

001048

HAUPTLABORATORIUM  
Versuchsgruppe Nr. 219  
B. 379/43 a

Leuna Werke, den 31.3.1943

3979-30/4.02

77

Dr. Gemassmer, Dr. Barkow, Dr. Rennhak

Untersuchung von estnischem Schieferöl unter besonderer  
Berücksichtigung der Verwendbarkeit als Rohprodukt für die  
Oxo-Synthese und für chemische Verarbeitung

Inhaltsangabe

	Seite
<u>Einleitung</u>	
Darlegung des Zieles der Arbeiten	3
<u>Versuchsteil</u>	
Analytische Untersuchung des rohen Schwelöles	3 u. 4
Destillation des rohen Schwelöles	4
<u>Benzin bis 200°</u>	
Analytische Untersuchung	4
Oxierung und Abtrennung der Alkohole	5
<u>Mittelöl 200 - 250°</u>	
Analytische Untersuchung	5
Oxierung	5
<u>Mittelöl 200 - 300°</u>	
Analytische Untersuchung	6
Oxierung	6
<u>Mittelöl 230 - 340°</u>	
Selektivraffination mit fl. SO <sub>2</sub> /Butan	6
Analytische Untersuchung	7
Direkte Sulfierung der Fraktion	7
Oxierung der Fraktion 230 - 340°	8
<u>Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	8
Übersichtstabelle	9

Nachdem die Ausgestaltung des Oxo-Verfahrens in der Oxo-Versuchsanlage in Leuna zu einem technisch brauchbaren kontinuierlichen Prozeß gelungen war, erschien es als eine der wichtigsten weiteren Aufgaben, neue ergiebige und billige Olefinquellen zu erschließen. Die Syntheseolefine aus der Kohlenoxydhydrierung sind teuer und außerdem auch nur in beschränkter Menge zugänglich. Im Zuge der Untersuchung anderer Ausgangsöle regte Dir. Dr. Bütetisch an, das olefinische estnische Schieferöl als Ausgangsprodukt für die Oxo-Reaktion und für chemische Verarbeitung zu untersuchen. Durch den bedeutenden Umfang des estnischen Schieferölvorkommens von ca. 5 Milliarden Tonnen Ölschiefer, die bei der Verschwelung etwa 1 Milliarde Tonnen Öl ergeben, erschien die Beschäftigung mit diesen Schwelölen als besonders lohnend.

Herr Dir. Dr. Winkler von der "Baltischen Ölkompagnie" vermittelte ein Faß (B.O.G.2.), welches am 9.7.1942 in Leuna eintraf und eine Probe des gesamten flüssigen Schwelanfalls darstellen soll. Leider war es trotz mehrfacher Bemühungen nicht möglich gewesen, das Schwelverfahren (Tunnelofen oder Pintschgenerator) festzustellen, nach dem dieses Produkt hergestellt wurde. Trotz dieses prinzipiellen Fehlers wurde das Öl eingehend untersucht, um grundsätzliche Erkenntnisse über die Eigenschaften desselben und vor allem auch über die möglichen Verarbeitungswege zu gewinnen.

Herr Dr. Pohl vereinbarte anlässlich eines Besuches in Estland vom 24. - 26. November 1942 die Lieferung mehrerer Faß von allen Ölkondensaten, die nach den beiden ausgeübten Schwelverfahren anfallen. Diese Proben sind jedoch noch nicht in Leuna eingetroffen und bei einer im Jänner 1943 erfolgten Rückfrage bei der Baltischen Ölkompagnie in Berlin, wußte die dortige Leitung nichts von den Probelieferungen. Da demnach die erwarteten Proben noch länger auf sich warten lassen werden, sollen die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen in diesem Bericht zusammengefaßt werden. Zu einem späteren Zeitpunkt werden wir, nach Untersuchung der in Aussicht stehenden Proben, das Gebiet in einem Bericht erschöpfender behandeln.

