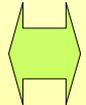


2.1.4. Nachwachsende Rohstoffe
2.1.4.1. Kohlenhydrate

ASPEKTE NACHWACHSENDER ROHSTOFFE

- Für:**
- Schonung fossiler Ressourcen
 - Schonung der Umwelt
 - Energieeinsparung
 - günstige CO₂ Bilanz
 - Abbau von Agrarüberschüssen
 - Abbaubarkeit
 - Innovationsanstoß



- Wider:**
- Monokulturen
 - Landnutzung für Chemie
 - Regenwaldvernichtung
 - Neo-Kolonialismus

"Ein langer Marsch beginnt mit dem ersten Schritt"
 Chinesisches Sprichwort

106 98-06-14-09

H. J. Richtler, J. Knaut, Fat Sci. Techn., 93 (1991) 1

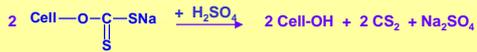
MARKTPREISE AUSGEWÄHLTER ROHSTOFFE, GRUND- UND ZWISCHENPRODUKTE IN DEUTSCHLAND (DM/t)

	Fossile Basis	Nachwachsende Basis	
Rohstoffe			
Rohöl	*218,-	Mais	150,-
Erdgas	335,-	Weizen	193,-
Naphtha	*267,-	Sojabohnen	418,-
Grundprodukte			
Benzol	485,-	Rapsöl	870,-
Ethylen	650,-	Palmöl	620,-
Propylen	480,-	Melasse	260,-
Methanol	190,-	Zucker	780,-
Ammoniak	177,-	Stärke	535,-
Zwischenprodukte			
Ethylanoxid	1000,-	Sorbit	1251,-
Propylenoxid	1800,-	Glycerin	2000,-
1,2-Propandiol	1300,-	Furfural	1400,-
1,4-Butandiol	3000,-	Zitronensäure	2000,-
Acrylsäure	2150,-	Fettalkohole	1700,-

106 98-06-23-01

(Stand August 1993; 1 \$ = 1,70 DM)

HERSTELLUNG VON VISKOSE



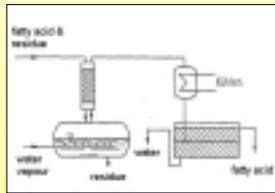
TECHNISCH WICHTIGE GÄRUNGSPROZESSE

Zielprodukt	Substrat	Mikroorganismus	Reaktionsbedingungen
Anaerobe Prozesse			
Ethanol	Kohlenhydrate Zellstoffablaugen Holzuckerlösung	Hefen (<i>Saccharomyces</i>)	T = 30 °C
Glycerol/Ethanol	Kohlenhydrate	Hefen (<i>Saccharomyces</i>)	T = 30 °C Zusatz. Na ₂ SO ₄
Milchsäure	Kohlenhydrate	Milchsäure- bakterien	T = 40..50 °C pH: 5..6, Kalksteinzugabe
Butanol/Aceton	Kohlenhydrate	<i>Bacterium Clostridium acetobutylicum</i>	
Aerobe Prozesse			
Citronensäure	Kohlenhydrate (n-Paraffine)	Schimmelpilze (<i>Penicillium</i> - und <i>Aspergillus</i> -Arten)	T = 30 ...35 °C

2.1.4.2 Fette

Separation of Fatty Acids

Steam distillation

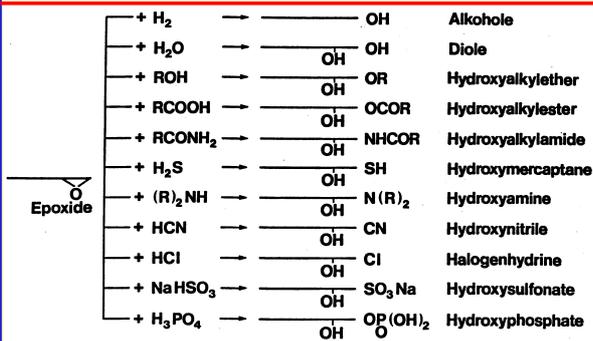


Disadvantage:
- destruction of products
- waste water

Alternative separation methods

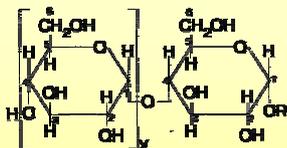
Still distillation	Fractional crystallisation at low temperature
Falling-film evaporator	Liquid-liquid extraction
Distillation with side stream	Urea clathrate
Fractional crystallization	
Umweltung	

UMSETZUNG VON EPOXIDEN DER FETTSÄUREN



Reaktionsschema: Umsetzung von Epoxiden mit H-aciden Partnern

GLYKOSIDE

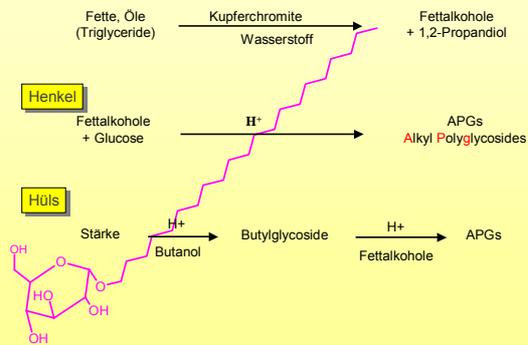


R-OH: Fett-, Ziegler-, Ober-Alkohol (C₆-C₂₂)
 X ≥ 0, vorzugsweise 0, 1, 2, 3
 glycosidische Bindung -α, β
 G- G-Verknüpfung: 1,4; 1,6; ...

