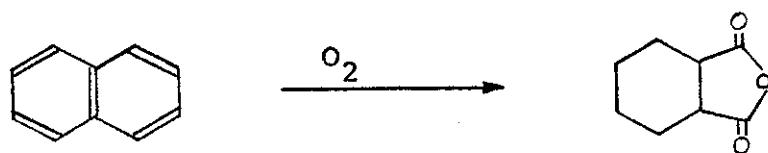


im Falle des Naphthalins zu Phthalsäureanhydrid:



6.3.3 Organische Lösungsmittel

Eine vierte Alternative zu den oben schon angeführten Verwendungsmöglichkeiten für Methan wäre die Chlorierung zu den Chlor-methanen Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Diese könnten einerseits als Lösungsmittel, andererseits jedoch auch als Ausgangsmaterial für die technisch interessierenden Fluor-Kohlenwasserstoffe dienen¹⁰⁾.

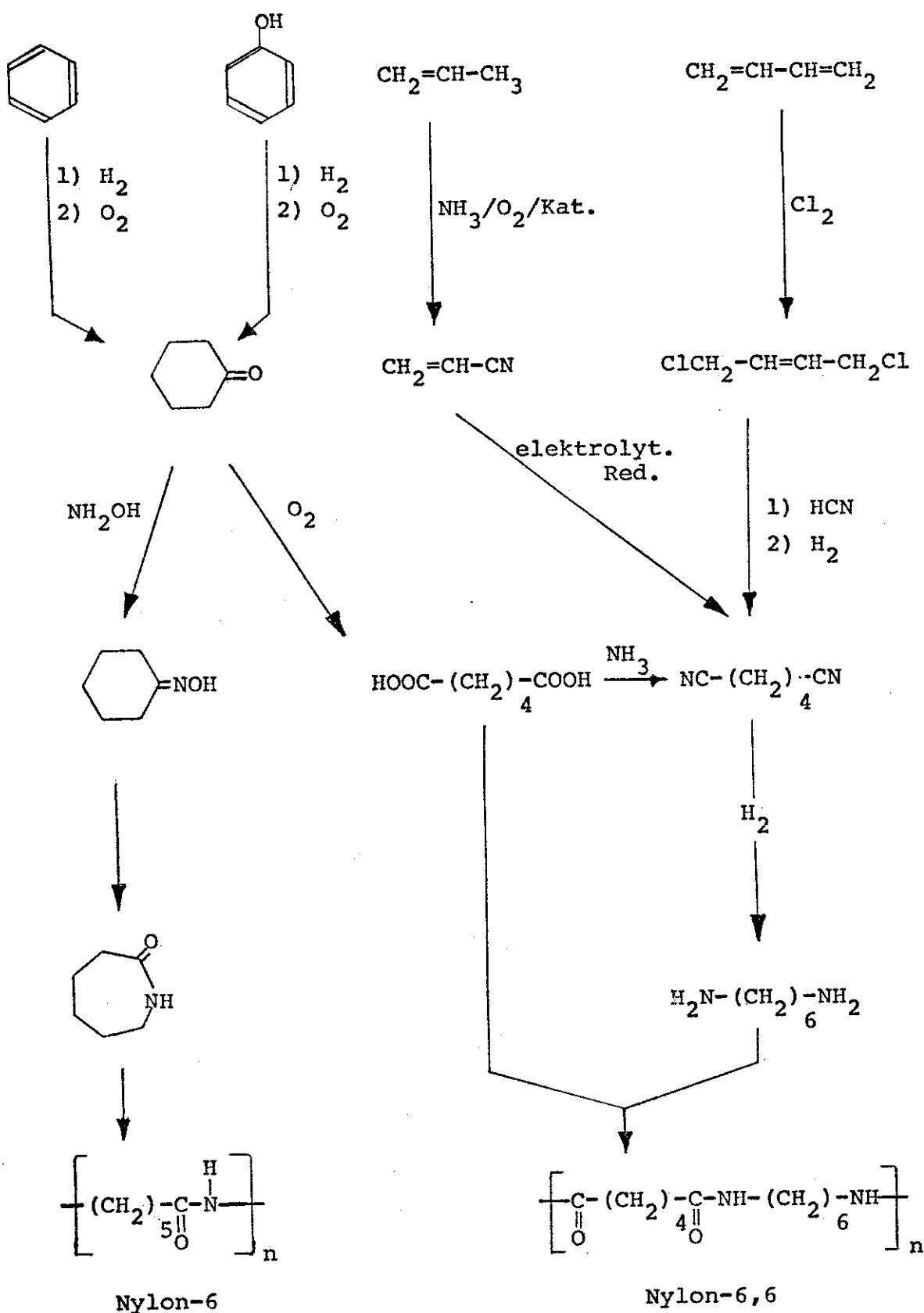
Auf die Darstellung der übrigen in Abb. 6-2 aufgeführten Lösungsmittel Essigsäure und Aceton wurde unter 6.3.2 bereits eingegangen.

6.3.4 Monomere und Polymere

Die niederen Olefine der Flugstaubsynthese stellen für sich schon Monomere dar, da sie praktisch schwefelfrei anfallen. Daneben gibt es aber auch eine Reihe von Möglichkeiten, diese sowie einige der übrigen Kohleverflüssigungsprodukte in andere Monomere umzuwandeln. Diese Möglichkeiten sollen im Folgenden unter dem Gesichtspunkt der entstehenden Polymertypen diskutiert werden.

