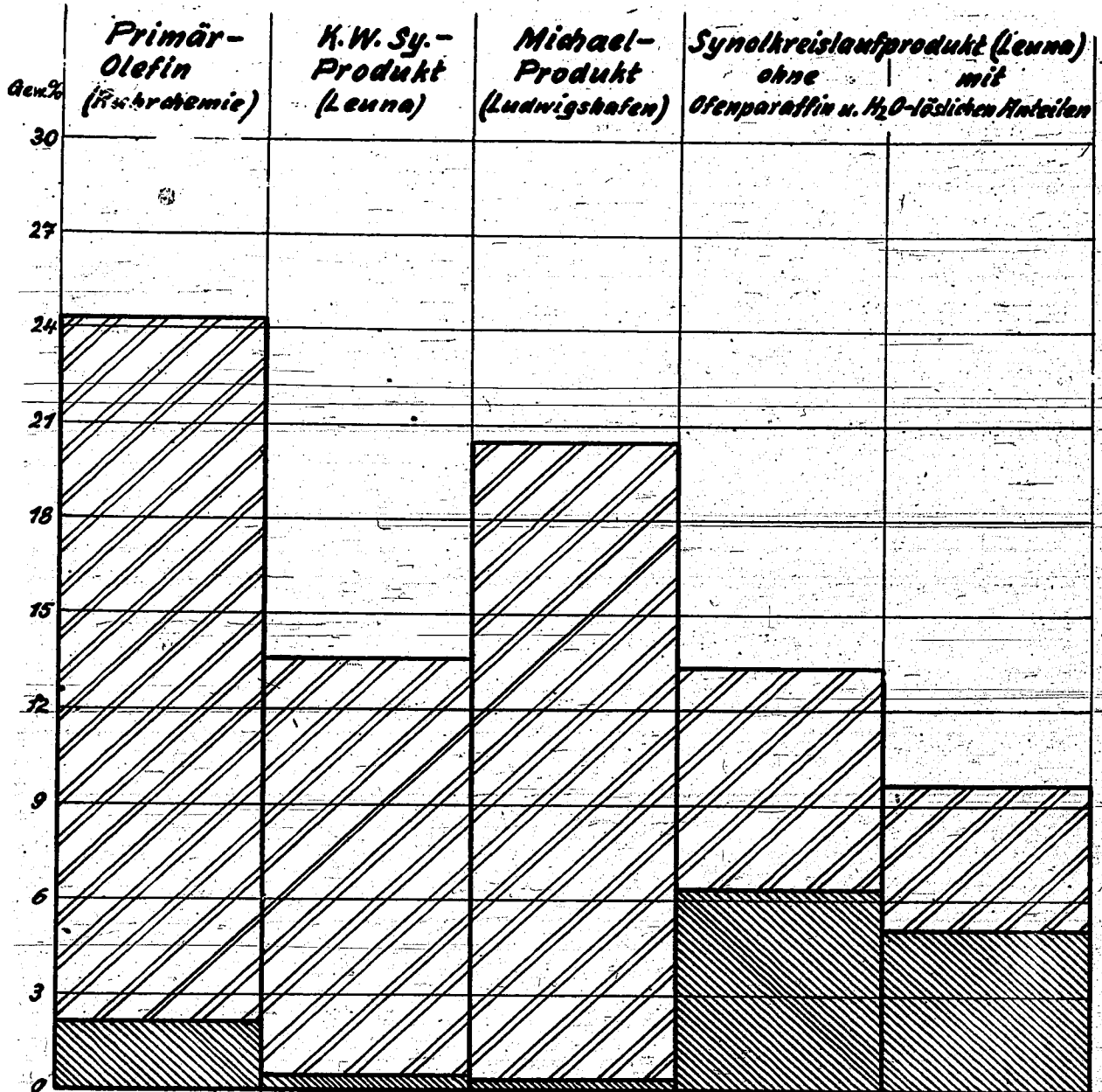

Olefine


Alkohole

Gesamtwaschmittelalkohole in Gew. %

(Primär vorhandene und durch Oxidierung neu gebildete Alkohole einschl. C_{12} aufwärts) bezogen auf die jeweils untersuchten Gesamtprodukte.

Bild 14



Primär vorhandene Alkohole



Durch Oxidierung gebildete Alkohole

Zusammenfassung

Nach verschiedenen Syntheseverfahren hergestellte olefinische Kohlenoxydhydrierungsprodukte und ein thermisches Krackprodukt aus Fischer-Gatsch wurden analytisch untersucht und der Grad der Umsetzbarkeit der Olefinanteile mit Hilfe der Oxoreaktion ermittelt. Bei den Untersuchungen wurde auf den für Waschmittelalkohole einsetzbaren Siedebereich besonderer Wert gelegt. Die wichtigsten Ergebnisse sind in nachstehenden Punkten zusammengefaßt.

1. Die Oxidierung der Olefine gelingt bei allen Produkten zu über 95 %.
2. Die Kobaltprodukte sind wesentlich einheitlicher zusammengesetzt als die Eisenprodukte und bestehen im wesentlichen nur aus Olefinen, Paraffinen und Alkoholen.
3. Die Eisen-Produkte enthalten nennenswerte Anteile von Säuren, Estern und Aldehyden und erfahren daher durch die gleichzeitig mit dem Oxidierungsverfahren verbundenen Hydrierung eine wesentliche Vereinheitlichung, die die Aufarbeitung vereinfacht.
4. Die nach Anwendung der Oxo-Reaktion vorhandenen Alkohole (Primär- und Oxoalkohole) liegen bei Kobaltprodukten wesentlich tiefer als bei Eisenprodukten und erreichen beim Leuna-Synolprodukt einen Spitzenwert.
5. Der Anteil der als Waschmittelalkohole einsetzbaren Kettenlängen ist jedoch bei den Eisenprodukten geringer, da die diesen Kettenlängen entsprechende Fraktion schmal ist. Der derzeit in Leuna für die Synolsynthese eingesetzte Katalysator liefert eine so schmale "Waschmittelfraktion", daß die Ausbeute an Waschmittelalkoholen selbst nach der Oxidierung nur etwa 10 % des Gesamtprimäranfalles der Synthese ausmacht, obwohl der Alkoholanteil etwa 70 % erreicht.

Für die weiteren Arbeiten zur Herstellung von Waschmittelalkoholen auf Basis von Kohlenoxydhydrierungsprodukten erscheint es demnach als wesentlich neben dem Alkoholanteil und der in Alkohole überführbaren Anteile besonders auf das Siedespektrum zu achten.

- Ø Herren Dir. Dr. Bütetisch
Dir. Dr. v. Staden
Dir. Dr. Giesen
 H.B.S. 3 x
 A.W.P. 2 x
Dr. Wenzel
 Dr. Gemassmer
 Dr. Berg