

2030

C. C a m p e n

"Über die Herstellung höherer Alkohole aus Olefinen"

Forschungslabor II des
Hauptlaboratoriums Treibstoffwerk

I. Einleitung.	1
Problemstellung, ältere Arbeiten, neueste Literatur.	
II. Umsetzung von reinem Nonen mit Schwefelsäure.	2
Darstellung des Nonen, Versuchsanordnung, Berechnung der Ausbeute, Zahlenwerte der Versuche, Untersuchung des Restbenzins, Polymerisate, Eigenschaften der Natriumsulfonate.	
III. Umsetzung von C ₉ -Fraktionen mit Schwefelsäure, die ausser Olefin auch Paraffin enthalten.	5
a) Ausbeute als Funktion der Temperatur.	6
b) Ausbeute als Funktion des Molverh. Olefin:H ₂ SO ₄ .	7
c) Ausbeute als Funktion der Säurekonzentration.	7
d) Ausbeute als Funktion der Olefinkonzentration.	8
Reines Olefin, normales Synthesebenzin, Extrakte aus Edeleanu-Verfahren, Eisenbenzine, Polymerbenzine.	
e) Bilanzversuche.	9
f) Versuche zur Vermeidung der Polymerisation	10
g) Darstellung von Alkohol aus den Sulfonaten.	11
h) Zusammenfassung und Ziele für weitere Arbeiten.	12
IV. Herstellung von Alkoholen unter Wiedergewinnung der Schwefelsäure.	13
a) Die Darstellung des Esters.	13
Phasentrennung in konzentrierter Lösung, Trennung von Schwefelsäure und Ester, Phasentrennung in verdünnter Lösung.	
b) Die Verseifung der verdünnten Ester zum Alkohol.	16
1) Alkalische Verseifung	16
2) Säure Verseifung am Rückflusskühler.	16
Kontinuierliche Verseifung in Kaskaden.	
3) Saure Verseifung mit direktem Wasserdampf	18
c) Die Destillation des Rohalkohols.	19
V. Bilanzversuche zur Herstellung bestimmter Alkohole.	20
a) Octylalkohol.	20
b) Nonylalkohol	22
c) Gemisch von Octyl-, Nonyl-, Decylalkohol	22
VI. Aufarbeitung der Restbenzine	23
a) Restbenzin von der Veresterung	23
b) Restbenzin von der Rohalkoholdestillation	24
c) Restbenzin von der Wasserdampfverseifung	24
VII. Wärmetönung der Veresterung.	24
VIII. Schlussbemerkungen.	26

Verzeichnis der Tabellen.

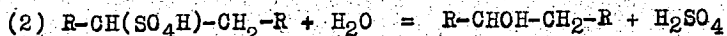
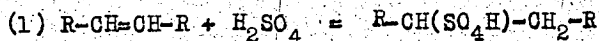
2032

	Seite
1. Reines Nonen und Schwefelsäure	4
2. C ₉ -Fraktion als Funktion der Temperatur.	6
3. C ₉ -Fraktion als Funktion des Molverhältnis	7
4. C ₉ -Fraktion als Funktion der Säurekonzentration	7
5. C ₉ -Fraktion als Funktion der Olefinkonzentration.	8
6. Formaldehyd als Katalysator	11
7. Kaskadenvorseifung	18
8. Herstellung von Octylalkohol	21

3

I. Einleitung.

Aliphatische Olefine der Reihe C_nH_{2n} lassen sich mit Schwefelsäure zu Alkylschwefelsäureestern umsetzen. Diese Ester hydrolysieren in saurer Lösung zu Alkohol und Schwefelsäure.



Man erhält nach diesen beiden Reaktionsgleichungen sekundäre Alkohole. Da in den Synthesebenzinen der Fischer-Tropsch-Synthese die gesamten Homologen der Reihe C_nH_{2n} vom Propylen ab enthalten sind, müsste es möglich sein, die gesamte Reihe der aliphatischen sekundären Alkohole zu synthetisieren. Mit der Bearbeitung dieses Problems wurde schon früh begonnen. Es gelang, das Propylen und das Butylen des Gasols grosstechnisch zu den entsprechenden Alkoholen umzusetzen. Bald nach Errichtung der Anlage wurde im Laboratorium die Methode zur Herstellung der sek. Amylalkohole entwickelt. Die grosstechnische Verwirklichung dieser Arbeiten wird nur noch durch kriegsbedingte Schwierigkeiten verhindert. Für die Herstellung der Hexyl- und Heptylalkohole liegen ebenfalls Forschungsarbeiten vor. Die Ausbeuten lassen allerdings bereits sehr zu wünschen übrig. Die Umsetzung des Octäns und der höheren Homologen verlief so schlecht, dass man sich entschloss, für die Herstellung dieser höheren Alkohole andere Wege einzuschlagen. Man arbeitete mit Gemischen von Essigsäure und Schwefelsäure, wobei die Acetate der entsprechenden Alkohole erhalten wurden. Die Acetate liessen sich leicht zu den Alkoholen verseifen. Für alle Einzelheiten wird auf den abschließenden Versuchsbericht vom Oktober 1941 verwiesen: Grimme, Hügel "Darstellung von Octylacetat und von Essigestern der sekundären Alkohole mit mehr als acht Kohlenstoffatomen".

Im August 1942 erschien eine Arbeit von P. Baumgarten¹⁾ "Über die Anlagerung von Schwefelsäure an höhermolekulare Olefine". Baumgarten setzte Dodecen mit 100 %-iger Schwefelsäure bei maximal 0° mit 78-88 %-iger Ausbeute zu Ester um, den er als Na-Salz isolierte. Diese extremen Bedingungen waren bei unseren Versuchen bisher nicht angewandt worden. Wenn es aber Baumgarten gelang, die Ester mit solchen hohen Ausbeuten herzustellen, so müssten sich daraus auch die Alkohole mit ähnlich guten Ausbeuten erhalten lassen. Wir entschlossen uns daher im Mai 1943, die entsprechenden Versuche wieder aufzunehmen, über deren Ergebnis auf den folgenden Seiten berichtet wird.

II. Umsetzung von reinem Nonen mit Schwefelsäure.

Die Beschaffung von reinem Dodecen zur Nachprüfung der Baumgartenschen Versuche stieß auf Schwierigkeiten, so dass wir dafür das leichter zu beschaffende Nonen wählten. Aus dem Leichtbenzin wurde an einer 2 m hohen mit Raschigringen gefüllten Kolonne eine möglichst enggeschnittene C₉-Fraktion herausdestilliert. Zur Gewinnung von reinem Nonen wurde die Abtrennung mit Mercuriacetat angewandt²⁾. Die Molekulargewichtsbestimmung mittels Gefrierpunktmethode nach Beckmann ergab 124, die Jodzahl nach Kaufmann 200,0 (theoretische Werte: MG = 126,2, JZ = 200,0). Es war also reines Nonen gewonnen worden. Über die Stellung der Doppelbindung kann nichts ausgesagt werden; es handelt sich vermutlich um ein Gemisch der Stellungsisomeren.

Es wurde ⁱⁿgenauer Anlehnung an die Angaben von Baumgarten gearbeitet, der sich selbst auf Angaben des D.R.P. 650 758 (Böhme Fe-ttchemie G.m.b.H.) bezieht.