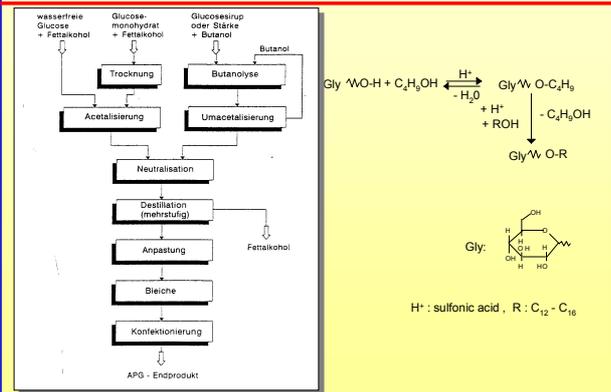
Isomeriemöglichkeit:

X	Isomerenzahl
0	2
1	16
2	140
3	1216

ALKYLPOLYGLYKOSIDE



HERSTELLUNG VON ALKYPOLYGLYKOSIDEN



Biodiesel



Maximaler Zusatz:
 DK (EN 590) - max. 5 Vol.% FAME
 VK (EN 228) - max. 5 Vol.% Ethanol
 VK (EN 228) - max. 15 Vol.% Ether

1 ha Raps - 1500 L Biodiesel

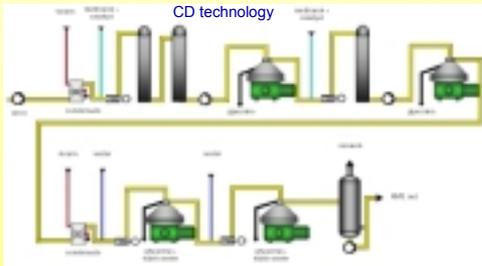
2004
 D 1,2 Mio t
 F 0,52 Mio t
 I 0,37 Mio t
 E 0,12 Mio t

FAME - Fatty Acid Methyl Ester
 RME - Rapsölmethylester

D: 1800 Tankstellen für ca. 300000 PKW

B.-R. Altmann, Erdöl Erdgas Kohle, 121 (2005)156

Production of Biodiesel

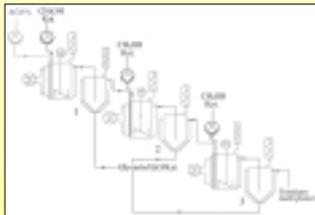


rape oil + MeOH → RME + glycerin

catalyst: NaOH / KOH anhydrous
 pressure: p = 1 at, T = 60°C excess of methanol

advantage: no waste products disadvantage: loss of catalyst caused by soap formation
 feed must be free of fatty acids

Multifedstock Process



series of CSTR with intermediate separation of glycerine
 catalyst: p-toluene-sulfonic acid
 T = 80°C
 X > 95%

advantage: usage of water containing feed,
 processing of used fats

Properties of Biodiesel

Advantages	Disadvantages
lower soot formation (ca. 50 %)	higher NO _x emission
sulphur free (< 10 ppm)	does not burn residue-free
no aromatics	reduced power (-5%)
increased cetan number (54-58)	higher fuel consumption (+5%)
zero CO ₂ emission in balance	damage to coatings and seals
non hazardous mixture flash point: ~ 170°C (conventional diesel: 60°C)	
biodegradable	

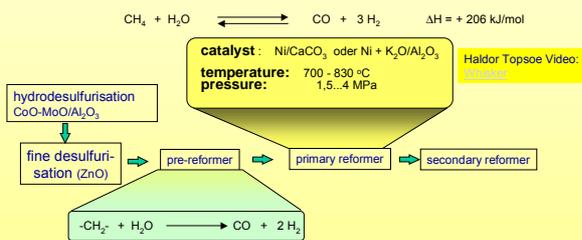
2.2 Basisprodukte der industriellen Synthese

2.2.1 C1-Komponenten

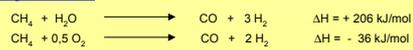
2.2.1.1 Synthesegas und Synthesegaskomponenten

Syngas Production from Natural Gas

allothermic catalytic gasification (steam reforming)



