

2002

Dr. W. Grimme

Dr. H. Häusser

"Über die Herstellung von  
Amylalkohol aus Pentanfraktion  
des Stabilbenzins."

Forschungslabor IV des Hauptlaboratoriums  
Treibstoffwerk

In den früheren Versuchen, die im Bericht von Dr. Hügel vom 20.7. 1940 niedergelegt waren, wurde über die grundsätzlichen Beobachtungen bei der Umsetzung von Schwefelsäure mit Amylen bereits berichtet und dabei den Abweichungen, die diese Umsetzung von der des Propylens und Butylens mit Schwefelsäure aufweist, besondere Beachtung geschenkt. In der Zwischenzeit ergaben sich im Zusammenhang mit der Bearbeitung der projektierten Amylalkoholanlage neue Fragestellungen, die eine weitere eingehende Prüfung der Reaktionsverhältnisse bei der Amylen-Schwefelsäureumsetzung erforderlich machte. In folgendem wird über diese weiteren Versuche, die in der Zeit von Januar bis September 1943 in der Forschungsabteilung IV durchgeführt worden sind, zusammenfassend berichtet.

#### Ausgangsmaterial und Arbeitsweise.

Für die Versuche wurde eine zwischen 35 - 38° siedende, durch zweifache Destillation gewonnene Fraktion des Stabilbenzins angewandt. Der Olefingehalt, der nur aus Amylen bestand, war z.T. 38 %, z.T. 48 - 50 %. Die höhere Olefinkonzentration von 48 - 50 % wurde erreicht bei Verarbeitung des aus der Lurgi-Stabilisation stammenden Stabilbenzins nach Umstellung des Synthesebetriebes auf zweistufige Aktivkohleschaltung, während bei Schaltung der Aktivkohle nach der zweiten Synthesestufe ein Olefingehalt von ca. 38 % ermittelt wurde. Als Schwefelsäure wurde chemisch reine Säure eingesetzt, deren  $H_2SO_4$ -Gehalt in den meisten Versuchen 75 und 80 % betrug. Die Umsetzung von Säure und Amylen wurde chargenweise in einem verbleiten Drei-Liter-Autoklaven unter starker Rührung und unter sorgfältiger Einhaltung der vorausgewählten Temperatur durchgeführt. Nach erfolgter Umsetzung blieb das Reaktionsgemisch stets eine halbe Stunde im Autoklaven zwecks guten Absitzens der beiden Schichten. Die Schwefelsäureschicht und die Kohlenwasserstoffschicht wurden nacheinander getrennt vom Boden des Autoklaven abgezogen. Die Trennung der beiden Schichten während des Abziehens gelang stets in sauberer Weise durch Beobachtung ihrer verschiedenen Färbung. Bereits in den früheren Versuchen war die Beobachtung gemacht worden, daß der Ester sich im konzentrierten Zustand durch Lagerung unter Verminderung seines Alkoholgehaltes verändert. Das Maß dieser Veränderung wurde bei den meisten vorliegenden Versuchen dadurch näher ermittelt, daß ein Teil des Esters der sofortigen Aufarbeitung unterworfen wurde, während der Rest

nach 48-stündiger Lagerung bei Zimmertemperatur der gleichen Aufarbeitung zugeführt wurde. Grundsätzlich ergab der Vergleich der Alkoholausbeute einen merklichen Abfall bei 48-stündiger Lagerung. Im einzelnen ist der Unterschied aus der beiliegenden Übersicht über die Versuche zu erkennen. Wenn der Unterschied nicht stets die gleiche Größe aufweist, so sind dafür verschiedene Umstände verantwortlich. So erfolgt bei größerer Säurestärke und höherer Außentemperatur der Abfall schneller. Es ergibt sich aber aus allen Versuchen die unbedingte Forderung, für die maximale Ausbeute eine möglichst kurze Lagerung des Esters bis zur Verdünnung zu beachten. In den nachfolgenden Tabellen und Kurven sind stets die Verhältnisse bei kurzfristiger Lagerung berücksichtigt.