1) Ber. 75. S. 977. (1942)

2) Coenen, Diss. Aachen 1941; Wöllner, Diss. Münster 1943

Zu 25,2 g Nonen (0,2 Mole) lässt man möglichst rasch 37,8 g 95,5 %-ige Schwefelsäure (0,37 Mole) laufen. Für eine gute Rührung ist Sorge zu tragen. Da die Dichteunterschiede zwischen Benzin und Säure beträchtlich sind. Die Temperatur des Gemisches soll möglichst unter -5° gehalten werden und darf keinesfalls 0° überschreiten. Zur Kühlung eignet sich am besten ein Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure. Nachdem alle Schwefelsäure zugegeben ist, was in etwa 10 Minuten geschehen sein soll, rührt man noch einige Minuten weiter. Anschliessend wird das Gemisch unter weiterem Rühren mit 200 g Eis versetzt und sofort mit einer etwa 8 n Natronlauge deutlich alkalisch gemacht. Die Lösung wird mit aufgesetztem Rückflusskühler zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, um die geringen Mengen des mitgebildeten Dialkylsulfats zu verseifen. Nach dem Erkalten äthert man aus und dampft die wässrige Lösung ein, bis deutlich Natriumsulfat ausfällt. Die noch heisse Lösung versetzt man mit der dreifachen Menge Äthanol, worauf das gesamte gebildete Natriumsulfat ausgeschieden wird. Das Sulfat wird abfiltriert und gut mit Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten alkoholischen Filtrate werden unter Zusatz einiger Tropfen 10 %-iger Natronlauge zur Trockene eingedampft. Der feste Rückstand der Sulfonate wird über Phosphorpentoxyd völlig getrocknet. (Anstelle des Äthanol lässt sich auch Isopropanol verwenden; man braucht davon etwas grössere Mengen).

Aus dem Ätherauszug wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand enthält das nicht umgesetzte Nonen und Polymerisate des Nonens, die sich bei der Umsetzung gebildet haben. (Erklärung siehe weiter unten).

Der Umsatz des Nonen zum Sulfonat lässt sich auf dreierlei Weise ermitteln:

1. aus dem gewogenen Natriumsulfat

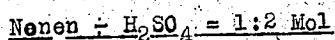
100 g Nonen ergeben theoretisch 195 g Natriumsulfonat,

2. aus der Menge des Restbenzins

g eingesetztes Nonen - g Restbenzin = g umgesetztes Nonen,

3. aus dem gebildeten Natriumsulfat

Von der gewogenen Menge muss zunächst die dem Säureüberschuss äquivalente Menge abgezogen werden. Der Rest gibt die Menge unverbrauchter Säure an und damit den Umsatz.

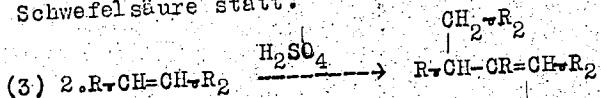


Vers. Nr.	t°	% Ausbeute berechnet aus			Ø Ausbeute %	Bemerkungen.
		Sulfonat	Restbi.	Na ₂ SO ₄		
1	0	59,7 ¹⁾	31,4	-	31,4	1) durch Na ₂ SO ₄ verunreinigt
2	-5	56,4	56,0	-	56,2	
3	-5	-	59,5	64,7	62,1	
4	-15	60,2	75,3 ²⁾	64,7	62,4	2) unwahrscheinlich
5	-25	55,2	61,8	62,7	59,9	
6	-40	60,4	63,0	64,7	62,7	

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse verschiedener Versuche aufgezeichnet. Die auf verschiedene Art berechneten Ausbeuten stimmen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, gut überein. In Spalte 6 ist der Durchschnittswert angegeben. Bei Temperaturen zwischen -10 und -15° erhält man gute Ausbeuten. Eine weitere Temperaturniedrigung bringt keinen wesentlichen Vorteil mehr. Die Reaktionstemperatur muss tiefer gewählt werden, als von Baumgarten für das Dodecyl angegeben wurde. Auch unsere besten Werte erreichen nicht die beschriebene Höhe von etwa 80%. Dies liegt einmal daran, dass anstelle von Dodecyl Nonen umgesetzt wurde. Ein weiterer Grund für die schlechteren Ausbeuten ist aber auch darin zu suchen, dass es uns bei diesen ersten Versuchen nicht gelang, eine kurze Erwärmung des Systems auf höhere Tempe-

raturen zu vermeiden. Die Versuchstechnik war uns bei diesen Versuchen noch nicht ganz geläufig.

Die bei den Versuchen erhaltenen Restbenzine wurden genauer untersucht. Die Destillation ergab, dass überhaupt kein Nonen mehr vorhanden war, denn bis 150° liess sich nichts destillieren. Es handelte sich um höhermolekulare Benzine. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 248, was auf ein Benzin mit 18 C-Atomen im Molekül deutete. Die Bestimmung der Jodzahl ergab 105,8. Für ein Octadecen müsste diese 100,1 betragen. Es handelte sich demnach um reines Octadecen, was nach früheren Erfahrungen nicht überraschend ist. Neben der Veresterungsreaktion (1) findet noch eine Polymerisation der Olefine unter dem Einfluss der Schwefelsäure statt.



Die Polymerisation kann auch zu trimeren Polymerisaten weiterführen. Bei unseren Versuchen erhielten wir in der Hauptsache das Dimere des Nonen.

Die Na-Salze der Sulfonate höherer Alkohole stellen gute Waschmittel dar (Fewa!). Schon unsere Sulfonate mit nur 9 C-Atomen im Molekül ergaben in warmem Wasser einen guten Schaum. Die Reinigungswirkung war mindestens ebenso gut wie die der normalen Rif-Seifen.

III. Umsetzung von C_9 -Fraktionen mit Schwefelsäure, die ausser Olefin auch Paraffin enthalten.

Da die Beschaffung von reinem Nonen zur Durchführung weiterer Versuche zu umständlich war, gingen wir dazu über, die Reaktion an dem im Synthesebenzin enthaltenen C_9 -Fraktionen, in denen das Nonen erheblich mit dem nicht reagierenden Nonan verdünnt ist, zu studieren. Wir konnten dies um so eher tun, als ja auch für eine technische

Durchführung der Reaktion nur diese paraffinhaltigen Fraktionen zur Verfügung stehen. Eine Abtrennung der Olefine von den Paraffinen ist bisher technisch noch nicht durchführbar. Die erforderlichen C₉-Fraktionen wurden durch Destillation an einer Raschigring-Kolonne erhalten. Die Jodzahl betrug 50,6, was einem Noengehalt von 25,3 % entspricht. Für die folgenden Versuche wurden immer 100 g dieser Fraktion eingesetzt. Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei den Versuchen mit reinem Nonen beschrieben.

a) Ausbeute als Funktion der Temperatur.