### Versuchsteil

Das im Faß B.O.G.2. am 9.7. eingetroffene estnische Schieferöl war sehr dunkel (braunschwarz) gefärbt und wies einen unangenehmen Geruch auf. Die analytischen Daten des Ausgangsöls finden sich in nachstehenden Zahlenwerten zusammengestellt.

#### Analytische Daten des Originalöls

Dichte	:	d <sub>20</sub> = 0,930																				
Engler-Dest.	:	<table> <tbody> <tr> <td>°C</td> <td>103</td> <td>130</td> <td>140</td> <td>160</td> <td>180</td> <td>200</td> <td>220</td> <td>240</td> <td>260</td> </tr> <tr> <td>ccm</td> <td>0,1</td> <td>0,15</td> <td>2,0</td> <td>4,0</td> <td>7,0</td> <td>10,0</td> <td>14,3</td> <td>18,4</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	°C	103	130	140	160	180	200	220	240	260	ccm	0,1	0,15	2,0	4,0	7,0	10,0	14,3	18,4	
°C	103	130	140	160	180	200	220	240	260													
ccm	0,1	0,15	2,0	4,0	7,0	10,0	14,3	18,4														
	:	<table> <tbody> <tr> <td>°C</td> <td>280</td> <td>300</td> <td>320</td> <td>340</td> <td>360</td> <td>365</td> <td>370</td> <td>R</td> </tr> <tr> <td>ccm</td> <td>24,0</td> <td>29,2</td> <td>36,4</td> <td>48,0</td> <td>68,4</td> <td>76,3</td> <td>86,1</td> <td>wurde fest</td> </tr> </tbody> </table>	°C	280	300	320	340	360	365	370	R	ccm	24,0	29,2	36,4	48,0	68,4	76,3	86,1	wurde fest		
°C	280	300	320	340	360	365	370	R														
ccm	24,0	29,2	36,4	48,0	68,4	76,3	86,1	wurde fest														
A.P.	:	nicht feststellbar (zu dunkel)																				

Flammpunkt	: 89,0°
Wassergehalt	: 1,9 % / 1,95 %
saure Öle mit 15 % NaOH	: 14,195 % Gew.
org. Säuren mit 10 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: 1,275 %
Säuren im Wasser	: 0,318 %
Olef. + Arom. (100 %ig. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	: 96,2 %
Bromzahl	: 23,9 (ungefähr 36 % Olef., wenn Mol 250)
Hartasphalt	: 8,11
Elementaranalyse	: C 82,0 H 9,90 N 0,58 S 1,03

Das rohe Schieferöl wurde fraktioniert destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

- 1.) 2 % Wasser
- 2.) 10 % Benzin bis 200° siedend
- 3.) 45 % Öle im Siedebereich von 200 - 430°C
- 4.) 38 % Rückstand von asphaltartiger Beschaffenheit

Die Ölfraction 200 - 430°C wurde in mehreren Ansätzen im Vakuum rektifizierend destilliert, so daß schließlich für die weiteren Untersuchungen nachstehende Fraktionen zur Verfügung standen.

- 1.) Benzin bis 200° siedend ca. 10 % des rohen Schieferöls
- 2.) Mittelöl 200 - 250° sied." 10 %
- 3.) " 200 - 300° " " 13 %
- 4.) " 230 - 340° " " 25 %

Die analytischen Zahlen, sowie die Art der Bearbeitung finden sich für jede Fraktion getrennt auf den nächstfolgenden Seiten.

#### Benzin bis 200°C

$d_{20} = 0,759$ ; A.P. = + 27,1°C; saure Öle = 0,132 %

Englerdestillation: 

74	100	120	140	160	180	190	210	R	CO
15,5	49,5	71,5	81,5	90,5	95,5	98	1,4	ccm	= %

Elementaranalyse: C = 84,75 %  
H = 13,44 %  
O = 0,11 %  
S = 0,90 %

Aromaten + Olefine: 59,9 % (100 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

löslich in Phosphorschwefelsäure : 64 %

Molg. (Benzol) = 120 = C<sub>9</sub> (im Mittel)