Für die Beurteilung der Umsetzungsvorgänge ist die Aufarbeitung und Untersuchung der esterhaltigen Schicht und der Kohlenwasserstoffschicht erforderlich. Die Aufarbeitung der Esterschicht erfolgte in der Weise, daß der Ester mit Wasser bis zu einer Säurekonzentration von 25 %  $H_2SO_4$  verdünnt wurde und darauf einer Destillation unterworfen wurde, bis alle flüchtigen Bestandteile übergegangen waren. Im Rückstand der Destillation ergab sich durch Titration der Säuregehalt, der mit der eingesetzten Säuremenge identisch war, abgesehen von kleineren Differenzen, die derjenigen Säuremenge entsprach, welche als Diamylsulfat in der Kohlenwasserstoffschicht in Lösung gegangen war. Das Destillat der Esterverseifung wurde durch Kaliumkarbonat ausgesalzen und von dem dabei abgeschiedenen Rohalkohol das Gesamtgewicht, die OH-Zahl und die Jodzahl bestimmt. Aus der OH-Zahl wurde der Gehalt an Reinalkohol in dem ausgesalzenen Produkt ermittelt. Das ausgesalzene Produkt enthält außer Amylalkohol in kleineren Mengen <sup>höhere</sup> Äther, ferner Amylen, das sich bei der Verseifung zurückgebildet hat und Polymerbenzin, das bei längerer Lagerung aus dem Ester abgeschieden worden ist. Durch Feindestillation der vereinigten ausgesalzenen Produkte aus mehreren Esterverseifungen konnten diese verschiedenen Reaktionsprodukte im einzelnen nachgewiesen werden. (Vergl. Siedekurve). Die Kohlenwasserstoffschicht enthält neben kleineren Mengen Diamylsulfat das während der Veresterung gebildete Polymerbenzin. Infolge des Diamylsulfatgehaltes war eine einfache Destillation nur unter starker Zersetzung möglich. Die

zur Trennung von unumgesetztem Amylen und gebildetem Polymerbenzin erforderliche Destillation wurde daher stets nach Reinigung der Kohlenwasserstoffschicht mittels Phenolnatronlauge in bekannter, an anderer Stelle beschriebener Weise durchgeführt. Aus der Jodzahl der bis  $40^{\circ}$  siedenden Fraktion der Kohlenwasserstoffe ergibt sich der Gehalt an unumgesetztem Amylen, während die über  $40^{\circ}$  siedende Fraktion insgesamt aus Polymerbenzin besteht. Die Jodzahl dieser höhersiedenden Fraktion, die im allgemeinen bei 180 - 220 (hauptsächlich 190) liegt, beweist, daß die Hauptmenge des Polymerisates aus Diamylen besteht.

Die in den folgenden Aufstellungen angeführten Bilanzen wurden wie folgt errechnet. Aus dem durch Verseifen des Esters ermittelten Rohalkoholgehalt des Esters und der OH-Zahl des ausgesalzenen Rohalkohols ergibt sich der zu Reinalkohol umgesetzte Anteil a des eingesetzten Amylens nach der Formel:

$$a = \frac{\% \text{ Rohalkohol} \cdot \text{OH-Zahl gefunden} \cdot \text{Estermenge} \cdot 0,8}{636 \cdot \text{angewandte Amylenmenge}}$$

(636 = OH-Zahl des reinen Amylalkohols; angewandte Amylenmenge in den meisten Versuchen = 210 g).

Der Gesamtumsatz b an eingesetztem Olefin ergibt sich aus der Summe der Gewichtszunahme der Schwefelsäureschicht und dem Gewicht der über  $40^{\circ}$  siedenden Fraktion der Kohlensäureschicht im Verhältnis zu den angewandten 210 g Amylen. Der unerwünschterweise anderweitig als zu Amylalkohol umgesetzte Anteil c des eingesetzten Amylens ist  $= b - a$ . Dieser Anteil c umfaßt die bei der Veresterung und Lagerung gebildete Polymerbenzinsmenge, die Ätherbildung und die Rückbildung von Amylen aus Ester.