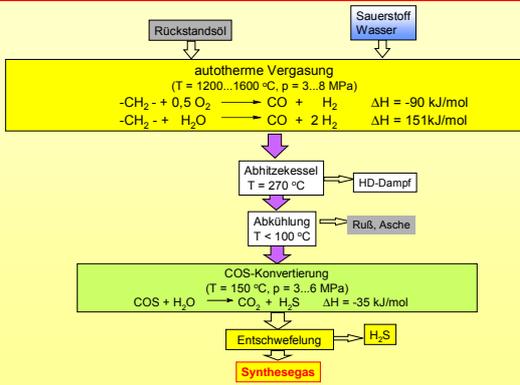
autothermic gasification



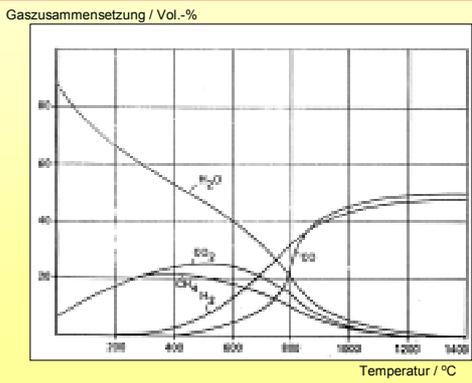
Production of Synthetic Gas

1. From coal
2. From Natural Gas
3. From Crude Oil

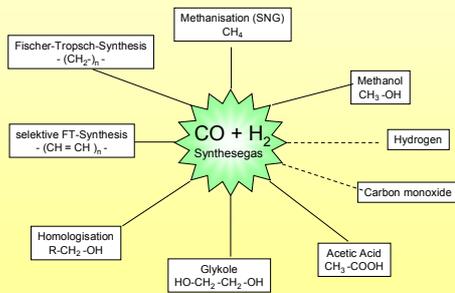
Synthesegas aus Rückstandsölen



ZUSAMMENSETZUNG VON SYNTHEGAS



Chemistry of Syngas

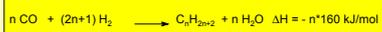


Utilisation of Syngas

1. Fischer Tropsch Synthesis

FISCHER-TROPSCH-Synthesis

1. Arbeitsgemeinschaft Lurgi-Ruhrchemie (fixed bed reactor)



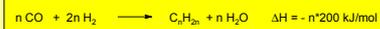
Catalyst: Fe/Co-haltig, T = 160 °C, p = 0,1 MPa,
 produkt: wax, diesel fuel

2. Synthol (airborne dust reactor)

catalyst: Fe-cont, T = 350 °C, p = 2,3 MPa,
 produkt: fuel, acetone, alcohols

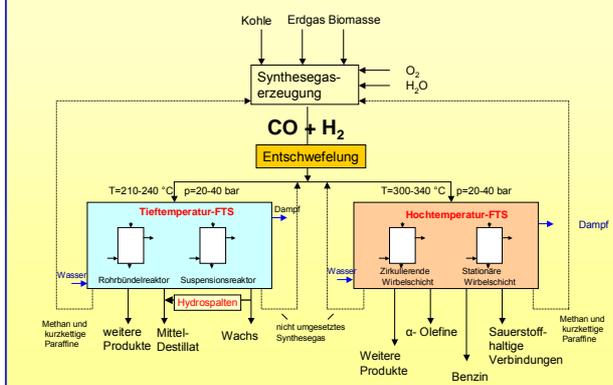
Product	yield / %
C1-C4	43
C5-C14	40
> C14	10
O-cont	7

3. modified Fischer-Tropsch-synthesis

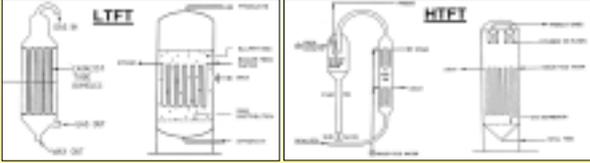


catalyst: Fe/Cu/K, T = 300 °C, p = 1...2 MPa,
 produkt: 1-Olefine

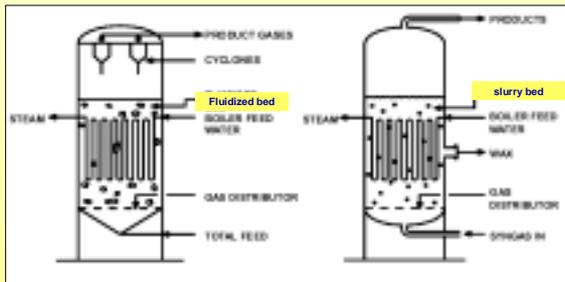
Fischer-Tropsch-Technologie



FISCHER-TROPSCH Reactors



FISCHER-TROPSCH Reactors



Sasol Advanced Synthol Reactor for high-temperature Fischer-Tropsch

Sasol Slurry Phase Distillate Reactor for low-temperature Fischer-Tropsch

B. Jager, P. van Berge, A.P. Steynberg, Stud. Surf. Sci. Catal., 136 (2001) 63

Synthol Reactors in Secunda (RSA)



Gas To Liquid (GTL) via Fischer-Tropsch

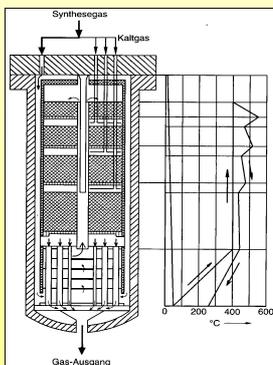


Erdöl Erdgas Kohle 7/8 (2004)

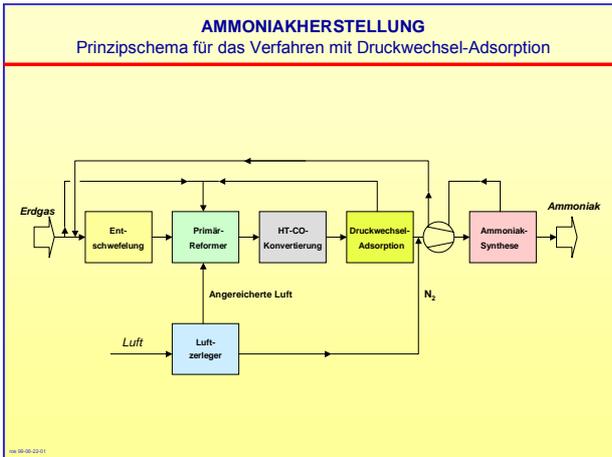
Utilisation of Syngas

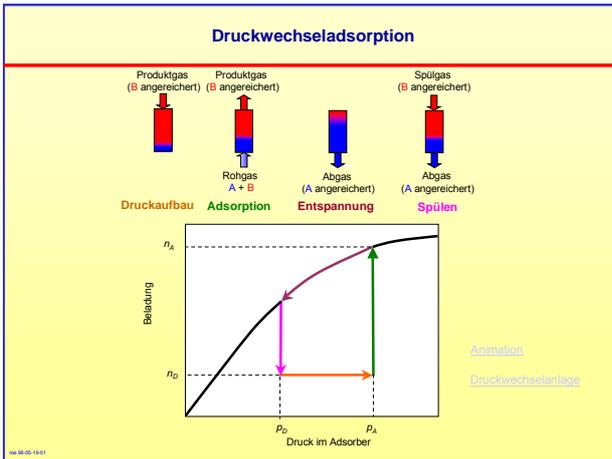
1. Fischer Tropsch Synthesis
2. Synthesis of Ammonia