95,5 %-ige H ₂ SO ₄ 1:2 Mole		
Vers.Nr.	t°	Ausbeute %
12	+10	12,8
9	0	37,6
11	-10	50,8
7	-18	52,0

Tab. 2

Bei einer Temperatur über 0° ist die Ausbeute an Sulfonat nur gering. Die Untersuchung des Restbenzins ergab, dass praktisch kein Nonen mehr vorhanden war. Unter dem Einfluss der starken Säure hat sich der grösste Anteil des Olefins polymerisiert, nur zu einem geringen Teil fand eine Veresterung statt. Mit fallender Temperatur erhöhen sich die Ausbeuten an Sulfonat. Auch hier sieht man wieder deutlich, dass tiefere Temperaturen als -10° keine besondere Steigerung mehr erbringen. Das Nonen war bei allen Versuchen praktisch umgesetzt, allerdings zum grossen Teil zu unerwünschten Polymerisaten.

b) Ausbeute als Funktion des Molverhältniss Olefin : H_2SO_4 95,5 %-ige H_2SO_4

Vers.Nr.	t°	Molverh.	Ausbeute %
13	-10	1 : 1	22,0
11	-10	1 : 2	50,8
14	-10	1 : 3	42,3

Tab. 3

Bei dem theoretisch erforderlichen Molverhältnis von 1:1 wurde die Ausbeute schlecht. Das Restbenzin enthielt noch nicht umgesetztes Nonen. Die Schwefelsäuremenge reichte also nicht aus. Beim Versuch 14 enthielt das Restbenzin kein Nonen mehr, sondern neben dem Paraffin nur Polymerbenzin. Der grosse Säureüberschuss fördert aber erheblich die Polymerisation. Am günstigsten ist ein Verhältnis von 1:2 Molen; eine Feststellung, die auch bereits Baumgarten machte und auch schon früher bei unseren Arbeiten über Amylalkohol gemacht wurde.

c) Ausbeute als Funktion der Säurekonzentration.

1 : 2 Mol

Vers.Nr.	H_2SO_4	t°	Ausbeute %
44	90 %	-10	47,1
43	95,5 %	-10	55,4
23	100,0 %	-4	56,2
35	5 % Oleum	-10	47,2
34	10 % Oleum	-2	43,0
33	20 % Oleum	-10	69,0

Tab. 4

Wir hatten es bisher bewusst vermieden, für die Versuche die von Baumgarten geforderte 100 %-ige Schwefelsäure zu benutzen, da bei einem praktischen Betrieb die Verwendung dieser Säure kaum möglich

ist. Unsere Versuche wurden daher mit der leichter zu beschaffenden normalen konzentrierten Säure von 95-96 % H_2SO_4 durchgeführt. Die Tabelle 4 zeigt, dass die 100 %-ige Säure eine geringe Steigerung der Ausbeute erbringt. Das Arbeiten unterhalb -4° ist nicht mehr möglich, da bei tieferen Temperaturen die Säure auskristallisiert. Dünnere Säuren bedingen einen Rückgang der Ausbeute. In den Restbenzinen fand sich unumgesetztes Monen. Bei der Verwendung von Oleum stösst man auf merkwürdige Temperaturverhältnisse. Bei einem 10 %-igen Oleum kann man die Temperatur nicht unter -2° senken, da sonst das ganze System zu einer Gallerte erstarrt. Nur das hochprozentige Oleum bringt eine wesentliche Steigerung der Ausbeute.

d) Ausbeute als Funktion der Olefinkonzentration.

95,5 %-ige H_2SO_4 1 : 2 Mol

Vers. Nr.	% Olefin	t°	Ausbeute %	Bemerkungen.
21, 22	25,3	-10	∅ 50,0	normales Synthesebenzin
38, 39	42,3	-10	∅ 63,2	durch SO_2 -Extraktion gewonnen
25	55,0	-10	60,0	an Eisenkontakten gewonnen
4	100,0	-15	62,4	mit Mercuriacetat abgetrennt

Tab. 5

Die Olefinkonzentration der C_9 -Fraktion ist mit etwa 25 % gegeben und lässt sich durch Umstellungen bei der Synthese nur in geringen Grenzen variieren. Im Hinblick auf unsere Versuche zur Anreicherung der Olefine mittels flüssigem SO_2 wurde auch eine solch angereicherte Fraktion untersucht. Die Tabelle 5 zeigt, dass mit steigender Olefin-

konzentration auch die Ausbeute besser wird. Die Steigerung der Ausbeute bis zum reinen Olefin ist allerdings nur gering. Beim Versuch 25 wurde ein Benzin eingesetzt, das durch eine Synthese an Eisenkontakten gewonnen wurde. Diese Benzine sind sehr olefinreich, enthalten aber verzweigte Moleküle, die im allgemeinen der Veresterung weniger zugänglich sind. Diese Erscheinung wird ganz deutlich, wenn man C₈-Olefine einsetzt, wie sie durch Polymerisation von Butylen gewonnen werden. Derartige Benzine fallen als Nebenprodukte unserer Eтанолherstellung an. Die Veresterung mit Schwefelsäure unter den obigen Bedingungen ergibt nur Ausbeuten von etwa 20 %.

e) Bilanzversuche.

Die beiden folgenden Versuche sollen zeigen, dass die auf verschiedenen Wegen gezogenen Bilanzen gut übereinstimmen. Nur die aus dem Natriumsulfat errechnete Ausbeute fällt zu hoch aus. Vermutlich liegt das daran, dass sich das Sulfat nur schwer völlig wasserfrei erhalten lässt, wodurch zu hohe Werte vorgetauscht werden.

Versuche Nr. 21 und 22.

Versuchstemperatur:	-10°
Einlaufzeit der Säure:	17 Min.
Gesamt-Rühdauer:	45 Min.
C ₉ -Fraktion mit 25,3 % Nonen	100,0 g
Nonen	25,3 g
Nonan	74,7 g
Schwefelsäure 95,5 %-ig	37,8 g
100,0 %-ig	36,1 g
Molverhältnis Olefin : Säure	1 : 2
Eis zur Verdünnung	200 g

	<u>Versuch Nr. 21</u>	<u>22</u>
NaOH zur Neutralisation	25,9 g	25,8 g
für 36,1 g H ₂ SO ₄ theoretisch	29,4 g	29,4 g
Minderverbrauch durch Veresterung	3,5 g	3,6 g
das entspricht an C ₉ H ₁₉ SO ₄ Na	21,9 g	21,8 g
theoretische Ausbeute aus 25,3 g Nonen	49,4 g	49,4 g
Umsatz	44,3 %	44,2 %

Restbenzin abzüglich Nonan	13,2 g	13,3 g
Umgesetztes Nonen zu Sulfonat	12,1 g	12,0 g
Umsatz	47,7 %	47,4 %
	=====	=====

Restbenzin, JZ	15,8	17,1
Nonanfreies Restbenzin, JZ berechnet	105,0	113,0

Nonen ist nicht mehr vorhanden. Es handelt sich demnach um fast reines Octadecen, also zweifache Polymerisation.

Natriumsulfonat gewogen	22,4 g	22,0 g
theoretische Ausbeute aus 25,3 g Nonen	49,4 g	49,4 g
Umsatz	45,3 %	44,5 %
	=====	=====

Na ₂ SO ₄ gewogen	37,2 g	37,0 g
Na ₂ SO ₄ für 16,5 g überschüssige H ₂ SO ₄ durch mangelnde Veresterung entstanden	23,9 g	23,9 g
das entspricht an H ₂ SO ₄	13,3 g	13,1 g
H ₂ SO ₄ werden theoretisch verbraucht	9,2 g	9,0 g
H ₂ SO ₄ wurden praktisch verbraucht	19,6 g	19,6 g
Umsatz	10,4 g	10,6 g
	53,0 %	54,0 %
	=====	=====

f) Versuche zur Vermeidung der Polymerisation.