Polyamid-Fasern. Für die Synthese der bekanntesten und meist angewendeten Nylon-Fasern stehen aus der Kohlehydrierung die Ausgangsstoffe Benzol, Phenol, Propylen und Butadien - letzteres durch Dehydrierung der n-Butene - zur Verfügung. Die möglichen Reaktionswege sind in Schema 6-3 zusammengestellt.

Hydrierung von Benzol oder Phenol und nachfolgende Oxidation liefert das für die Nylon-6-Synthese zentrale Zwischenprodukt Cyclohexanon. Dieses kann auf dem bekannten Wege über das Oxim und das Caprolactam in Nylon-6 übergeführt werden.

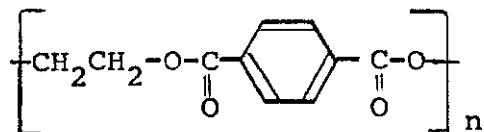


Scheme 6-3: Polyamid-Fasern aus Produkten der Kohleverflüssigung

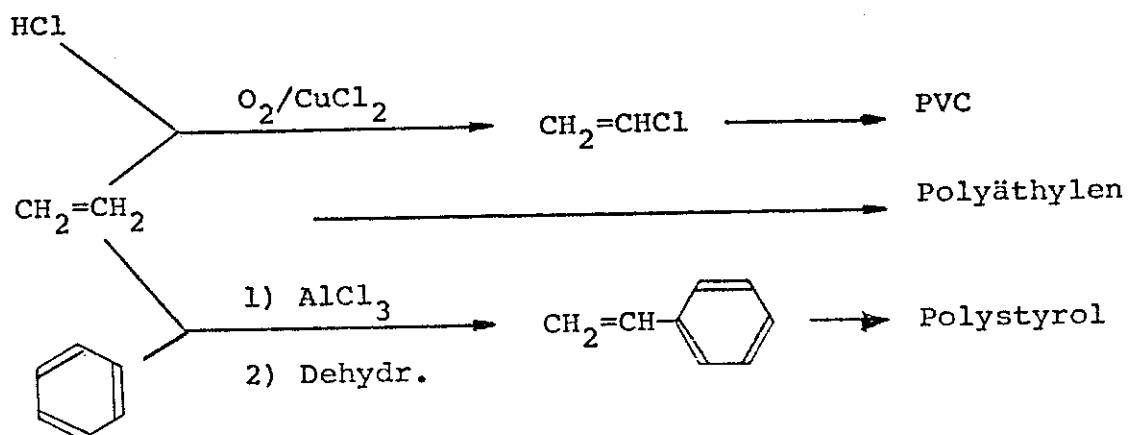
Die Synthese des Nylon-6,6 könnte ebenfalls auf der Basis Cyclohexanon erfolgen: Oxidation liefert den einen Baustein, Adipinsäure. Diese kann durch teilweisen Umsatz mit Ammoniak über Adipinsäurenitril und durch dessen Reduktion in den zweiten Baustein von Nylon-6,6, das Hexamethyldiamin, übergeführt werden.

Für die Synthese dieses zweiten Bausteines stehen ausgehend von Propylen bzw. Butadien noch zwei weitere Wege offen: Die Co-Oxidation von Propylen mit Ammoniak liefert Acrylnitril, welches durch elektrolytische Reduktion ebenfalls zum Adiponitrit führt. Desgleichen liefert die Chlorierung von Butadien teilweise das 1,4-Dichlorid, welches durch Umsatz mit Cyanwasserstoff und anschließende Reduktion ebenfalls in das Hexamethyldiamin umgewandelt wird. Es ist bemerkenswert, daß bei allen diesen Synthesen außer Chlor und Sauerstoff nur Produkte oder Folgeprodukte (NH_3 , HCN) der Kohleverflüssigung benötigt werden.

Polyester-Faserstoffe. Die vorstehend schon erwähnten Oxidationsreaktionen von p-Xylol zu Terephthalsäure und von Äthylen zu Äthylenoxid bilden die Grundlage für die Synthese des bekanntesten der Polyester-Faserrohstoffe, Poly(Äthylenterephthalat), welcher unter den Handelsnamen Trevira, Dacron u.a.m. im Handel ist:



Polyplaste. Für die Synthese von Polyplasten aus Kohleverflüssigungsprodukten kommen vor allem Äthylen und Propylen als Grundstoffe in Frage. Die möglichen Umsetzungen und Endprodukte des Äthylens sind im Schema 6-4 zusammengestellt:



Schema 6-4. Polyplaste aus Äthylen

Im Zentrum dieses Schemas steht die Homopolymerisation zu Polyäthylen. Wie bereits erwähnt, ist das Flugstaub-Äthylen ganz besonders geeignet für die Polymerisation mit schwefelempfindlichen Metallkatalysatoren, da es praktisch schwefelfrei ist. Man wird es deshalb bevorzugt für die Synthese von Niederdruck-Polyäthylen einsetzen.

Die obere Reaktion in Schema 6-4 stellt die neuerdings an einigen Stellen zur technischen Reife entwickelte gemeinsame Oxidation von Äthylen und Chlorwasserstoff zu Vinylchlorid dar. Auf diesem Wege könnte Äthylen als Rohstoff für Polyvinylchlorid dienen.

Die untenstehende Reaktion in Schema 6-4 schließlich zeigt die Kombination von Äthylen mit Benzol zu Styrol, die über die Zwischenstufe von Äthylbenzol abläuft.