Ammoniakreaktor



Animation

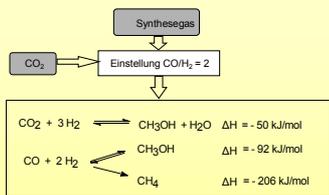




Utilisation of Syngas

1. Fischer Tropsch Synthesis
2. Synthesis of Ammonia
3. Synthesis of Methanol

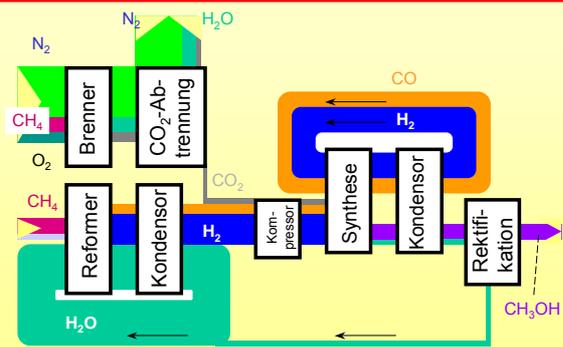
Methanolsynthese



	Hochdruck	Mitteldruck	Niederdruck
Druck / MPa	34	10...15	5...10
Temperatur / °C	320...380	200...350	240...260
Katalysator	ZnO-Cr ₂ O ₃	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃
	BASF	Haldor-Topsoe	ICI

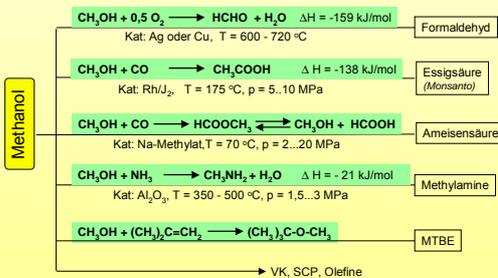
© WS 02/04

PRINZIPIELLES SANKEY-DIAGRAMM FÜR DIE METHANOLSYNTHESE



© WS 02/04

METHANOLCHEMIE

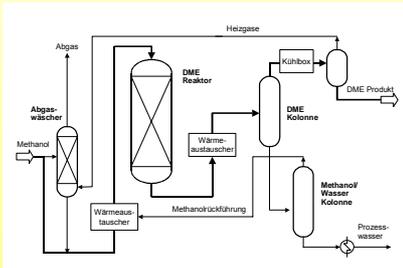


© WS 02/04

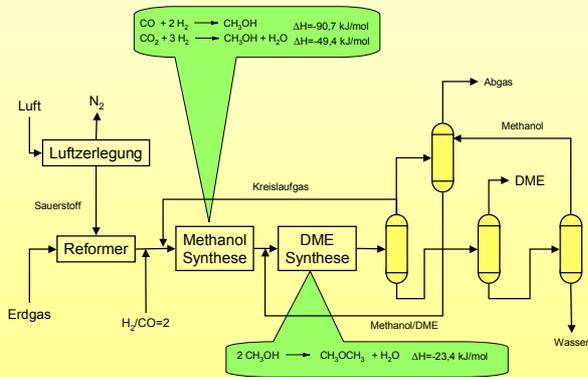
Comparison of Physical Properties of Fuel Components

Name	DME	Propane	Methane	Methanol	Gasoil
composition	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	CH ₄	CH ₃ OH	
Molec. weight	46,07	44,1	16,04	32,04	
T _{boiling}	-24,8	-42,1	-161,5	64,7	150 - 370
Density kg/m ³	666	501	-	792	<845
Vapour pressure	0,51	0,85	-	-	-
Explosion range Vol. % in air	3 -17	2,1-9,5	5-15	5,5-44	0,6-6,5
Cetan number	55-60	5	0	5	40-55
Energy density MJ/kg	28,84	46,3	50	19,9	42,5

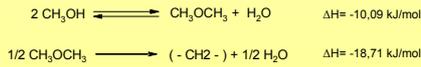
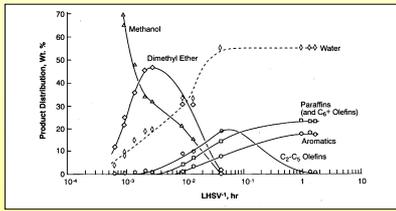
Lurgi Zwei-Stufen-Prozess



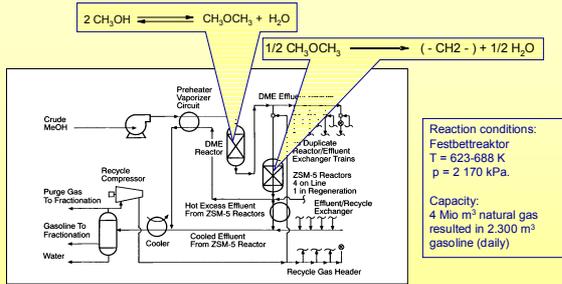
Kombinationsverfahren



Chemistry of Methanol to Gasoline Process



Methanol to Gasoline (MTG)