Alle bisherigen Versuche haben ergeben, dass es nicht möglich ist, die Polymerisation zu vermeiden. Die Anteile der erhaltenen Polymerisate sind erheblich. Besonders unangenehm ist, dass es z.Zt. für die Polymerbenzine noch keinen Verwendungszweck gibt. Man muss diese Benzine vorerst den normalen Syntheseprodukten wieder zusetzen.

Im D.R.P. 722 466 beschreibt Baumgarten (Böhme Fettchemie), dass der Zusatz geringer Mengen Formaldehyd die unerwünschte Polymerisation unterbindet. Als Beispiele führt er Olefine mit 12 bis 18 C-Atomen im Molekül an.

Wir versuchten die gleiche Arbeitsweise auch bei der Umsetzung von Nonen mit Schwefelsäure. Zunächst setzten wir eine 38 %-ige Formalinlösung zu. Durch diesen Zusatz wurde die Schwefelsäure bei Versuch Nr. 36 auf 88 %-ige verdünnt, bei dem Versuch 37 auf eine 92 %-ige Säure. Die Ausbeute an Sulfonat war in beiden Fällen verschwindend klein: 2 - 3 g gegenüber 49,3 g theoretisch.

Um eine Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser zu vermeiden, wurde bei den folgenden Versuchen (siehe Tabelle 6) Paraformaldehyd verwendet, den Baumgarten ebenfalls als geeignet angibt. Die Alkoholausbeuten unterscheiden sich in keiner Weise von den bisher gefundenen, so dass wir weitere Versuche als zwecklos aufgaben.

Zur Bestimmung des Olefingehaltes von Benzinen wird neben der Jodzähl-Bestimmung auch die Phosphorschwefelsäure-Zahl durchgeführt. Dabei sollen durch die Anwesenheit der Phosphorsäure die Olefine ohne Polymerisation in Lösung gehen. Die Erfahrung hat bisher gezeigt, daß die so ermittelten Olefinwerte mit den Werten durch JZ-Bestimmung übereinstimmen. Bei der Herstellung von Alkohol mittels Phosphorschwefelsäure konnten wir indes auch nur auf eine etwa 60 %-ige Ausbeute kommen. Das restliche Olefin war ebenfalls polymerisiert.

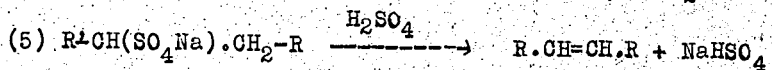
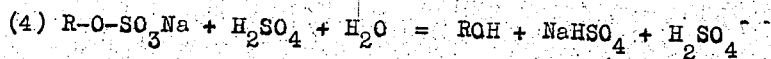
Molverhältnis 2 : 1 Katalysator 2 g (CH₂O)_x

Vers.Nr.	% H ₂ SO ₄	t°	% ROH	% Polymer.
56	100,0	- 2	56,2	43,8
57	95,5	- 3	51,3	47,7
58	95,5	-10	58,8	41,2
59	90,0	- 5	42,6	57,4
60	90,0	-10	47,4	52,6

Tab. 6

g) Darstellung von Alkohol aus den Sulfonaten.

Die Sulfonate sind Alkali gegenüber bemerkenswert beständig. Selbst stundenlanges Kochen am Rückflusskühler mit verdünnter Natronlauge verseift die Estersalze nicht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure jedoch bildet sich der Alkohol und Natriumsulfat. Nebenher verläuft noch eine Reaktion, bei der Nonen wieder abgespalten wird.



50 g Natriumsulfonat wurden mit 300 cm³ 6 %-iger Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht. Nach einiger Zeit schied sich der Alkohol als obere Schicht ab. Ausbeute 20,3 g, JZ = 22,7, OHZ = 328,0

das ergibt 86,6 % ROH = 17,2 g

11,4 % Nonen

4,0 % Differenz

Die theoretische Ausbeute sollte 29,3 g betragen. Es wurden also nur 58,7 % der Theorie erhalten. Die restlichen 40 % wurden als Nonen wieder abgespalten.

h) Zusammenfassung und Ziele für weitere Arbeiten.

Die bisherigen Arbeiten haben ergeben, dass die höheren Olefine sich mit Schwefelsäure zu den entsprechenden Estern umsetzen lassen. Die Ausbeuten sind einigermaßen befriedigend. Es kommt nur darauf an, möglichst extreme Bedingungen einzuhalten, das sind sehr hohe Säurekonzentration und tiefe Temperaturen.

Als geeignete Versuchsbedingungen haben sich die folgenden erwiesen: 1 Mol Nonen mit Paraffin auf etwa 25 % verdünnt, 2 Mole Schwefelsäure möglichst rasch bei -10° miteinander reagieren lassen. Die Schwefelsäure soll 95-96 % H₂SO₄ enthalten. Durch Zugabe von Eis und Natronlauge werden die Natriumsulfonate erhalten, die sich in saurer Lösung zum reinen Alkohol verseifen lassen.

Die Ausbeute bei der Veresterung beträgt etwa 60 %, die Ausbeute bei der Verseifung der Sulfonate auch etwa 60 %, so dass die endgültige Ausbeute an Reinalkohol, bezogen auf das eingesetzte Olefin, auf etwa 36 % kommt.

Bei einer technischen Auswertung der beschriebenen Alkoholsynthese ist der Verlust der gesamten Schwefelsäure kaum tragbar. Das gebildete Natriumsulfat hat handelsmässig gar kein Interesse. Es muss also versucht werden, die Neutralisation mit Natronlauge zu umgehen und den Ester sofort zum Alkohol zu verseifen, wie dies bei der Herstellung von Propyl- und Butylalkohol ja auch durchgeführt wird.

IV. Herstellung von Alkoholen unter Wiedergewinnung der Schwefelsäure

a) Die Darstellung des Esters.

Nach dem Verrühren der Olefine mit Schwefelsäure liegen die folgenden Stoffe vor:

1. Paraffin
2. nicht umgesetztes Olefin
3. Polymerbenzin
4. Monoalkylsulfat
5. Dialkylsulfat
6. nicht umgesetzte Schwefelsäure;

freie Alkohole sind nicht vorhanden. Dieses komplizierte Gemisch trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere das Benzingemisch enthält und die untere die Ester zusammen mit der überschüssigen Schwefelsäure. Wie bei allen heterogenen Systemen sind die Schichten zum Teil ineinander löslich. So löst sich ein Teil des Esters, besonders Dialkylsulfat, in der Benzinschicht und beträchtliche Benzinteile sind in der unteren Schicht gelöst. Ohne Rücksicht darauf trennten wir die beiden Schichten voneinander ab. Die untere Schicht enthält den Ester neben der überschüssigen Schwefelsäure. Diese beiden Stoffe voneinander zu trennen, ohne die Schwefelsäure zu verdünnen, würde für die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens

sehr wichtig sein. Das D.R.P. 722 590 (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij) schlägt vor, das Gemisch mit nur wenig Wasser zu verdünnen, worauf sich erneut zwei Schichten bilden sollen, deren untere aus etwa 75 %-iger Schwefelsäure und deren obere aus reinem Ester bestehen soll. Nach dem D.R.P. 731 995 (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij) soll es möglich sein, durch Zentrifugieren einen wesentlichen Anteil der Schwefelsäure abzuscheiden und den Rest durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser gemäß D.R.P. 722 590 völlig säurefrei zu machen. Diese an sich eleganten Verfahren versagten bei unseren Estern völlig. Die Ester zersetzten sich dabei so weitgehend zu Nonen oder Polymerisat, dass die Ausbeuten an Alkohol nur ganz gering wurden. Nach D.R.P. 650 758 (Böhme Fettchemie G.m.b.H.) soll die überschüssige Schwefelsäure mittels einer gesättigten Glaubersalzlösung herausgewaschen werden. Auch diese Arbeitsweise versagte bei den vorliegenden Estern.