1.) Einfluß der Säurestärke und der Temperatur

In Bestätigung der früheren Versuche (Vergleiche Bericht Dr. Hügel) wurde ein sehr starker Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf das Absorptionsvermögen in den vorliegenden Versuchen festgestellt. Zur Prüfung kamen Schwefelsäuren von 70 %, 75 % und 80 %  $H_2SO_4$ -Gehalt. Die Versuchsergebnisse sind folgende:

Abhängigkeit von der Temperatur und Säurestärke

Molverhältnis  $2 H_2SO_4 : 1 C_5H_{10}$

1.) 80 %-ige Säure

Bei 70 %-iger Säure bleibt die Aufnahme an Olefin sehr gering. In allen Fällen wurde weniger als 20 % des eingesetzten Olefins verestert, während bereits weitere 15 - 20 % der Polymerisation verfielen. Geeigneter erscheint 75 %-ige Schwefelsäure, die unter den günstigsten Bedingungen 40 - 45 % des eingesetzten Olefins in Alkohol überführt. Die besten Ausbeuten werden jedoch erst mit 80 %-iger Säure gewonnen, bei der bis zu 57 % des Olefineinsatzes verestert, bzw. in Alkohol übergeführt werden. Höhere Schwefelsäurekonzentrationen, deren gute Eignung bei bestimmten Arbeitsbedingungen aus den früheren Versuchen angenommen werden kann, wurden in der vorliegenden Arbeit nicht angewandt, da die Konzentrierung von Schwefelsäure bis auf diese Säuregrade in unserer Anlage unmöglich ist und auch bei Verwendung von Tauchbrennern noch fraglich erscheint. Im Kurvenblatt 1 sind für bestimmte Versuchsbedingungen, die, wie sich aus dem folgenden ergibt, den optimalen Verhältnissen entsprechen, die Esterausbeute bei Verwendung von 75 %-iger und 80 %-iger Säure dargestellt. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß die günstigste Temperatur während der Absorption mit der Säurestärke sich ändert. Die Wirksamkeit einer Säure ist nur bei gleichzeitiger Ermittlung des Temperatureinflusses auf die Absorption zu beurteilen. Bei 75 %-iger Säure liegt das Temperaturoptimum bei ca. 40° C, bei 80 %-iger Säure arbeitet man am günstigsten bei 20. - 30° C. Bei noch höheren Säurekonzentrationen fällt die zulässige Arbeitstemperatur weiterhin rasch ab, was aus verschiedenen Orientierungsversuchen hervorgeht. Bei dem Überschreiten der Optimaltemperatur ist der eintretende Abfall der Esterausbeute durch die zunehmende Polymerbenzinbildung bedingt. Die Steigerung der Esterausbeute bei 80 %-iger Säure gegenüber der 75 %-igen Säure erklärt sich dadurch, daß Amylenanteile zusätzlich umgesetzt werden, die bei 75 %-iger Säure noch unverändert bleiben. Praktisch ist bei 80 %-iger Säure der Totalumsatz des eingesetzten Amylens erreicht, sodaß eine weitere Steigerung der Säurestärke auch aus diesem Grunde in den vorliegenden Versuchen nicht verfolgt wurde.

Bemerkenswert ist es, daß die bei Anwendung von 80 %-iger Säure durch Verseifung des Esters gewonnenen Rohalkohole eine niedrigere OH-Zahl aufweisen als bei Verwendung von 75 %-iger Säure. Es bilden sich bei der Verwendung der 80 %-igen Säure in stärkerem Umfange Verunreinigungen des Alkohols, die im

einzelnen noch nicht untersucht sind, doch beziehen sich die oben-  
angeführten Alkoholausbeuten auf Reinalkohol, sodaß trotz der  
Zunahme der Nebenreaktion die Verwendung von 80 %-iger Säure  
als die günstigste erscheint.

2.) Einfluß des Schwefelsäure-Olefinverhältnisses.