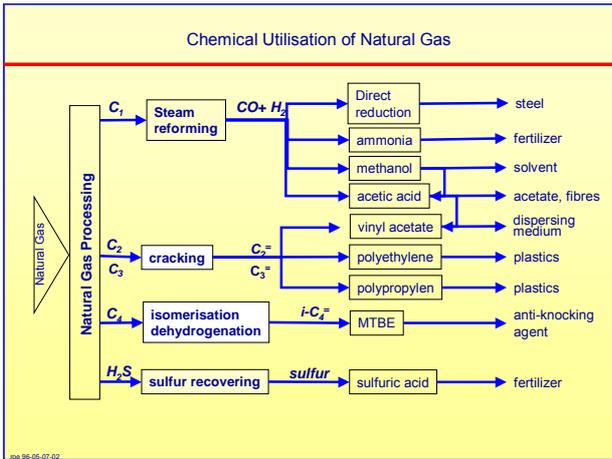
Flow sheet of the MTG unit of the Gas-To-Gasoline (GTG) complex in Montonui (New Zealand; 1985 - 1997)

Chang, C.D., Catal. Today, 13 (1992) 103

METHANOLVERWENDUNG

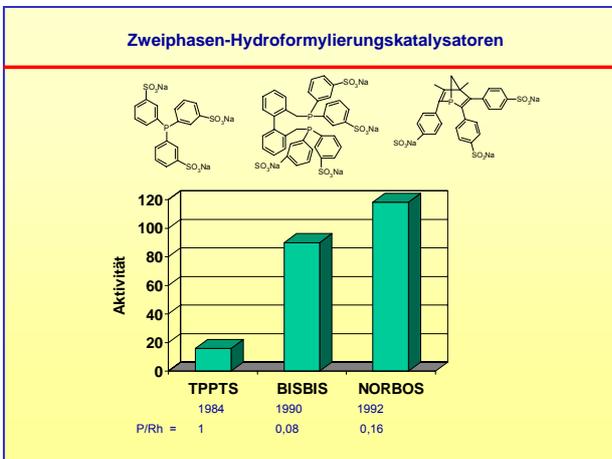
	USA %	Westeuropa %	Japan %
Formaldehyd	35	46	45
Essigsäure	12	6	9
Methylhalogenide	8	7	5
MTBE	9	6	3
Dimethylterephthalat	4	3	2
Methylamine	5	4	4
Methylmethacrylat	4	3	7
Lösemittel	8	4	6
andere			
Gesamtverbrauch (in Mio t)	3,66	3,87	1,31

Stand: 1983



Utilisation of Syngas

1. Fischer Tropsch Synthesis
2. Synthesis of Ammonia
3. Synthesis of Methanol
4. Hydroformylation

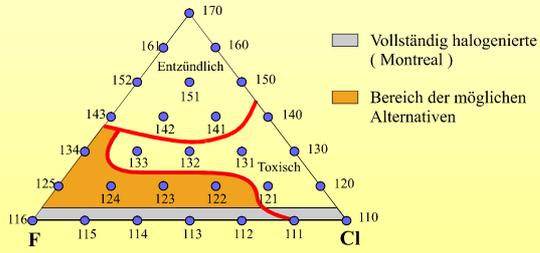


2.2.1.4 Formaldehyd

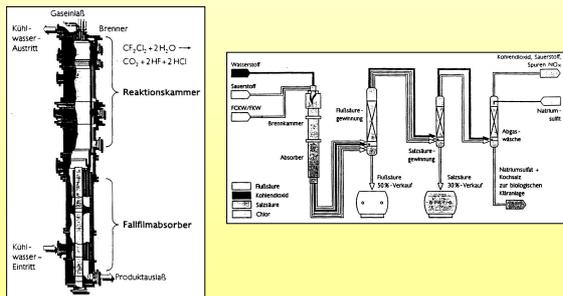
2.2.1.5 Ameisensäure

2.2.1.6 Blausäure

Etherivate der Frigene

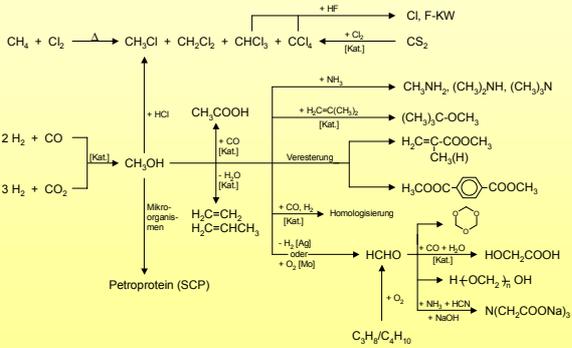


Recycling von FCKW und FKW

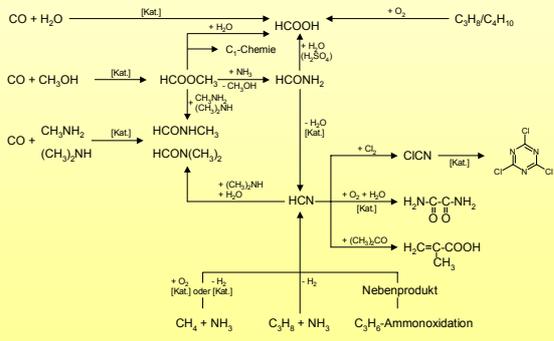


T = 2100 °C, Kapazität: 8 000 t, FCKW, Produkt: 6500 t HF, 12000 t HCl

C₁-Stammbaum



C₁-Stammbaum (II)