J.Z. (Hanus) = 58,56 = 30 % Olefine

Jodrhodanzahl = 93,1; 95,9 = 48 % Olefine

Jodzahl berechnet für 100 % Olefin = 200

S.Z. = 1,65

Das Benzin sieht gelblich aus und weist einen unangenehmen Geruch auf. Es wurde ohne Raffination direkt in mehreren Autoklavversuchen oxiiert. Es zeigte sich, daß für die Oxierung im Gegensatz zu anderen Olefinen dieser Kettenlänge eine höhere Umsetzungstemperatur erforderlich ist. Bei etwa 190°C wurde das Maximum des Umsatzes erreicht. Es gelang, bei dieser Temperatur 40 - 45 % des Gesamteinsatzproduktes in sauerstoffhaltige Verbindungen überzuführen. Durch Destillation des rohen Umsetzungsproduktes wurde eine alkoholreiche Hauptfraktion mit ca. 70 % Alkoholgehalt isoliert. Der unangenehme Geruch des Ausgangsbenzins ist in der Alkoholfraktion verschwunden.

Analysendaten der Alkoholfraktion:

Siedebereich: 160 - 270°C (C<sub>8</sub> - C<sub>12</sub>-Alkohole)

d<sub>20</sub> = 0,853; OH.Z. = 223; CO.Z. = 16,5; V.Z. = 45.

Die Fraktion enthält noch etwas Aldehyd, da die Hydrierung infolge des hohen Schwefelgehaltes mit dem Kobaltkontakt nicht voll gelang.

Mittelöl Fraktion 200 - 250°C

Von dieser Fraktion standen nur sehr kleine Mengen zur Verfügung. Die rohe Fraktion wurde daher nicht weiter untersucht, sondern zur Befreiung von sauren Ölen und basischen Stickstoffverbindungen mit Lauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Das gewaschene Produkt war nach nochmaliger Destillation hell gefärbt und wies nachstehende Kennzahlen auf.

d = 0,849; A.P. = 32,6°; Aromaten + Olef. = 32,2 % (100%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Engleranalyse:	205	215	220	230	240	250	260	270	280°	R	CO
	1,5	5,5	30,5	64,5	82,5	92,5	96	98	1,8	%	

Elementaranalyse: C = 85,6; N = 0,38; H = 12,53; S = 1,28;

S.P.L. (Kattwinkel) : 63 %; V.Z. = 3,3; S.Z. = 0,0

Molg. (Benzol) : 162; OH.Z. = 6,6;

Jodzahl (Hanus) : 58,6

" (Kaufmann) : 85

" (Klein) : 60

Jodrhodanzahl : 42,5

In die Oxo-Reaktion eingesetzt ergab diese Fraktion zu 20 - 22 % sauerstoffhaltige Produkte, die nach der OH-Zahl vorwiegend Alkohole darstellen. Wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Fraktion, konnten die Alkohole nicht abgetrennt werden.

Die aus mehreren Versuchen vereinigten oxiierten und hydrierten Produkte wurden zur Abtrennung der hochsiedenden Nebenprodukte destilliert und sodann aus einem Teil der Alkohol über den Borsäureester abgetrennt. Der Alkohol zeigte hellgelbe Farbe und dunkelte nicht nach. Ein Teil des Alkohols wurde mit Chlorsulfonsäure sulfiert und das Alkoholsulfat waschtechnisch ausgeprüft. Ein Teil des rohen alkoholhaltigen Umsetzungsproduktes wurde direkt, im Gemisch mit dem Neutralöl, sulfiert und ebenfalls ausgeprüft. Die Alkohol-

sulfate, die etwa den Alkohol-C-Zahlen 14 - 15 entsprechen, erwiesen sich bei der waschtechnischen Ausprüfung dem Leuna-Mersolat als annähernd ebenbürtig.

Mittelöl Fraktion 200 - 300°C

Diese Fraktion wurde nach erfolgter analytischer Untersuchung mit Lauge und Schwefelsäure gewaschen und sodann nochmals überdestilliert. Die Analysendaten des rohen und des gereinigten Öles finden sich in nachstehender Tabelle gegenübergestellt.