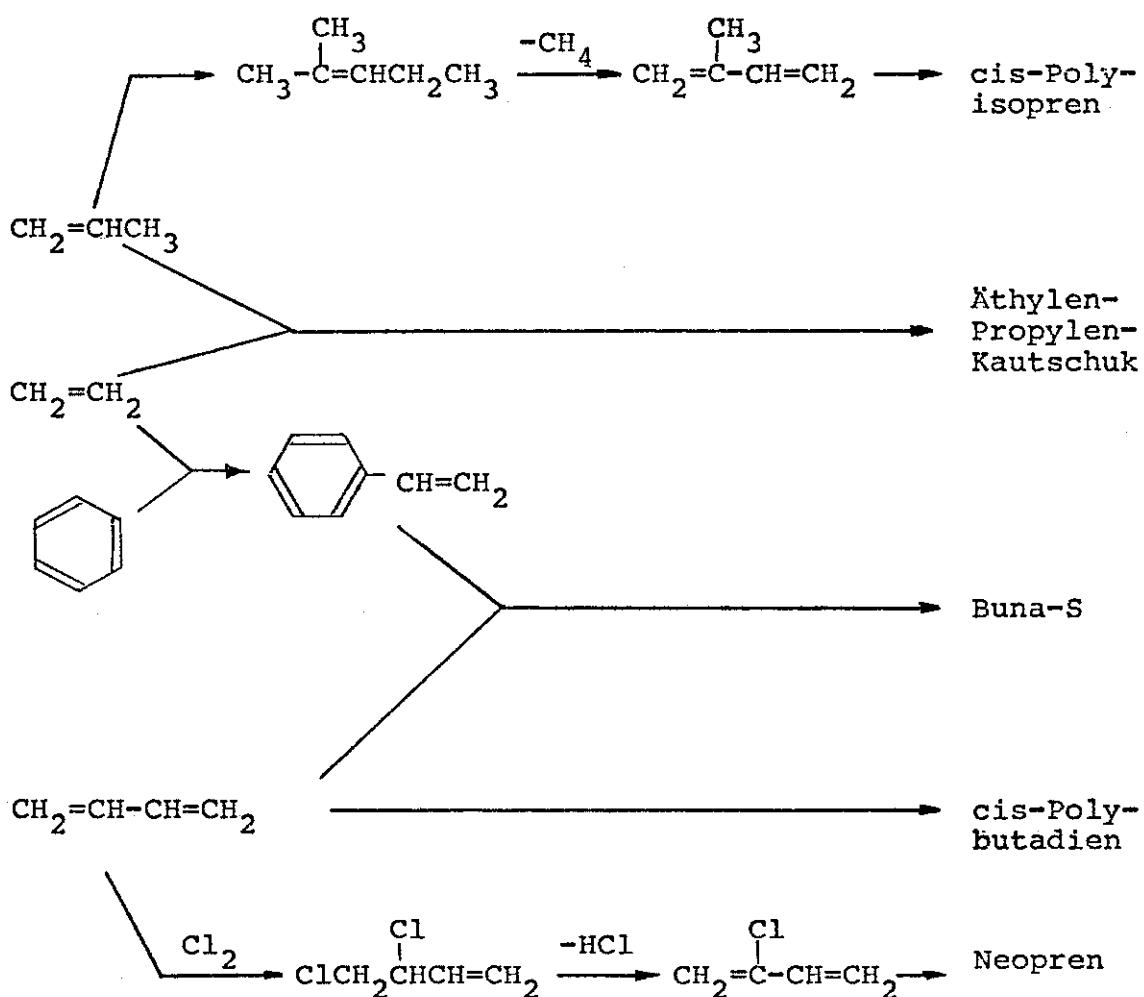
Propylen kann aufgrund seiner hohen Reinheit ebenfalls mit Ziegler-Katalysatoren in das Homopolymere Polypropylen polymerisiert werden.

Elastomere. Aus den Haupt- und Nebenprodukten der Kohleverflüssigung lassen sich praktisch alle technisch bedeutsamen Elastomeren gewinnen. Einsatzstoffe dafür sind, wie in

Schema 6-5 dargestellt, Propylen, Äthylen, Benzol, Butadien, sowie der fremde Reaktionspartner Chlor.

Ganz oben im Schema 6-5 ist die moderne Synthese von Isopren durch Dimerisierung von Propylen und nachträgliche thermische Methanabspaltung dargestellt. Die stereoselektive Polymerisation führt zu einem mit Naturkautschuk fast identischen *cis*-Polyisopren.

Co-Polymerisation von Äthylen mit Propylen führt zu dem Äthylen-Propylen-Kautschuk, der wegen seiner Beständigkeit gegenüber gewissen Umwelteinflüssen neuerdings an Bedeutung gewonnen hat. Terpolymerisation dieser beiden Monomeren mit einem geeigneten Dien führt zu Äthylen-Propylen-Kautschuk, der mit den herkömmlichen Methoden vulkanisiert werden kann.



Schema 6-5. Elastomere aus der Kohleverflüssigung

Die mengenmäßig bedeutendste Kautschuksorte, das Buna-S, entsteht durch Co-Polymerisation von Styrol und Butadien, letztlich also durch eine Kombination von Äthylen, Benzol und Butadien.