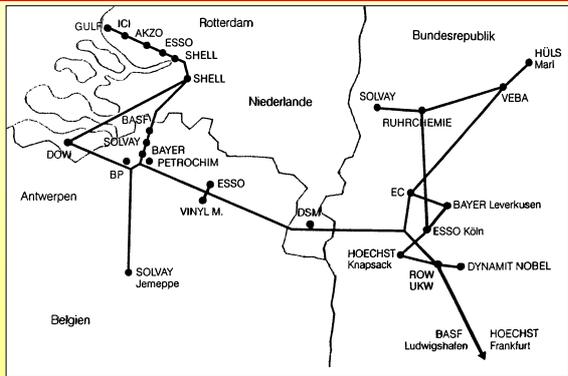
2.2.2 Olefine

Rohstoffpreise in Europa

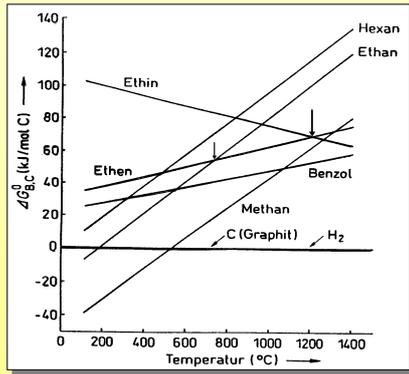
Produkt	US\$ / t
Ethylen	510-520
Propylen (polym.)	520-540
Butadien	280-290
Benzol	250-255
Toluol	235-240
Xylol rein	285-290
p-Xylol	680-700
o-Xylol	350-370
Styrol	655-685
Methanol (Prod. EU)	215-220
MTBE	285-290
Ethylenglycol	590-630
Acetonitril	730-760
Natriumcarbonat (krist.)	230-280
LDPE (Film)	750-800
HDPE (Spitzguß)	550-600
PP (Homopol., Spritzguß)	650-700
PS (Transparent)	900-1000
PVC	510-530

Spotmarkt
20. 3. 1996

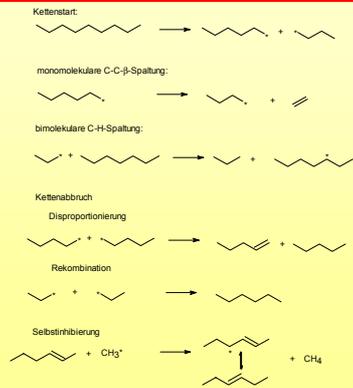
NORDWESTDEUTSCHER ETHYLENVERBUND



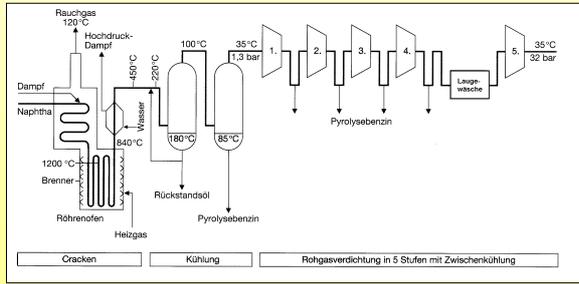
FREIE BILDUNGSENTHALPIE AUSGEWÄHLTER KOHLENWASSERSTOFFE



MECHANISMUS DER THERMISCHEN SPALTUNG



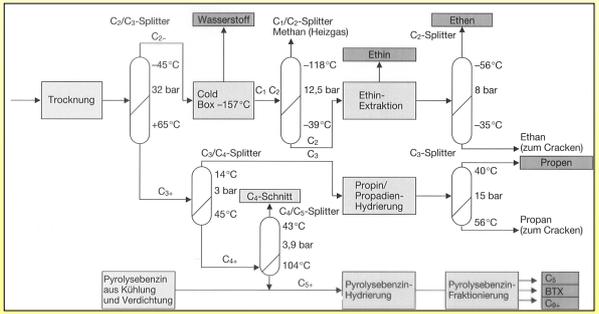
STEAMCRACKER Spaltung, Kühlung und Verdichtung



199 98-05-23-01

BASF Unterrichtshilfe, 1996

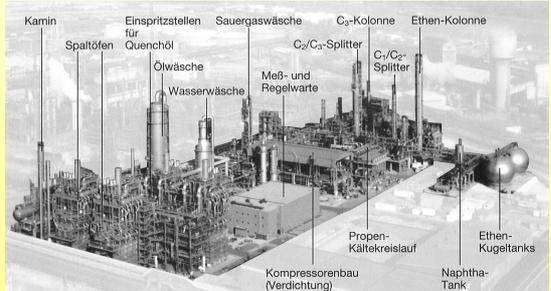
STEAMCRACKER Aufarbeitung der Rohgase



199 98-05-23-02

BASF Unterrichtshilfe, 1996

DER STEAMCRACKER 2 im Werk Ludwigshafen der BASF



199 98-05-23-11

BASF Unterrichtshilfe, 1996

Meldung von der Steuerwarte:

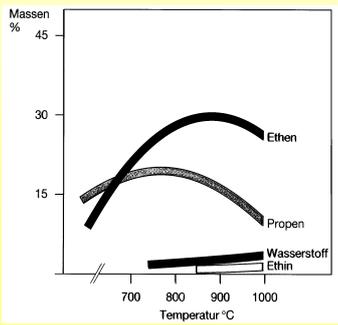
Kompressor ausgefallen!

Sofort Gasstrom unterbrechen!!

WAS TUN?