Wir versuchten daher, den Ester ohne Abtrennung der überschüssigen Schwefelsäure zum Alkohol zu verseifen. Dass diese Verseifung ohne Verdünnung nicht möglich sein würde, war nach Erfahrungen mit den Estern der niederen Alkohole, Propyl- und Butanol, von vornherein klar. Deshalb wurde die untere Schicht mit Wasser verdünnt und durch Kochen am Rückflusskühler verseift. Die hierbei erhaltenen Alkohole waren höchstens 50 %-ig, der Rest bestand aus Benzin. Bei verschiedenen Versuchen lag dieser Wert noch erheblich tiefer, manchmal wurde überhaupt kein Alkohol mehr gefunden. Wir glaubten zunächst, dass die Schichtentrennung ungenügend sei, zumal die untere Esterschicht immer noch etwas trüb war und sich bei längerem Stehen immer noch eine obere Benzinschicht abschied. Aber gerade die Versuche mit langen Absitzezeiten brachten die schlechtesten Ergebnisse. Nach mehreren vergeblichen Versuchen wurden die Gründe dieser merkwürdigen Erscheinung

nung gefunden: Die Schwefelsäureester der höheren Alkohole neigen im Gemisch mit hochkonzentrierter Schwefelsäure stark zur Zersetzung. Dabei verlaufen zwei Reaktionen nebeneinander. Einmal wird aus dem Ester Olefin abgespalten unter Bildung von Schwefelsäure. Das Olefin wird dann, da ja das Absitzen bei normalen Temperaturen stattfindet, zu höheren Olefinen polymerisiert. Selbst bei Temperaturen von -10° herum finden diese Zersetzungen, wenn auch etwas langsamer, statt. Eine saubere Abtrennung des Restbenzins ist daher nicht möglich gewesen, da sich immer wieder Benzin nachbildete. Es wäre demnach notwendig, nach beendeter Rührung nur eine grobe Schichtentrennung eintreten zu lassen und sofort die Esterschicht abzuziehen. Dieser Ester ist nicht lagerbeständig, sondern zersetzt sich in kürzester Zeit. Er wird daher zweckmässig sofort mit Wasser verdünnt. Bei dieser Arbeitsweise werden die Rohalkohole ziemlich schlecht, d.h. sie sind sehr stark mit Benzin verdünnt, weil ein Teil des Benzins in dem Ester löslich ist. Wie oben schon erwähnt, ist aber auch ein Teil des Esters in der oberen Benzinschicht gelöst; die Restbenzine werden daher sauer. Der Ester lässt sich aus dem Benzin mit Wasser zwar herauswaschen, jedoch sind die hierdurch bedingten Alkoholverluste beträchtlich. Etwa 5-10 % des gesamten erzeugten Alkohols geht auf diese Weise verloren.

Zur weiteren Entwicklung des Verfahrens verdünnten wir das Verestigungsgemisch ohne weitere Scheidung mit Wasser. Auch dieses Gemisch trennt sich sehr rasch in zwei Schichten. Die Scheidung ist wesentlich sauberer, als bei dem unverdünnten Ester, da keinerlei Emulsionsbildung auftritt. Die Untersuchung der oberen Benzinschicht ergab, dass diese praktisch säure- bzw. esterfrei ist. Auch unsere Befürchtungen trafen nicht zu, dass der verdünnte Ester bereits in der Kälte

teilweise zu Alkohol hydrolysiert würde und dieser in das Benzin gehen würde. Wir bestimmten verschiedentlich die OH-Zahl der oberen Benzinschicht, die aber immer 0 ergab. In der wässrigen Esterschicht war bei dieser Verdünnung bedeutend weniger Benzin gelöst, als in dem unverdünnten Ester. Daher wurde natürlich auch der daraus durch Verseifung erhaltene Rohalkohol höherprozentig. Ein weiterer Vorteil bestand darin, dass der aus diesem Ester gewonnene Rohalkohol nur eine blassgelbe Färbung aufwies, während die Rohalkohole nach der oben beschriebenen Methode tiefbraune Farbe zeigten. Die verdünnten Ester sind ziemlich lagerbeständig gegenüber den konzentrierten Estern. Es wird allerdings nicht zweckmässig sein, die Ester länger als 24 Stunden aufzuspeichern.

b) Die Verseifung der verdünnten Ester zum Alkohol.

1. Alkalische Verseifung.

Macht man die sauren Ester durch Zugabe von Kalilauge oder Natronlauge neutral und fügt dann noch einen Überschuss an Alkali hinzu, kann man die Ester selbst durch stundenlanges Kochen am Rückflusskühler nicht verseifen. Selbst gegen grossen Alkaliüberschuss sind die Estersalze bemerkenswert beständig.

2. Saure Verseifung am Rückflusskühler.

Kocht man dagegen den Ester in saurer Lösung am Rückflusskühler, so tritt bald eine Verseifung ein. Der Alkohol scheidet sich dabei als obere Schicht ab und kann abgezogen werden. Die so gewonnenen Rohalkohole sind von hellgelber Farbe und haben einen Alkoholgehalt von etwa 60-70 %. Der Rest besteht aus Nonan und Polymerisat. Die Verseifung selbst geht ziemlich rasch. Sobald der Ester eine Temperatur von 100° erreicht hat, beginnt er sich zu trüben. Nach einigen Minuten scheidet sich eine obere Alkoholschicht ab. Sobald die untere Schicht wieder klar geworden ist, ist die Verseifung beendet. Dieser