Die dieses Verhältnis betreffenden Versuche sind im folgenden  
zusammengestellt:

Schwefelsäure : Olefin-Verhältnis

1.) 75 %  $H_2SO_4$ , Temperatur  $40^\circ$ , 38 % Olefin, 1 Std. Rührdauer

Die erreichbare Konzentration an Alkohol im Ester verändert  
sich bei Anwendung der optimalen Reaktionstemperatur in Abhän-  
gigkeit vom Molverhältnis von Olefin zu Schwefelsäure in  
folgender Weise:

75 %-ige Säure  $40^\circ$  Absorptionstemperatur

1 Mol Olefin	: 1 Mol Säure	17 % Alkohol im Ester
1 Mol "	: 2 Mol "	14 % " " "
1 Mol "	: 3 Mol "	11 % " " "

80 %-ige Säure 20° Absorptionstemperatur

1 Mol Olefin : 1 Mol Säure	29 % Alkohol im Ester
1 Mol " : 2 Mol "	22 % " " "
1 Mol " : 3 Mol "	15 % " " "

Im umgekehrten Sinne steigt der Umsatz von Amylen zu Amylalkohol von 26 % (Molverhältnis 1 : 1) auf 45 % (Molverhältnis 1 : 3) und bei 80 %-iger Säure von 43 % (Molverhältnis 1 : 1) auf ca. 60 % (Molverhältnis 1 : 3). Diese Einflüsse der Molverhältnisse sind aus Kurvenblatt 2 näher ersichtlich. Man erkennt darin, daß die Steigerung des Molverhältnisses von 1 Olefin : 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1 Olefin : 3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur noch eine unwesentliche Steigerung des Olefinumsatzes hervorruft. Bei 80 %-iger Säure, die nur noch wenig Wasser über den Wassergehalt des Monohydrates H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (= 84,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) enthält, ist beim Molverhältnis 1 : 2 diese über die Monohydratstufe hinaus verfügbare Wassermenge zum größten Teil bei der Olefinaufnahme für die Alkoholbildung verbraucht. Da aber bei einer Steigerung auf das Molverhältnis 1 : 3 keine bessere Aufnahme erzielt wird, ist die verfügbare Wassermenge ohne Bedeutung für den Absorptionsgrad. Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß die optimalen Verhältnisse, bei denen ein relativ günstiger Umsatz mit nicht zu hohem Schwefelsäureeinsatz erreicht wird, unabhängig von der Säurekonzentration bei einem Einsatzverhältnis von 2 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1 Mol Amylen zu suchen ist.



3.) Abhängigkeit von der Olefinkonzentration

Über den Einfluß der Amylenkonzentration im angewandten Amylen-Pentengemisch geben folgende Versuche Auskunft:

Abhängigkeit von der Clofinkonzentration

1.) 75 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Molverhältnis 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, Temp. 40°

Vers. Nr.	% C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Esterzunahme nach 1/2 Std.	43 Std.	% Reinalkohol nach Oz-Zahl d. Rohalkohols nach 1/2 Std.	48 Std.	% des Olefineinsatzes verestert nach 1/2 Std.	46 Std.	% des Olefineinsatzes insgesamt.	1/2 Std.	48 Std.
1	784	38	107,8	14,6	14,1	85,0	87,2	42,1	41,7	
10	785	38	105	14,0	13,6	91,2	85,8	43,3	39,6	
11	785	39	98	13,4	13,0	89,3	83,0	40,3	36,3	
14	784	39	100	13,8	13,4	84,5	77,6	39,3	35,0	70,2
12	784	48	106	14,6	14,6	86,2	80,8	42,7	40,0	67,6
15	784	48,5	117	16,6	16,3	85,0	81,1	48,5	45,4	74,5
30	787	50	116	15,8	14,15	88,7	85,0			78,0

2.) 80 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Molverhältnis 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, Temp. 30°

20	735	58	139	20,3	18,6	86,2	77,0	58,2	47,7	108,3
23	735	48	153	21,8	21,2	80,2	77,8	59,2	55,8	91,7

Bei den Versuchen, in denen die Amylenkonzentration in der angewandten Pentanfraktion zwischen 38 bis 50 % wechselte, ist ein merklicher Einfluß der Olefinkonzentration auf die Alkoholausbeute festzustellen, und zwar tritt bei höherer Anfangskonzentration des Olefins bei sonst übereinstimmenden Reaktionsbedingungen ein etwas höherer Umsatz des Alkohols auf Kosten der Polymerbenzinzubildung ein.

75 %-ige Säure Molverhältnis 1 : 2, Absorptionstemperatur 40°

% Olefin	% Alkohol im Ester	% Verunreinigungen im Alkohol
38	14,0	11
50	15,8	11,3

Abgesehen von der besseren Raumzeitausbeute ist also die Verwendung von konzentrierter Amylenfraktion von Vorteil, sodaß in erster Linie die Amylenfraktion aus dem Stabilbenzin der Lurgi-Anlage zum Einsatz kommen wird.