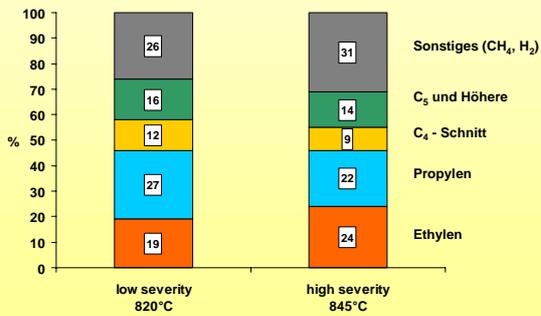
EINFLUSS DER CRACKTEMPERATUR AUF DIE SPALTGASZUSAMMENSETZUNG

Naphtha-Spaltung

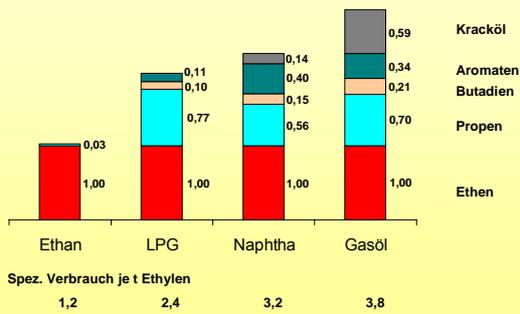


AUSBEUTE VON SPALTPRODUKTEN NACH FAHRWEISE

Einsatzrohstoff:
Naphtha



AUSBEUTESPEKTRUM DES CRACKERS IN ABHÄNGIGKEIT VON DEM EINGESETZTEN ROHSTOFF



Quelle: EC/Petrochemie

ZUSAMMENSETZUNG EINES C₄-SCHNITTES BEIM NAPHTHA-STEAMCRACKEN UND GASÖL-KATCRACKEN

Spaltprodukte	Steamcracken		Katcracken (FCC) Zeolith-Katalyse
	Low Severity	High Severity	
1,3 – Butadien	26	47	0,5
i – Buten	32	22	15
1 – Buten	20	14	12
trans – 2- Buten	7	6	12
cis – 2- Buten	7	5	11
n – Butan	4	3	13
i – Butan	2	1	37
Vinylacetylen			-
Ethylacetylen	2	2	-
1,2 – Butadien			-

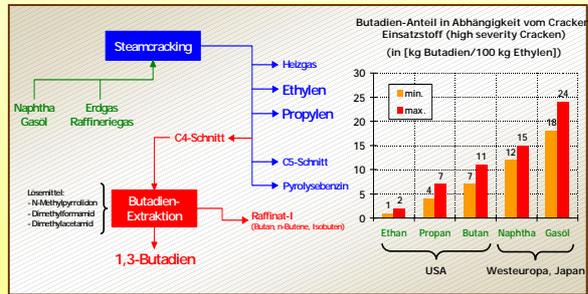
Angaben in Gew.-%

TYPISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER VERSCHIEDENEN FRAKTIONEN

	Normalsiedepunkt °C	Gew.-%		Normalsiedepunkt °C	Gew.-%		
C ₂	Ethen	-103.7	87	C ₄	Butadien	- 4.4	47
	Ethan	-88.6	12		1-Buten	- 6.3	
	Acetylen	-84.0	1		2-Buten (cis)	+ 3.7	25
C ₃	Propen	-47.4	87	2-Buten (trans)	+ 0.9		
	Propan	-42.1		Isobuten	- 6.9	23	
	Propin	-23.2	5	n-Butan	- 0.5	3	
	Propadien	-34.5		Isobutan	- 11.7		
				Butin-1-en-3	+ 5.0	2	
				Butin-1	+ 8.1		
			C ₅	Pentane		27	
				Cyclopentadien	+ 40.0	17	
				Isopren	+ 34.0	14	
				Piperlylen	+ 42.0	10	
				Rest		32	

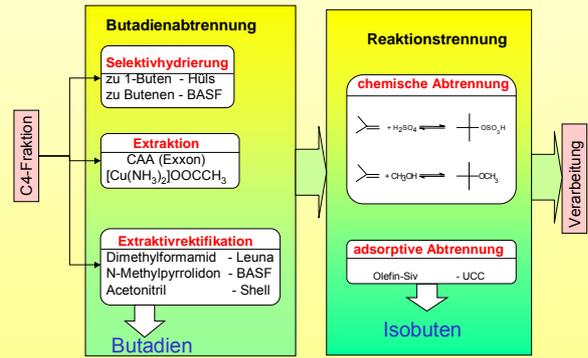
Quelle: EC/Petrochemie

GEWINNUNG VON BUTADIEN

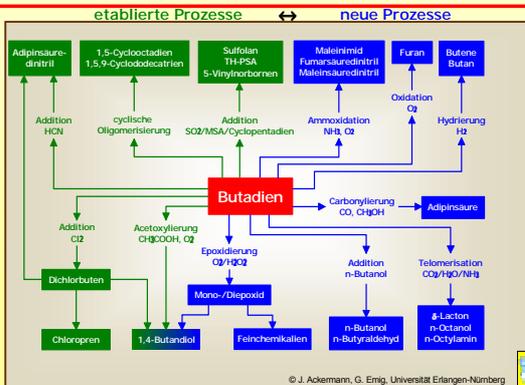


© J. Ackermann, G. Emig, Universität Erlangen-Nürnberg

AUFARBEITUNG DER C₄-FRAKTION



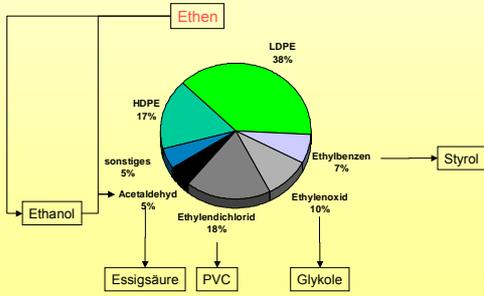
VERWENDUNG VON BUTADIEN



© J. Ackermann, G. Emig, Universität Erlangen-Nürnberg

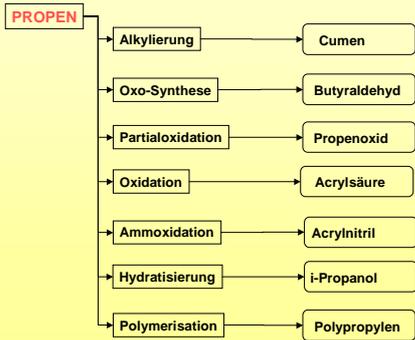
FOLGEPRODUKTE DES ETHENS

Ethenverbrauch in Westeuropa 1987 (Gesamt: 13 Mio t)