relativ schnelle Reaktionsverlauf macht es möglich, die Verseifung auch kontinuierlich in einer Kaskadenanordnung durchzuführen. Die Apparatur ist in der Abbildung 1 dargestellt. Aus der alle Einzelheiten hervorgehen. Bei der direkten Beheizung mit Bunsenbrennern traten geringe örtliche Überhitzungen auf, wodurch sich Kohlenstoff abschied. Dieser Überstand lässt sich aber durch eine geeigneter Beheizung vermeiden. Die Tabelle 7 zeigt die durchgeführten Versuche. Bei allen Versuchen war die Restsäure frei von Ester. Aus dem Alkohol lassen sich gewisse Anteile durch verdünnte Natronlauge herauslösen. Die Untersuchung ergab, dass kleinere Anteile unverseifter Ester in den Alkoholen gelöst waren. Die Menge wurde bei geringeren Durchflussgeschwindigkeiten ebenfalls geringer. Erst bei dem letzten Versuch war der Alkohol frei von Ester. Die Löslichkeit des Esters im Alkohol erklärt noch eine Beobachtung, die wir bei der chargenweisen Verseifung machten: es bildete sich damals ziemlich rasch eine obere Schicht von Rohalkohol. Überraschenderweise nahm das Volumen dieser Schicht bei längerem Kochen wieder ab. Auch hier war ein Teil des unverseiften Esters im Alkohol gelöst worden, der dann erst nach und nach verseift wurde. Diese Erscheinung erklärt auch die geringe Durchflussgeschwindigkeit zur Erzielung eines reinen Alkohol. In den einzelnen Kaskaden bildet sich sehr rasch eine obere alkoholische Schicht, die wegen ihres geringen spezifischen Gewichtes bevorzugt abfließt. Diese obere Schicht führt den unverseiften Ester ziemlich rasch aus der gesamten Anlage heraus, ohne die insgesamt ermittelte Aufenthaltsdauer erreicht zu haben. Eine gute Durchmischung innerhalb der einzelnen Kaskaden ist daher erforderlich.

Kontinuierliche Esterverseifung

Ester cm ³	Zeit Min.	Durchsatz cm ³ /h
250	13	1150
500	29	1140
2000	125	960
2000	131	915
2000	190	632
250	36	417
500	103	290

Tab. 7

3. Saure Verseifung mit direktem Wasserdampf.

Als nächstes versuchten wir, den Ester durch Einblasen von Wasserdampf zu verseifen. Der Erfolg war durchaus zufriedenstellend. Es gelang sowohl die im Ester gelösten Benzine, als auch den Alkohol mit Wasserdampf überzutreiben. Als Rückstand erhielten wir kleine Anteile Polymerbenzin. Gerade letzteres ist ausserordentlich günstig, da diese schweren Polymerbenzine bei einer nachfolgenden Destillation der Rohalkohole sich stark dunkel färbten. Näheres über die Gründe der Dunkelfärbung ist in dem Kapitel über die Restbenzine beschrieben. Bei der Verseifung mit Wasserdampf wurde noch eine interessante Beobachtung gemacht. Sobald eine Temperatur von 100° erreicht war, trübte sich der Ester stark, um nach kürzester Zeit wieder völlig klar zu werden. Gleichzeitig hatte sich eine kleine obere Schicht abgeschieden, die sehr leicht überdestillierte. Erst einige Zeit später trat erneut eine Trübung ein, worauf sich die grosse obere Alkoholschicht bildete. Das erste Destillat war fast reines Benzin. Erst nach der zweiten Trübung begann der Alkohol zu destillieren. Das Benzin ist im Ester in der Wärme weniger löslich, fällt aus und kann als Vorlauf aufgefangen werden. Durch diese Arbeitsweise

ist es möglich, den Rohalkohol noch etwas zu verbessern. Quantitativ liess ich die Trennung leider nicht gestalten.

c) Die Destillation des Rohalkohols.

Die Rohalkohole fielen bei der oben entwickelten Arbeitsmethode immer nur im Gemisch mit Benzin an. Der Benzingealt wechselte je nach der Arbeitsweise zwischen 60 und 80 %. Die besten Alkohole enthielten zwischen 20 und 30 % Benzin. Die Benzine konnten Nonan und Nonen, bzw. Octan und Octen sein, ein Teil lag als Polymerisat vor. Die niederen Paraffine und Olefine haben einen tieferen Siedepunkt als die Alkohole und können als Vorlauf abgezogen werden. Der Siedepunkt der Polymerbenzine ist unbestimmt. Ein Versuch ergab, dass die Destillation unter Normaldruck zu Zersetzungen führt und nur unsaubere Produkte ergibt. Die Destillation im Vacuum liefert bedeutend sauberere Produkte. So wurde ein Octylalkohol erhalten, der die OH-Z 415 und die JZ 6,5 zeigte. Die theoretische OH-Z beträgt 430, so dass ein ROH-Gehalt von 96,5 % sich ergibt. Nimmt man an, dass die Jodzahl durch Polymerbenzin $C_{16}H_{32}$ gebildet wird, so ergibt das einen Benzingealt von 5,8 %. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Analysemethoden als gut zu bezeichnen. Eine nochmalige Destillation des Alkohols gab kein wesentlich besseres Ergebnis. Es erscheint daher unmöglich, die letzten Reste an Polymerbenzin durch Destillation zu entfernen. Man muss sich also mit einem 95-99 %-igen Reinalkohol begnügen. Die Trennung wurde an einer 1 m langen Raschigring-Kolonne durchgeführt. Eine Trennung der einzelnen stellungsisomeren Alkohole ist hierbei nicht möglich. Es handelt sich immer um das Gemisch der verschiedenen Alkohole. Die Bestimmung, welche Isomeren vorliegen und in welchen Verhältnissen sie entstanden sind, soll einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben.

V. Bilanzversuche zur Herstellung bestimmter Alkohole. 2052

a) Octylalkohol (siehe Tab. 8)

Die olefinhaltigen C₈-Fraktionen wurden, wenn nichts anderes ausdrücklich bemerkt, bei -10° im Molverhältnis 2:1 mit 95,5 %-iger Schwefelsäure gerührt. Die Ausbeutewerte schwankten ziemlich, weil immer unter etwas anderen Bedingungen gearbeitet wurde. Im Durchschnitt wurde ein 73,4 %-iger Rohalkohol erhalten. Der Umsatz von Olefin zu Alkohol betrug im Mittel 61,6 %.

Ein Teil der Rohalkohole wurden vereinigt zu einer Probe, die im Mittel 63,5 % Reinalkohol enthält. Diese Probe wurde einer Vacuumdestillation zur Darstellung des reinen Alkohols unterworfen.

Einsatz 933,0 g Rohalkohol mit 63,5 % Reinalkohol
= 592 g Reinalkohol

1. Fraktion 15 mm Hg 30°-40°	141,8 g = 15,2 %
2. Fraktion 15 mm Hg 40°-77°	178,2 g = 19,1 %
3. Fraktion 15 mm Hg 77°-92°	590,0 g = 63,3 %
4. Fraktion 15 mm Hg Rückstand	23,0 g = 2,4 %

1. Fraktion JZ = 142,5

2. Fraktion JE = 118,2 OHZ = 48,5 = 11,2 % ROH = 570 g

3. Fraktion jZ = 6,5 OHZ = 415,0 = 96,5 % ROH = 20 g

Es gelang also in der 3. Fraktion einen 96 %-igen Alkohol zu erhalten. Eine weitere Destillation dieses Alkohols bringt keine Verbesserung mehr.

Tabelle v.