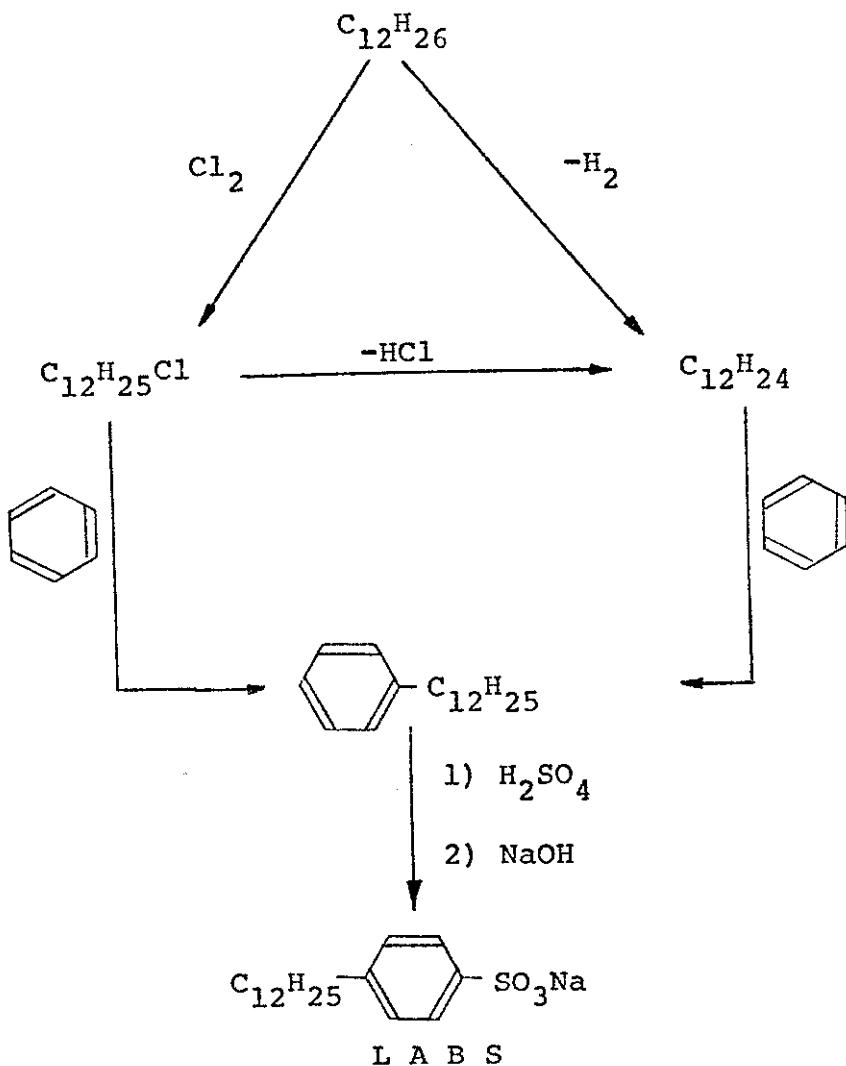
Homopolymerisation des Butadiens zu cis-Polybutadien und die neuerdings ausgearbeitete Synthese von Chloropren durch Chlorierung von Butadien¹¹⁾ vervollständigen die Skala der möglichen Elastomeren aus Kohleverflüssigungsprodukten.

6.3.5 Waschmittelrohstoffe

Alkylbenzolsulfonate. Die Bundesrepublik Deutschland hat am 5. September 1961 als erstes Land ein "Gesetz über Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln" verabschiedet¹²⁾, welches am 1. Oktober 1964 in Kraft trat. Dieses Gesetz schreibt u.a. vor, daß die Abbaubarkeit von anionenaktiven Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln unter definier-ten Bedingungen mindestens 80% betragen muß. Mit dieser Be-stimmung wurde der bis dahin mit einer Weltproduktion von ca. 600 000 jato¹³⁾ führende Waschmittelrohstoff Tetramer-propylen-benzolsulfonat von dem deutschen Markt verdrängt, da seine Abbaubarkeit nur ca. 30% betrug¹³⁾.

Diese Marktlücke wurde geschlossen durch die Synthese von Alkylbenzolsulfonaten mit linearen, weitgehend unverzweigten Seitenketten, welche eine biologische Abbaubarkeit von 95% aufweisen. Die Synthese von Linear-Alkyl-Benzol-Sulfonaten (LABS) stellte jedoch ein technisches Problem dar, das - wie die Fülle der darüber erschienenen Literatur zeigt¹⁴⁾ - an vielen Stellen bearbeitet wurde. Das Problem bestand darin, geradkettige Paraffine, wie sie aus den Petroleumfraktionen durch Molekularsieb-Abtrennung erhältlich sind, ohne kon-kurrierende Isomerisierungsvorgänge in die entsprechenden geradkettigen Alkylbenzolsulfonate überzuführen. Die heute praktizierten technischen Lösungen dieses Problems bedienen sich entweder einer Dehydrierung zum Olefin oder einer Chlorierung zum Alkylchlorid mit jeweils nachfolgender

Alkylierung von Benzol. Die Dehydrierung zum Olefin kann entweder katalytisch oder auf dem Wege über eine HCl-Abspaltung aus Alkylchloriden geschehen (Schema 6-6).

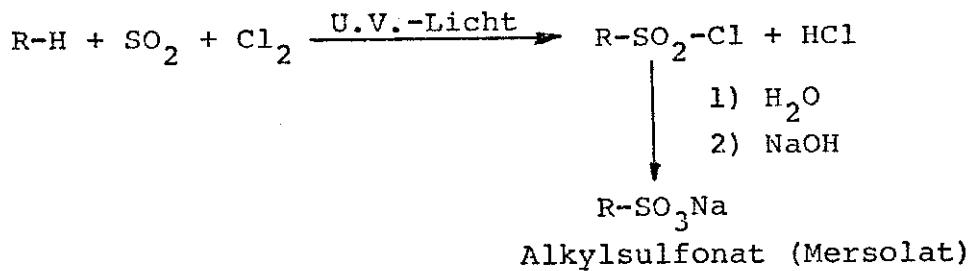


Schema 6-6. Synthese von biologisch weichen Linear-Alkyl-Benzol-Sulfonaten

Waschtechnisch interessant sind dabei die Alkylbenzolsulfonate mit Seitenketten von 10 bis 14 C-Atomen. Bei geringerer C-Zahl besteht praktisch keine Waschwirkung, bei höherer C-Zahl wird die Löslichkeit der Ca-Salze so stark vermindert, daß man die benötigte Härtebeständigkeit nicht erreicht¹³⁾. Die bei der Festbettssynthese an Eisenkatalysatoren bei niedriger Reaktionstemperatur (z.B. Sasol) anfallende C_{10-14} -Paraffinfraktion ist zu etwa 95% geradkettig und sollte deshalb ein geeigneter Rohstoff für die Synthese von LABS-Waschmitteln sein.