4.) Einfluß der Absorptionsdauer

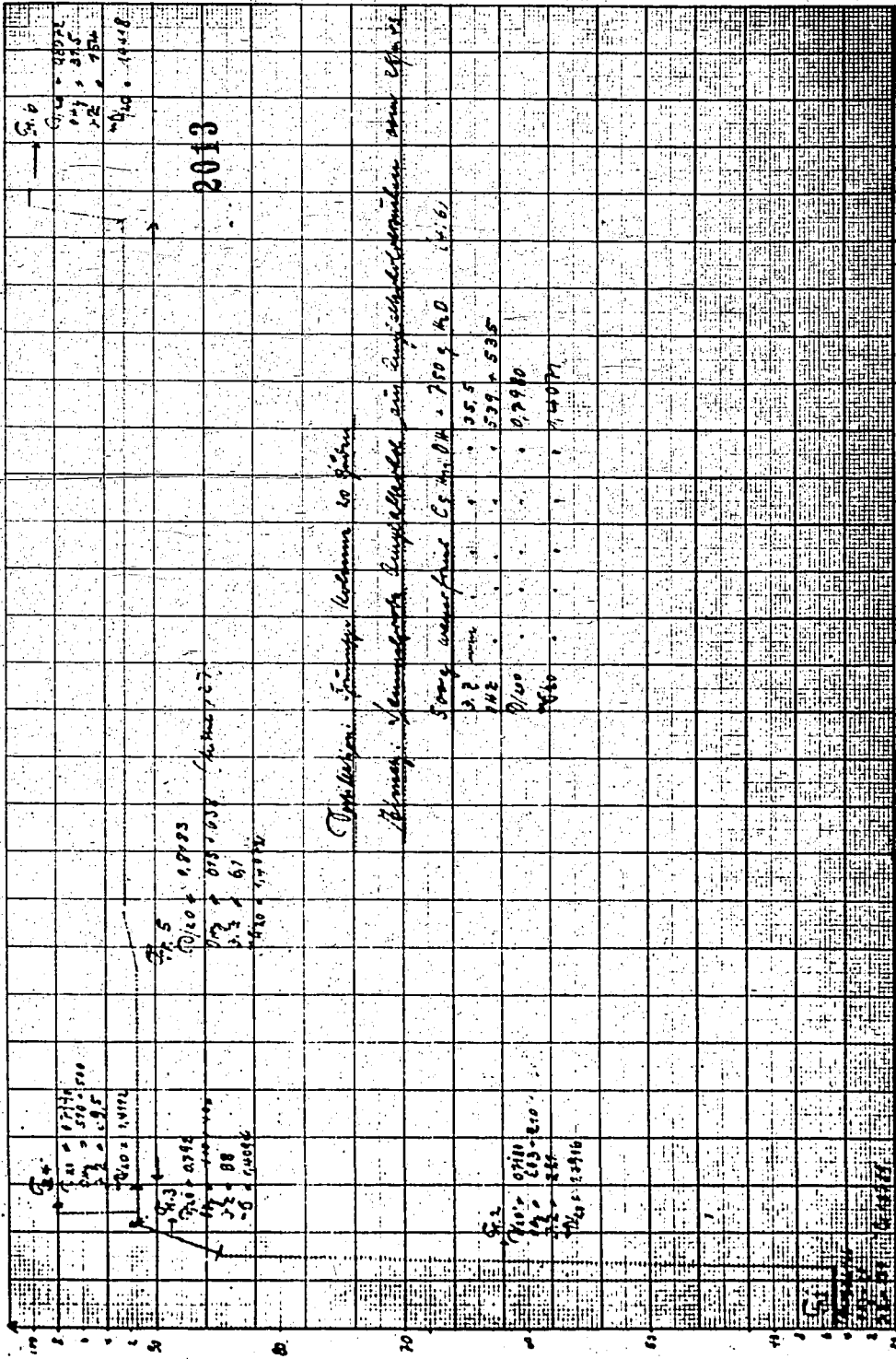
Unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen bei Verwendung unseres Bleiautoklaven, die nach früheren mit Gasol ausgeführten Versuchen mit den Mischungsverhältnissen in den E.A.N.-Autoklaven des Betriebes weitgehend übereinstimmen, genügt für den Amylenumsatz bei 75 %-iger Säure eine Rührzeit von 1 Stunde wie aus den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen hervorgeht.