Vers. Nr.	Einsatz		t°	Rührdauer	Rohalkohol		Reinalkohol		Ausbeute		Bemerkungen.
	g. Benzin	% Olefin			g Olefin	% ROH	g theoret.	g prakt.	g	%	
80	250		-10	-	76,8	71,2	94,1	54,7	58,1		
81	250		-10	-	79,8	89,5	94,1	71,5	76,0		
82	1000		-10	-	312,0	81,0	364,0	253,0	69,6		
87	500	30,0	-10	25	147,8	63,3	174,0	93,5	53,7		
83	250	30,0	-10	15	70,2	73,7	87,0	51,8	59,5		1,5 : 1 Mol
84	250	30,0	-10	15	83,5	64,8	87,0	54,3	62,3		3,0 : 1 Mol
85	250	30,0	-15	15	70,7	62,7	87,0	44,4	51,0		
86	250	30,0	- 5	15	75,4	68,8	87,0	51,8	59,6		
88	250	30,0	-10	12	75,0	77,5	87,0	58,0	66,7		
89	250		-10	10	72,4	75,5	92,8	54,6	58,8		
90	250		-10	10	76,0	75,5	92,8	57,4	61,7		Verseifung nach 6 Stunden
95	250		-10	20	75,1	77,2	92,8	58,0	62,6		

2053

b) Nonylalkohol.

8 kg Nonanfraktion mit 29,0 % Nonen = 2,32 kg Nonen wurden bei -10° mit 95,5 %-iger Schwefelsäure im Molverhältnis 2:1 gerührt. Die Gesamtmenge wurde in 8 Ansätzen zu je 1 kg durchgearbeitet.

Die verdünnten Ester wurden vereinigt und in 4 Ansätzen mittels Wasserdampf verseift.

Rohalkohol 2,017 kg OH-Z = 307; 312 = 80,0 % Reinalkohol
Reinalkohol 1,620 kg
Reinalkohol 2,650 kg theoretisch aus 2,32 kg Nonen
Ausbeute: 61,2 %

Aus den Rohalkoholen wurden bei 10 mm Hg zwischen 75 und 83° 1,56 kg Reinalkohol herausdestilliert, der noch 4,3 % Benzin enthält. Die restliche Alkoholmenge war im Vorlauf enthalten.

c) Gemisch von Octyl-, Nonyl-, Decylalkohol.

Bei einer Übertragung der Alkoholherstellung in den technischen Betrieb würde es notwendig werden, die einzelnen Fraktionen aus dem Leichtbenzin herauszudestillieren. Bisher haben wir in unserem Betrieb keine geeignete Kolonne zu diesem Zweck zur Verfügung. Schon bei einer halbtechnischen Versuchsanlage ist die Herstellung reiner Fraktionen nicht mehr möglich. Dagegen wird in absehbarer Zeit es möglich werden, das Leichtbenzin soweit zu destillieren, dass die C_7 -Fraktion herausgeholt wird. Es würde dann noch ein Gemisch von C_8 , C_9 und C_{10} -Kohlenwasserstoffen vorliegen. Es wurde nun versucht, dieses Gemisch mit Schwefelsäure zu verestern und daraus zunächst das Alkoholgemisch durch Verseifung zu gewinnen.

8 kg Leichtbenzin mit einer JZ von 62,0 wurden mit 4,7 kg 95,5 %-iger Schwefelsäure bei -10° behandelt. Die Säuremenge wurde aus der Jodzahl berechnet und so gewählt, dass wieder ein Molverhältnis von 1:2 hergestellt wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 1,773 kg Rohalkohol erhalten. Eine Ausbeuteberechnung lässt sich mit diesen Zahlen nicht durchführen, da das Verhältnis von $C_8 : C_9 : C_{10}$ im eingesetzten Benzin nicht bekannt ist. Ebenfalls müsste auch erst das Verhältnis der einzelnen Alkohole im Rohalkohol bekannt sein. Größenordnungsmäßig stimmt jedenfalls die Ausbeute mit den Ergebnissen bei reinen Fraktionen überein.

Das rohe Alkoholgemisch konnte nach wiederholter Destillation getrennt werden. Die Alkohole hatten auch Reinheitsgrade von etwa 95 %.

Eine genauere Bilanz dieser Versuche wird sich erst an einer halotechnischen Anlage durchführen lassen.

VI. Aufarbeitung der Restbenzine.

a) Restbenzin von der Veresterung.

Das Restbenzin der Veresterung kann nach Verdünnen des ganzen Reaktionsgemisches abgezogen werden. Es ist praktisch frei von Säure, so dass eine Laugewäsche nicht notwendig ist. Es muss nur darauf geachtet werden, dass mit dem Restbenzin keine Säure oder Ester mechanisch mitgerissen wird. Das Restbenzin ist weiterhin frei von Alkoholen.

Versucht man das Restbenzin zu destillieren, um die C_8 - bzw. C_9 -Fraktion von den Polymerisaten zu trennen, so wird das Benzin im Kolben sehr rasch schwarz und scheidet Kohlenstoff ab. Die gleiche Erscheinung, die auf einen Gehalt an schwerverseifbaren Dialkylsulfaten zurückzuführen ist, ist uns bereits von der Darstellung der niederen

Alkohole her bekannt. Dort wurde gefunden, dass eine Behandlung mit Phenolatlaugung die Dunkelfärbung verhindert. Bei unseren Benzinen führt eine Phenolatlaugung ebenfalls zum Ziel. Destilliert man die so behandelten Benzine, so erhält man das gesamte eingesetzte Paraffin zurück. Diese Fraktion enthält kaum noch Olefine, da diese entweder zum Ester oder zum Polymerbenzin umgewandelt werden. Die Destillate haben einen sauberen Benzingeruch. Der charakteristische Geruch der "Fischer-Benzine" ist verschwunden. Der Rückstand dieser Destillation wird von den Polymerisaten gebildet, die reine Olefine mit 16-20 C-Atomen im Molekül sind.

b) Restbenzin von der Rohalkoholdestillation.

Bei der Destillation der Rohalkohole erhält man einen Vorlauf, der aus reinem Benzin besteht. Dieses Benzin war einmal im verdünnten Ester gelöst, zum anderen haben sich aber auch bei der Verseifung Olefine zurückgebildet. Daher sind diese Benzine auch im allgemeinen sehr olefinhaltig. Wir fanden Benzine, die bis zu 50 % Olefine enthielten. Im Rückstand der Alkoholdestillation findet sich dann noch ein kleiner Teil Polymerbenzin.

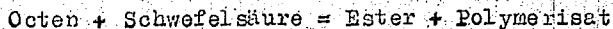
c) Bei der Wasserdampfverseifung der Ester bleibt ein kleiner Rückstand im Kolben. Die Natur dieser tiefschwarzen, teerartigen Rückstände ist noch unbekannt, da die Mengen für eine Untersuchung nicht ausreichten. Bei einer halbtechnischen Versuchsanlage muss diese Untersuchung nachgeholt werden.

VII. Wärmetönung der Veresterung.

Die Reaktion zwischen Olefin und Schwefelsäure ist stark exotherm. Zur Berechnung der erforderlichen Kühlung muss wenigstens die ungefähre Höhe der Wärmetönung bekannt sein. Eine Berechnung nach dem

Hess'schen Satz lässt sich nicht durchführen, da die Bildungswärmen verschiedener Zwischenglieder in der Literatur nicht bekannt sind. In der Praxis ist es ja auch so, dass die Veresterungsreaktion und die Polymerisation nebeneinander ablaufen, so dass die Berechnung der Veresterung allein auch nicht den wahren Wert darstellen würde. Wir haben es daher vorgezogen, die Wärmetönung der praktisch ablaufenden Reaktionen in ihrer Gesamtheit zu messen. Apparative Schwierigkeiten liessen eine Messung bei -10° nicht zu, so dass wir die Wärmetönung um 0° gemessen haben, was experimentell leichter durchführbar ist. Man erhält so wenigstens eine technisch brauchbare Grössenordnung der Wärmetönung.