Noch besser eignen sich allerdings die C_{10-14} - α -Olefine der Festbettsynthese, da hier die Notwendigkeit einer Dehydrierung oder Chlorierung - beides Reaktionen mit erheblichem Kostenaufwand - entfällt.

Alkylsulfonate. Lineare Alkylsulfonate (LAS) haben schon früh eine bedeutende Rolle gespielt als synthetische Waschmittel und stehen historisch gesehen in engem Zusammenhang mit der Benzinsynthese. Ursprünglich wurden sie durch Sulfochlorierung von vorher hydriertem Kogasin hergestellt und unter dem Handelsnamen "Mersolate" verkauft:

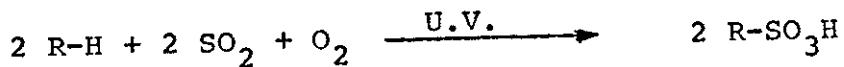


Die Produktion an Mersolaten ist nach dem 2. Weltkrieg zunächst zurückgegangen, teils weil nach der Schließung der Synthesewerke die Rohmaterialien nicht vorhanden waren, teils weil sie ökonomisch mit den Tetramerpropylenbenzolsulfonaten nicht konkurrierten konnten.

Auch auf diesem Gebiet hat die Gesetzgebung in der BRD jedoch neue Entwicklungsarbeiten initiiert. Diese neueren Arbeiten, die inzwischen offenbar zur Errichtung einer Anlage von 1000 t pro Monat bei den Farbwerken Hoechst führten¹⁵⁾, beruhen allerdings auf einer veränderten Technologie. Die weitgehend linearen Paraffine der Festbettsynthese sollten als Einsatzstoffe gut geeignet sein.

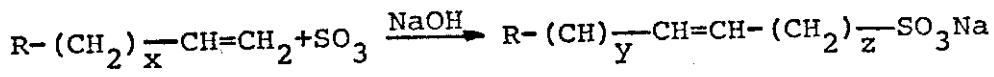
Prinzipiell geht man bei der Synthese von Alkylsulfonaten zunächst einmal von höheren Kohlenwasserstoffen aus, als bei der Synthese von Linear-Alkylbenzolsulfonaten, da das Fehlen des Benzolringes kompensiert werden muß. Am besten geeignet sind offenbar die C_{14-19} -Paraffine.

Ausgehend von diesen Paraffinen wird in einer U.V.-Licht katalysierten Sulfoxidationsreaktion die Sulfogruppe eingeführt:

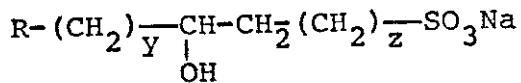


Ein technisches Problem bei der Sulfoxidation war das Auftreten von Disulfonierungsprodukten. Durch die Anwesenheit von mehr als einer Sulfogruppe im Molekül werden die Moleküle nämlich wasserlöslich. Das Kennzeichnen eines waschaktiven Stoffes ist es jedoch gerade, daß sich mehr davon an der Wasseroberfläche aufhält als in Lösung, und somit die Oberflächenspannung reduziert. Die Disulfonate stellen deshalb waschtechnisch gesehen einen unnötigen Ballast dar.

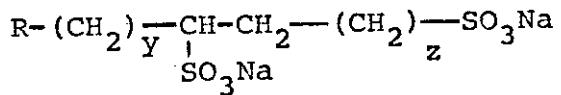
Auch die C_{14-20} - α -Olefine der Festbettsynthese könnten nach einem seit 1940 bekannten und von den Farbwerken Hoechst neuerdings zur technischen Reife entwickelten Verfahren vorteilhaft zur Synthese von Alkylsulfonat-Waschmitteln eingesetzt werden¹⁵⁾. In diesem Prozeß werden α -Olefine in einer kontinuierlichen Sulfönierungsanlage mit SO_3 umgesetzt und anschließend alkalisch hydrolysiert. Es entsteht dabei ein Gemisch von Alkenylsulfonaten, Hydroxylsulfonaten und Disulfonaten:



+



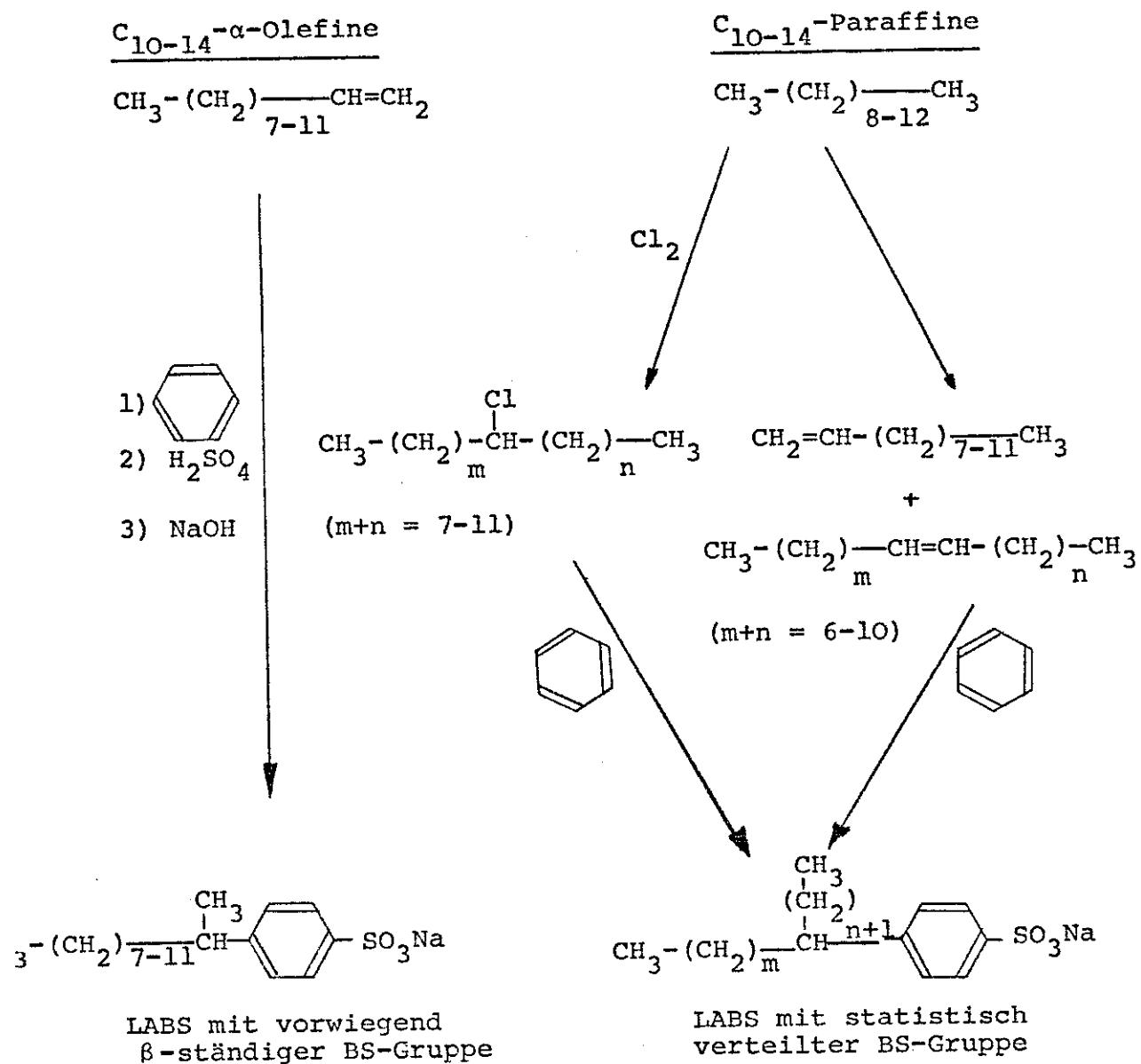
+



Es wird berichtet, daß der auf diesem Wege entstehende, als α -Olefinsulfonat bezeichnete Waschmittelrohstoff, gegenüber den LABS- und den LAS-Produkten eine wesentlich bessere Härte-

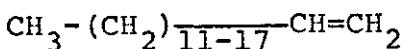
Beständigkeit aufweist. Während nämlich die Waschkraft der Alkansulfonate und der Alkylbenzolsulfonate in hartem Wasser nachlässt, zeigt α -Olefinsulfonat auch bei 15° deutscher Härte eine gute Reinigungswirkung auf Wolle¹⁵⁾.

Die Möglichkeiten der Waschmittelsynthese aus Kohleverflüssigungsprodukten sind in Schema 6-7 und 6-8 nochmals übersichtlich zusammengestellt:

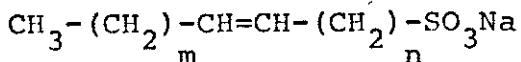


Schema 6-7. LABS-Waschmittel aus C_{10-14} - α -Olefinen und C_{10-14} -n-Paraffinen