Abhängigkeit von der Rührzeit									
75 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Molverhältnis 2 : 1, Temperatur 40° C									
Vers. Nr.	g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> angewandt	Rührzeit (75 %) Std.	Esterzunahme % nach 1/2 Std.	Esterverseifung % im Ester nach 48 Std.	% Reinalkohol nach OH-Zahl d. Rohalkohols nach 48 Std.	% des Olefineinsatzes verestert nach 1/2 Std.	% des Olefineinsatzes verestert nach 48 Std.	% des Olefineinsatzes verestert nach 48 Std.	% Polybi.-Bild. vom einges. Olefin nach 48 Std.
1	784	1	107,8	14,6	14,1	85,0	87,2	42,1	41,7
10	785	1	105	14,0	13,6	91,2	85,8	43,3	39,6
11	785	1	98	13,4	13,0	89,3	83,0	40,3	36,3
14	784	1	100	13,8	13,4	84,5	77,6	39,3	55,0
16	785	3	100	13,6	13,8	84,4		38,7	70,2
18	784	1/2	75	10,5	10,5	86,2	80,8	29,6	27,8
80 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Molverhältnis 2 : 1, Temperatur 20° C									
39	735	1/2	134	19,4		77,8			
24	735	1	162	22,6		83,1		50	
36	735	2	145	21,8		81		64,2	91,4
								60	27,2
									41,7
									43,5

Während nach 1/2 Stunde Rührdauer die Alkoholausbeute erst ca. 30 % erreicht, steigt der Umsatz nach 1-stündiger Rührdauer auf 40 % an. Bei einer Steigerung über 1 Stunde tritt bei 75 %-iger Säure keine wesentliche Erhöhung der Alkoholausbeute auf, dagegen wächst der Umsatz von nicht verestertem Olefin zu Polymerbenzin an. Auch bei Verwendung von 80 %-iger Schwefelsäure ist erst bei einer Rührzeit von einer Stunde die Absorption beendet. Bei längerer Einwirkungsdauer der Schwefelsäure scheint in allen Fällen eine Verringerung des Estergehaltes infolge fortschreitender Polymerbenzinbildung einzutreten.

Mit den vorstehend beschriebenen Versuchen sind die grundsätzlichen Einflüsse von Säurestärke, Temperatur, Mengenverhältnis,

Olefinkonzentration und Einwirkungsdauer der Schwefelsäure klar-  
gestellt. Bei genauerem Vergleich der verschiedenen mitgeteil-  
ten Versuche ergeben sich im Gesamtumsatz und in der Ausbeute  
an Alkohol Unterschiede, die dadurch bedingt sind, daß die für  
die Versuche eingesetzte Amylenfraktion nicht aus dem gleichen  
Vorrat stammte. Es ist anzunehmen, daß geringe Schwankungen in  
den Eigenschaften der Amylenfraktion, wie Verhältnis von Normal-  
zu Isoamylen, auftreten, auch wenn keine äußerlich erkennbaren  
Unterschiede in der Fahrweise der Kohlenoxydhydrierung vorliegen.  
Für eine gegebene Amylenfraktion sind daher zur Mittlung der Um-  
satzverhältnisse stets neue Versuche anzusetzen, falls höchste  
Sicherheit der Aussage erforderlich ist. Trotzdem sind die grund-  
sätzlichen Verhältnisse für Amylen mit den vorliegenden Ver-  
suchen klargestellt.



10  
 20  
 30  
 40  
 50  
 60  
 70  
 80  
 90  
 10  
 11  
 12  
 13  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33  
 34  
 35  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65  
 66  
 67  
 68  
 69  
 70  
 71  
 72  
 73  
 74  
 75  
 76  
 77  
 78  
 79  
 80  
 81  
 82  
 83  
 84  
 85  
 86  
 87  
 88  
 89  
 90  
 91  
 92  
 93  
 94  
 95  
 96  
 97  
 98  
 99  
 100

00 in. ...