Rohe Fraktion		Gereinigte Fraktion	
d <sub>20</sub>	= 0,862	d <sub>20</sub>	= 0,846
A.P.	= 38,30	A.P.	= 38,10
Br.Zahl	= 19	Br.Zahl	= 23,0
Arom. + Olef.	= 52,7 %	Arom. + Olef.	= 50,1 %
saure Öle	= 4,058 Gew%	S.Z.	= 1,0
Elementaranalyse	= C = 85,40 H = 12,27 N = 0,14 S = 0,88	Elementaranalyse	= C = 85,46 H = 12,65 N = 0,39 S = 0,89

Von der raffinierten Fraktion wurden weiterhin bestimmt:

OH.-Z. = 0,0; CO.-Z. = 0,0; V.Z. = 3; lösl. in Phosphorschwefelsäure = 60 %;  
 Molg. (Benzol) = 176; Kohlenstoffzahl = C<sub>12</sub>/C<sub>13</sub>;  
 Jodzahl (Hanus) = 62; Jodrhodanzahl = 18,3/19,1;  
 Jodzahl für 100 % = 145  
 Olefin berechnet

Die Oxierung wurde in mehreren Autoklaveinsätzen durchgeführt. Es gelang hierbei, nicht mehr als 20 % des Einsatzproduktes in sauerstoffhaltige Verbindungen umzusetzen.

Mittelöl Fraktion 230 - 340°C

Diese Fraktion lag in größerer Menge vor. Ein Teil wurde so wie die vorher beschriebene Fraktion mit Lauge und Säure gewaschen und ein Teil wurde durch Behandlung mit Selektivlösungsmittel raffiniert.

Die Selektivraffination erfolgte durch 2-maliges Behandeln des Öles mit flüssigem SO<sub>2</sub> und Butan bei -30° im Verhältnis Öl : SO<sub>2</sub> : Butan = 1 : 3 : 3. Hierbei gingen etwas mehr als 50 % des Öles in den Extrakt, der sehr dunkel gefärbt war. Das Raffinat war gelblich gefärbt und dunkelte nicht mehr nach. Die Analyseergebnisse finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Engleranalyse

232	250	260	270	280	290	300	310	320	325	330	339 °C
-	1	3	13,5	31,5	49,5	67	81	91	94,5	96	98 %

	rohe, unge- reinigte Fraktion	mit Lauge und Säure gewa- schenes Öl	mit SO <sub>2</sub> /Butan raffiniertes Öl
Dichte bei 20°	0,917	0,889	0,830
S.P.L.	71 %	66 %	50 %
S.Z.	13,5	0,6	0,0
J.Z. (Hanus)	36, 40	30, 31	44
J.Z. (Blumrich + Kaufmann)	27, 30		
Jodrhodanzahl	37,8	14,2	29
Bromzahl Winkler als J.Z. berechnet	43	20	28,5
Molekulargewicht	210, 209	212, 217	215
Anilinpunkt	29,9°	-	57,3°
theoretische J.Z. für 100 % Olefin	120	120	120
theoretische OH.-Z. für 100 % Alkohol	230	230	230
OH.-Z.	75, 78	0,0	0,0

a) Versuche zur direkten Sulfierung des Mittelöls, Fraktion 230 - 340°C

Um festzustellen, ob sich aus dem estnischen Schieferöl durch Direktsulfierung brauchbare Produkte gewinnen lassen, wurden unter normalen Sulfierungsbedingungen Schieferölproben mit Chlorsulfonsäure, Schwefelsäure und Acetylschwefelsäure behandelt. Es wurde sowohl das phenolhaltige, wie auch das entphenolierte Produkt behandelt.

rohes phenolhaltiges Öl

entphenoliertes Öl

50 g Öl + 17 g HSO<sub>3</sub>Cl

es reagieren 62 % des Öles

es reagieren 25 % des Öles

Sulfonat ist schwarz u. klebrig

Sulfonat ist schwarz u. fest

50 g Öl + 15 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.