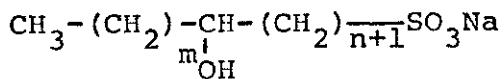
C₁₄₋₂₀-Olefine



1) SO₃
2) NaOH

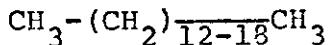


+

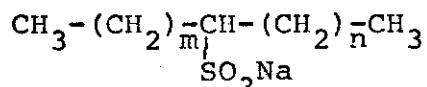


α -Olefin-Sulfonate

C₁₄₋₂₀-Paraffine



1) SO₂ + O₂
2) Na OH



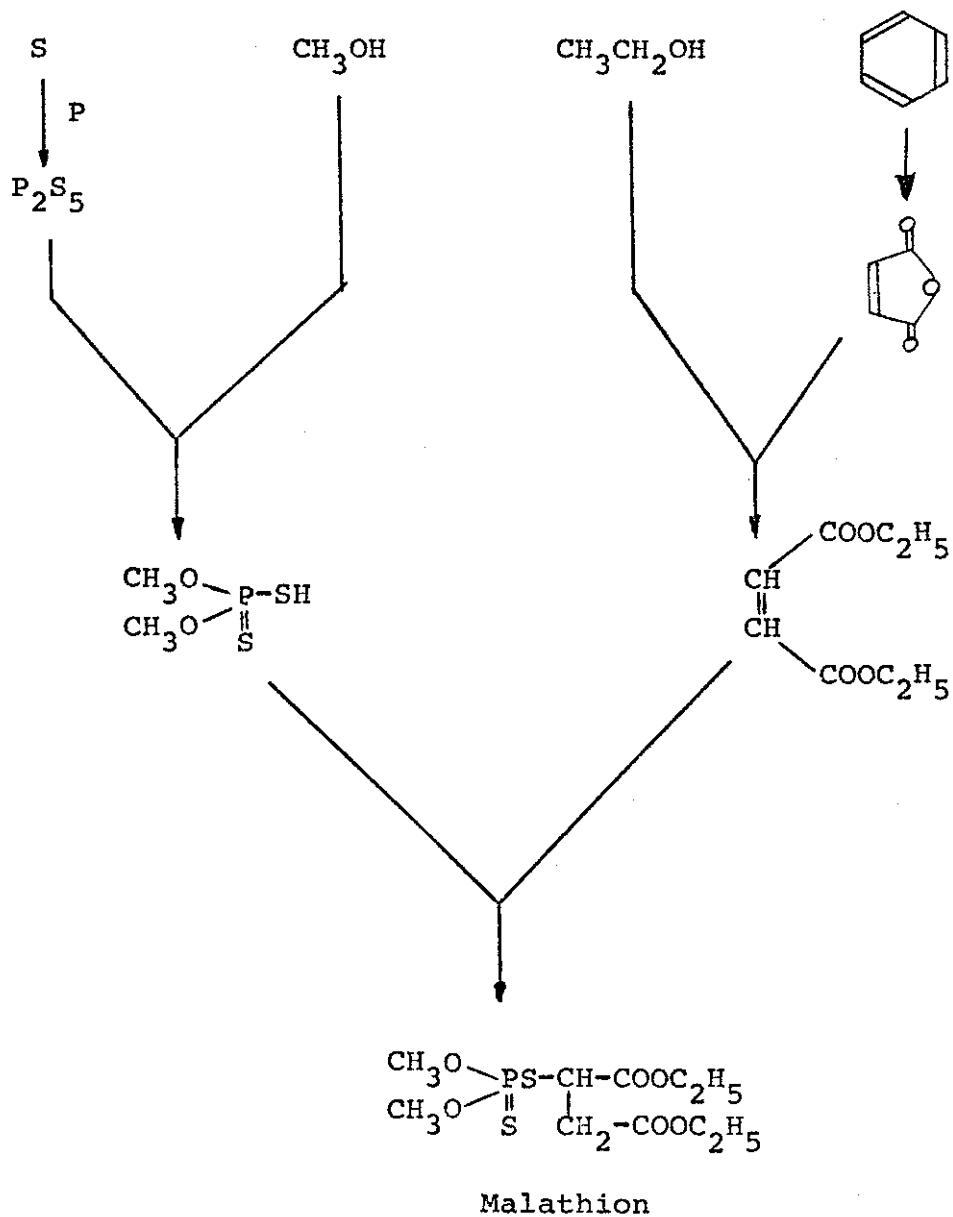
Lineare-Alkyl-Sulfate

Schema 6-8. Alkylsulfate und Alkylsulfonate aus C₁₄₋₂₀- α -Olefinen und n-Paraffinen

6.3.6 Pflanzenschutzmittel und Schmieröladditive

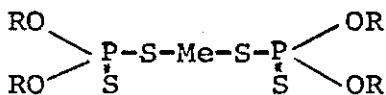
Pflanzenschutzmittel.¹⁶⁾ In neuerer Zeit ist die Anwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen, den bisher führenden Insektiziden im Pflanzenschutz von mehreren Ländern durch Gesetz untersagt worden. Die Gründe hierfür waren die Gefahren einer chronischen Toxizität, welche einerseits auf der Lipoidlöslichkeit dieser chlorierten Verbindungen und andererseits auf ihrer im Organismus nur langsam fortschreitenden Entgiftung bzw. Abbau beruht. Die durch diese Maßnahme entstandene Lücke im Arsenal der Pflanzenschutzmittel wird in zunehmendem Maße von den phosphorhaltigen organischen Wirkstoffen ausgefüllt. Ein großes Problem bei der Entwicklung dieser phosphorhaltigen Insektizide war lange Zeit ihre hohe akute Toxizität. Dieses Problem wurde jedoch mit dem Auffinden des Malathions überwunden. Malathion war nämlich das erste phosphorhaltige Insektizid mit einer ausgesprochen geringen akuten Toxizität (LD₅₀ : 1400-2800 mg/kg bei Ratten).

Die Synthese des Malathions könnte - mit Ausnahme des benötigten Phosphors - auf der Basis der Kohleverflüssigungsprodukte Methanol, Äthanol, Schwefel und Benzol vorgenommen werden, wie das Schema 6-10 zeigt.



Schema 6-10. Malathion auf der Basis Kohleverflüssigung

Schmieröladditive. Dithiophosphorsäurederivate stellen auch die wirksame Komponente von modernen Schmieröladditiven, insbesondere von Antioxidantien, dar^{17,18)}. Die bekanntesten dieser Wirkstoffe sind Metallsalze, z.B. Zink- und Bariumsalze, von Dialkyldithiophosphorsäuren:



Me = Zn, Ba; R = Hexyl, Äthylhexyl, Octyl.

Um diesen Additiven eine für die erfolgreiche Anwendung gute Ölöslichkeit zu vermitteln, werden hier allerdings die Dithiophosphorsäureester höherer Alkohole (z.B. Hexyl-, Äthylhexyl-, Octylalkohole) eingesetzt als bei der Insektizidsynthese. Solche Alkohole können ebenfalls aus Kohleverflüssigungsprodukten gewonnen werden, und zwar entweder direkt aus den Produkten der Benzinsynthese oder über die Oxosynthese an geeigneten Olefinen der Benzinsynthese.