Typischer ...  
 ...  
 ...

100 mm ...

2014

Abhängigkeit der Esterausbeute

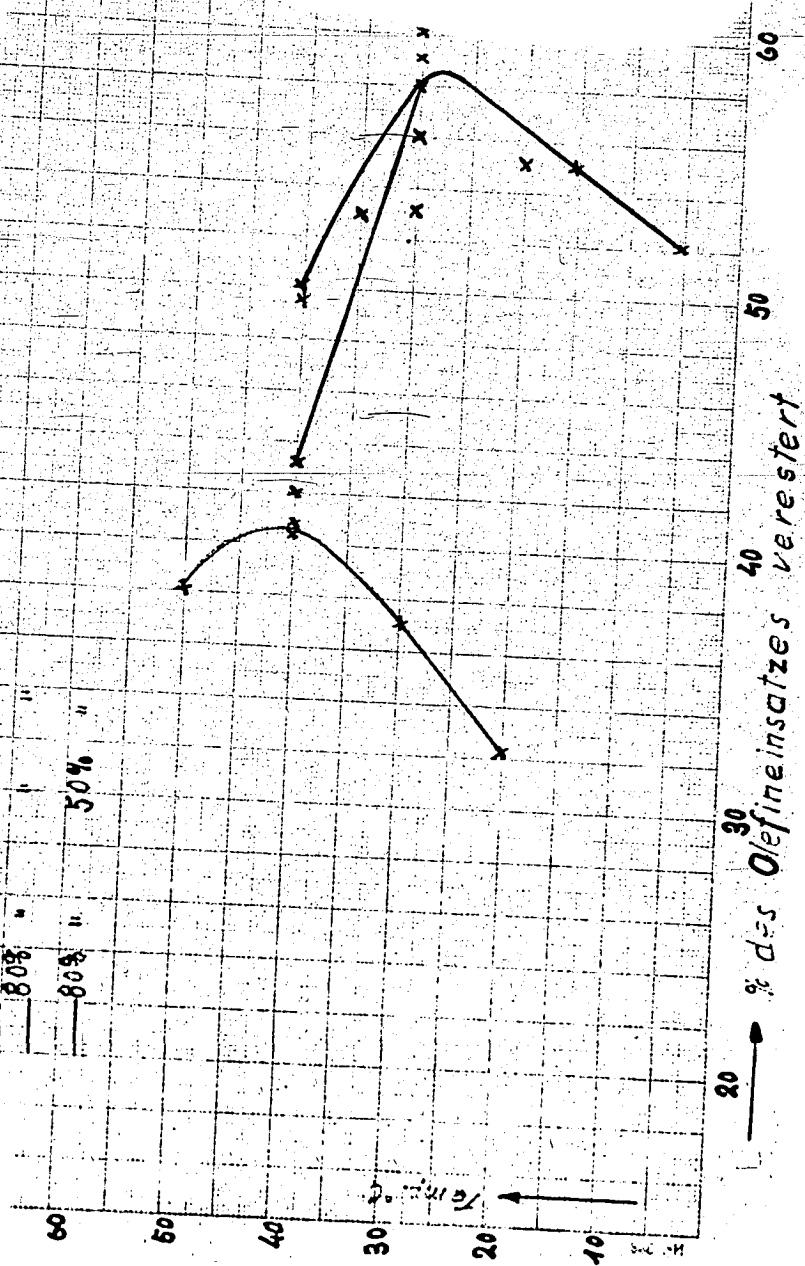
von Säurestärke u. Temperatur

Mol-Verhältnis  $2H_2SO_4 : 1C_5H_{10}$

75%  $H_2SO_4$  38%  $C_5H_{10}$

80% "

80% " 50% "



Abhängigkeit der Isierausbeute vom Verhältnis  $H_2SO_4 : CsH_{10}$

2015

25%  $H_2SO_4$ , 40°C, 38%  $C_5H_{10}$

80%  $H_2SO_4$ , 20°C, 50%  $C_5H_{10}$

(verschiedene Chargen  
Pentanfraktion)

Mol  $H_2SO_4 : 1$  Mol  $C_5H_{10}$