Aus der Abb. 2 ist die Versuchsanordnung zu erkennen, Das Kalorimeter besteht aus einem Kupfermantel, der mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist, In diesem steht, durch Kautschukfüßchen isoliert, ein Kupferbehälter, der mit Wasser von 0° gefüllt ist. Ein Rührer sorgt für genügende Durchmischung; ein Thermometer nach Beckman gestattet, die Temperaturdifferenzen abzulesen. In dem Kupferbehälter hängt, vom Wasser umspült, ein Glasgefäss, das zu Beginn des Versuches mit 50 g Benzin gefüllt wird. Das Benzin wird durch einen zweiten Rührer gut gerührt. Nachdem ein konstanter Temperaturanstieg sich eingestellt hat, lässt man durch einen kleinen Trichter die abgewogene Menge Schwefelsäure zulaufen. Nach einem plötzlichen Temperatursprung stellt sich wieder der konstante Temperaturanstieg ein. Der Wasserwert des Kalorimeters wurde durch Wägung der Einzelteile und Multiplikation mit deren spezifischen Wärmen ermittelt. Bei zwei Versuchen wurde gefunden:



Wärmetönung für 1 g - Mol Octen bei 0°	11,81 kg cal
	12,50 kg cal
im Mittel also	12,15 kg cal

(Für alle Einzelheiten der Berechnung wird auf das Laborjournal
F.II, Heft 12, S. 381 ff verwiesen). 2058

VIII. Schlussbemerkungen.

Aufgrund der im vorliegenden Bericht dargelegten Versuche und Erfahrungen ist eine halbtechnische Versuchsanlage zur Herstellung höherer Alkohole geplant. Die Kapazität soll etwa 50 l Benzin je Charge betragen. Über die praktische Durchführung und die Ergebnisse wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Oktober 1943 abgeschlossen.

Über die Herstellung höherer Alkohole aus Olefinen.

(Nachtrag)

Hexyl- und Heptylalkohol.

2059

Im Hauptbericht vom 6. 12. 43 wird die Herstellung von sec.-Octylalkohol und sec.-Nonylalkohol genau beschrieben. Nach den hierbei gemachten Erfahrungen wurde in der Folgezeit auch die beiden Alkohole mit 6 und 7 C-Atomen im Molekül dargestellt.

A.) Hexylalkohol.

Zur Abgrenzung der erforderlichen Mindestkonzentration der Schwefelsäure wurden 3 Versuche mit einer 80 %-igen Säure durchgeführt. Das $\frac{m}{M}$ Molverhältnis betrug 2 : 1.

Vers. Nr.	C_6H_{12} %	H_2SO_4 %	t°	Zeit Min.	J.-Z. Restb.	Ausbeute %
118	45,2	80,4	17	22	58,2	23,9
133	45,7	80,0	20	23	64,7	13,7
134	45,7	80,0	40	23	56,1	37,2

Die Ausbeuten nehmen mit steigender Temperatur zu, sind aber im allgemeinen schlecht. Die J.-Z der Restbenzine ist sehr hoch, so dass eine mangelnde Umsetzung des Olefins gefolgert werden muss. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden die Restbenzine zur Entfernung der Schwefelverbindungen mit Phenolatlaugung behandelt. Im Anschluss daran wurden die Benzine an einer Raschig-ringkolonne destilliert. Die C_6 -Fraktion wurde gesondert aufgefangen. Beim Versuch 133 wurden in dieser Fraktion noch 28,2 % Hexen bei Versuch 134 noch 14,4 % Hexen gefunden. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass eine 80 %-ige Schwefelsäure für eine Veresterung nicht ausreicht.

Mit einer 90 %-igen Säure wurden bei Temperaturen zwischen 20 und 40° Ausbeuten von durchschnittlich 40 % erreicht. Der Olefingehalt aus dem Restbenzin betrug 9 % Hexen.

Vers. Nr.	Hexen %	H ₂ SO ₄ %	t°	Zeit Min.	Ausbeute
117	48,7	90,2	0	20	45,9
122	48,7	90,2	0	25	47,7
121	48,7	90,2	5	23	48,4
130	45,7	90,2	5	35	35,4
131	45,7	90,0	10	35	42,6
106	45,2	90,0	17	35	50,2
132	45,7	90,0	20	24	45,7

Die Ausbeuten mit 90 %-iger Schwefelsäure sind nicht erheblich besser. Mit steigender Temperatur nehmen die Ausbeuten etwas zu.

Die Restbenzine enthalten nur noch kleine Mengen Hexen; die konzentriertere Säure hat eine vollständige Polymerisation neben der Alkoholbildung bewirkt.

Bei der Anwendung von 95 %-iger Schwefelsäure müssen wieder Temperaturen von -10° gewählt werden. Die Ausbeute an Alkohol liegt auch nur zwischen 40 und 45 %.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die günstigsten Bedingungen bei der Verwendung von 90 %-iger Schwefelsäure und Temperaturen um +20° herum liegen.

B. Heptylalkohöl.

Für die Versuche wurde eine C₇-Fraktion mit 44 % Olefin verwendet. Die Tabelle zeigt die Versuche mit 96 %-iger Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Temperatur und der Rührdauer.

2061

H₂SO₄ 96 %-ig Molverhältnis 1 : 2

Vers.N.	t°	Dauer	Ausbeute	% ROH im Rohalkohol
100	-5	13 min	37,3 %	65,4
110	-5	40 "	34,2 %	58,5
111	-10	17 "	46,0 %	72,3
101	-10	23 "	41,9 %	62,6
114	-10	50 "	40,5 %	66,5
96	-10	?	43,5 %	69,9
112	-15	35	50,8 %	73,2

Mit Abnehmen der Temperatur steigen die Ausbeuten an. Eine lange Rührdauer ist der Ausbeute schädlich. Bei Übereinstimmung der verschiedenen Versuche kann als gut bezeichnet werden.

Nr.	t°	Ausbeute %	
113	-10/-5	46,6	91 %-ige H ₂ SO ₄ unwahrscheinlich!!
97	-2/+3	38,2	
103	+5	54,3	
102	+5/+10	44,2	
108	+15	34,2	
105	+10/+17	39,8	
104	+25/+30	39,5	

Die Verwendung 90 %-iger Schwefelsäure ist sicherlich günstiger, Leider lassen sich keine tieferen Temperaturen anwenden, als -5°, da die 90 %-ige Säure kristallisiert. Bei den höheren Temperaturen tritt sofort Polymerisation ein. Die Reproduzierbarkeit der Versuche ist schlecht.

Noch niedrigere Säurekonzentrationen erbrachten mangelhafte Ausbeuten. Die relativ hohen Temperaturen, die zur Umsetzung erforderlich sind, bewirken leider auch eine zu hohe Polymerisation.

Treibstoffwerk
Hauptlaboratorium F II
20.7.45

gez. Dr. Campen