es reagieren 60 % des Öles

es reagieren 7 % des Öles

Sulfonat ist dunkel, sieht wie Harz aus

Sulfonat ist braunes Pulver.  
In erster Linie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

50 g Öl + 43 g Acetylschwefelsäure

es reagieren 40 % des Öles

es reagieren 29 % des Öles

Sulfonat ist braun und körnig

Sulfonat ist körnig und braun

Die mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfierungsprodukte haben kein nennenswertes Schaum- und Netzvermögen und erscheinen nicht brauchbar. Die Sulfierungsprodukte mit Chlorsulfonsäure und Acetylschwefelsäure sind im Schaum nicht schlecht. Eine Verwendung als Waschmittel erscheint wegen der dunklen Farbe ausgeschlossen. Für technische Emulgatoren etc. könnten sie ebenfalls Verwendung finden.

b.) Oxierung des Mittelöls Fraktion 230 - 340°

Von dieser Fraktion wurden sowohl das rohe Destillat als auch die durch Waschung mit Lauge und Säure und durch Selektivraffination vorgereinigten Öle eingesetzt.

Das rohe Öl läßt sich zu ca. 18 % in sauerstoffhaltige Verbindungen überführen. Es gelang jedoch nicht, daraus einen Alkohol abzutrennen, der einwandfrei ist. Alle Alkoholfraktionen, auch die über Borsäure gereinigten, haben einen unangenehmen Geruch und dunkeln leicht nach. Eine Reinigung der Alkohole mit Lauge ist sehr verlustreich.

Die vorgereinigten Öle lassen sich zu ca. 20 % beim mit Lauge gewaschenen Öl und ca. 12 % beim selektivraffinierten Öl in sauerstoffhaltige Verbindungen überführen. Die Alkohole lassen sich im Gemisch mit dem Neutralöl sulfieren und geben hellgelbe Sulfate, die in ihren Eigenschaften mit den aus Erdölölefinen gewonnenen Produkten viel Ähnlichkeit haben.

Zusammenfassung

Estnisches Schieferöl wurde durch rektifizierende Destillation in mehrere Fraktionen zerlegt und diese als Einsatzprodukt für die Oxo-Synthese und für Direktsulfierung geprüft.

Die bis 200° siedenden Anteile sind ohne jede Vorbehandlung direkt oxierbar, wobei 40 - 45 % des Produktes in Alkohole überführbar sind. (C-Zahl dieser Alkohole C8 - C13)

Alle über 200° siedenden Anteile müssen, ehe sie einer weiteren chemischen Umsetzung unterworfen werden, mit verdünnter Schwefelsäure und Lauge gewaschen werden, oder durch eine selektive Raffination, wie z.B. mit flüssigem SO<sub>2</sub> und Butan vorgereinigt werden. Die vorraffinierten über 200° siedenden Öle lassen sich über die Oxo-Reaktion zu etwa 20 % in Alkohole umwandeln. Durch Direktsulfierung der vorraffinierten Öle lassen sich ca. 25 - 30 % in Sulfonate überführen, die jedoch wegen der dunklen Farbe nur als technische Emulgatoren oder Spalter Verwendung finden können. Der erzielbare Umsatz von etwa 20 % bei der Oxierung liegt in der selben Größenordnung wie er bisher bei Einsatz von Krackgasölen auf Erdölbasis erzielt werden konnte. Der Umsatz von 20 % ist so gering, daß sich eine Wirtschaftlichkeit nur bei sehr niedrigem Einstandspreis des Schieferöls ergeben wird.

Sollen aus den Alkoholen durch Sulfierung Waschmittel hergestellt werden, so ist es nicht erforderlich, die Alkohole rein abzutrennen, sondern sie können gemeinsam mit dem Neutralöl sulfiert und das Neutralöl durch Extraktion abgetrennt werden.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Zahlenwerte gegenübergestellt.