6.3.7 Synthetische Schmieröle

Synthetische Schmiermittel spielen neben den Schmierstoffen auf Mineralölbasis eine bedeutende Rolle. Ihre Entwicklung wurde teilweise durch die Knappheit an natürlichen Schmierölen in Kriegszeiten, zum größten Teil jedoch durch das Auftreten von speziellen Schmierproblemen im Zusammenhang mit der raschen Entwicklung der Technik bedingt und gefördert. Typische Probleme dieser Art sind etwa die Einhaltung von geringen Viskositätsänderungen über größere Temperaturbereiche, sowie chemische Stabilität über längere Zeiträume und unter extremen Bedingungen (Flugbetrieb).

Prinzipiell kommen für die Verwendung als synthetische Schmieröle eine ganze Reihe von Verbindungsklassen wie Kohlenwasserstoffe, Ester, siliciumhaltige Verbindungen, Chlorkohlenwasserstoffe etc. in Betracht¹⁸⁾. Im Rahmen dieser Studie

dürften jedoch die synthetischen Kohlenwasserstoffe, die Ester, und die Chlorparaffine als wichtigste Folgeprodukte der Kohleverflüssigung in Frage kommen. Da die Verwendung von Kraftstoffen - gleichgültig welcher speziellen Art sie sind - stets auch die Verwendung von Schmiermitteln bedingt, handelt es sich bei den in diesem Abschnitt besprochenen Produkten eigentlich nicht um Nebenprodukte, sondern mehr oder weniger um sehr erwünschte Begleitprodukte der Kraftstoffherstellung auf Basis Kohle.

6.3.7.1 Synthetische Kohlenwasserstofföle

Die synthetischen Kohlenwasserstofföle sind mit die ältesten Typen der synthetischen Schmieröle, die entwickelt wurden. Ihre hauptsächlichen Vertreter sind die Polymerisatöle, gewisse Alkylaromaten, sowie Syntheseöle, welche durch dechlorierende Kondensation von Chlorparaffinen hergestellt werden.

Die Polymerisatöle werden durch Polymerisation von α -Olefinen, vorzugsweise von Äthylen, hergestellt. Lange Zeit kam dafür vorwiegend nur die kationische Polymerisation mit Friedel-Crafts-Katalysatoren in Frage. Neuerdings wurde jedoch auch über die Darstellung von Äthylenpolymerölen mittels Ziegler-Katalysatoren berichtet¹⁸⁾. Die Äthylenpolymeröle¹⁹⁾ zeigen tiefere Stockpunkte und Conradson-Werte als Mineralöle vergleichbarer Viskositäten. Diese erwünschten bevorzugten Eigenschaften können jedoch nur erreicht werden, wenn das Äthylen-Ausgangsmaterial sehr rein ist und insbesondere keinen Schwefelwasserstoff enthält¹⁸⁾. Das bei der Benzinsynthese anfallende Äthylen sollte deshalb ganz besonders geeignet sein als Einsatzstoff für die Synthese von hochwertigem Polymerisatöl.

Weniger geeignet als Schmieröle sind offenbar die Polymerivate des Propylens und der n-Butene¹⁸⁾. Dagegen wurde die Polymerisation von höheren Olefinen sehr eingehend bearbeitet.

Dabei zeigte sich, daß die Eigenschaften der Polymerivate umso besser waren, je höher der Anteil an unverzweigten α -Olefinen und je reiner das Ausgangsolefin war¹⁸⁾. Demgemäß dürften die höheren α -Olefine der Benzinsynthese wiederum sehr geeignete Ausgangsmaterialien sein.

Die Synthese der Alkylaromatenöle steht historisch gesehen im engen Zusammenhang mit der Entwicklung der Benzinsynthese²⁰⁻²³⁾. Hierbei werden Paraffinkohlenwasserstoffe der Kogasin-Fraktion chloriert und anschließend in einer Friedel-Crafts-Synthese mit Aromaten umgesetzt. Nach umfangreichen Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen der Konstitution (Länge der Seitenkette, Natur des aromatischen Ringes) und den physikalischen Eigenschaften, erwiesen sich Kogasin-Paraffine der Siedefraktion 280-320° und Naphthalin als die geeignetesten Ausgangsmaterialien für die Synthese von wertvollen Schmierölen²³⁾.

Ein dritter Syntheseweg zu Kohlenwasserstoffölen besteht schließlich in der dechlorierenden Selbstkondensation von Chlorparaffinen. Dabei werden Paraffine zunächst chloriert und anschließend mit aktiviertem Aluminium enthalogeniert. Auch diese Schmieröle wurden teilweise im Zusammenhang mit der Benzinsynthese entwickelt^{20,22)}, und die Paraffinkohlenwasserstoffe der Benzinsynthese eignen sich sehr gut für diese Synthese.

6.3.7.2 Esteröle

Die Entwicklung der modernen Flugzeugindustrie stellte an die Schmieröle zuvor nicht bekannte Anforderungen in Bezug auf die Schmierfähigkeit, Oxidationsbeständigkeit und Alterungsstabilität. Hier erwiesen sich insbesondere Ester, bestehend aus Dicarbonsäuren und Alkoholen bzw. Dicarbonsäuren, Polyglykolen und Alkoholen als sehr brauchbar und wurden bald die mengenmäßig wichtigsten Vertreter unter den synthetischen Schmierölen schlechthin¹⁸⁾. Einige dieser Ester könnten eben-