100 90-06-11-02

FOLGEPRODUKTE DES PROPENS



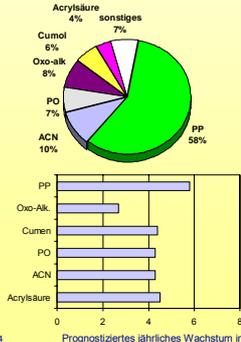
100 90-06-11-02

Kapazitäten der Propenfolgeprodukte

Propenverbrauch in Westeuropa 1987 (Gesamt: 7,8 Mio t)



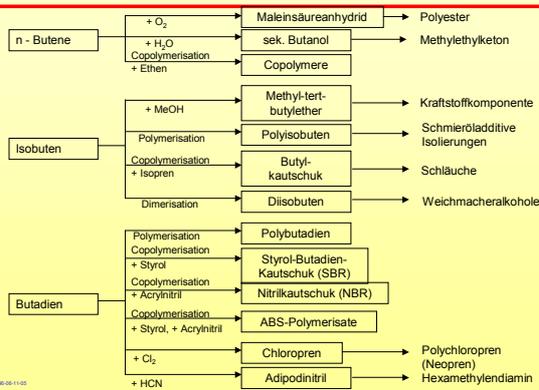
Propenverbrauch Weltweit 2000 (Gesamt: 53,5 Mio t)



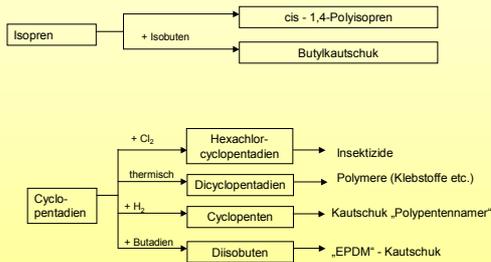
M. Rothaemel und H.-D. Holtmann, ERDÖL ERDGAS KOHLE 118 (2002) 234

Prognostiziertes jährliches Wachstum in %

VERWENDUNG DER C₄ - FRAKTIONEN



VERWENDUNG DER C₅ - FRAKTIONEN



NORMALSIEDEPUNKTE UND SCHMELZPUNKTE DER C₆-C₉- Aromaten

	Normalsiedepunkt °C	Schmelzpunkt °C
C ₆ Benzol	80.1	+ 5.5
C ₇ Toluol	110.6	- 95.0
C ₈ Ethylbenzol	136.2	- 95.0
o-Xylol	144.4	- 25.2
m-Xylol	139.1	- 47.8
p-Xylol	138.4	+ 13.2
Styrol	145.1	- 30.6

VERFAHREN ZUR AROMATENABTRENNUNG

Verfahren	Trennproblem	Voraussetzung, der prinzipiellen bzw. wirtschaftlichen Durchführbarkeit
1. Azeotrop-Destillation	BTX-Abtrennung aus Pyrolysebenzin	Hoher Aromaten-Gehalt (> 90 %)
2. Extraktiv-Destillation	BTX-Abtrennung aus Pyrolysebenzin	Mittlerer Aromaten-Gehalt (65-90 %)
3. Flüssig-Flüssig-Extraktion	BTX-Abtrennung aus Reformatenbenzin	Geringerer Aromaten-Gehalt (20-65 %)
4. Kristallisation durch Ausfrieren	Isolierung von p-Xylol aus m/p-Gemischen	Destillative Vorabtrennung - von o-Xylol und Ethylbenzol aus C ₈ -Aromaten-Fractionen
5. Adsorption an Festkörpern	Isolierung von p-Xylol aus C ₈ -Aromaten-Fractionen	Kontinuierliche, reversible und selektive Adsorption

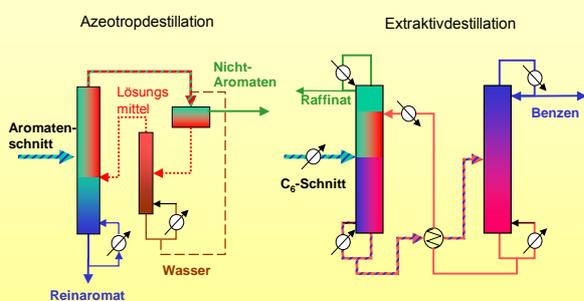
199 20 00 02 10

TECHNISCH EINGESetzte LÖSEMittel FÜR DIE EXTRAKTIVE AROMATENGewINNUNG

Verfahren	Firma	Lösemittel	Extraktionsbedingungen
Udex	UOP-Dow	Mono-, Di-, Tri- oder Tetraethylglykol/H ₂ O und Mischungen	130-150 °C, 5-7 bar
Tetra	UCC	Tetraethylglykol/H ₂ O	nicht veröffentlicht
Suifolan	Shell-UOP	Tetrahydrothiophendioxid (Suifolan)	50-100 °C
Arosolvan	Lurgi	N-Methylpyrrolidon/H ₂ O	20-40 °C, 11 bar
DMSO	IFP	Dimethylsulfoxid/H ₂ O	20-30 °C
UdSSR	-	Propylencarbonat	20-50 °C
Duo-Sol	Milwhite Co.	Propan/Kresol oder Phenol	nicht veröffentlicht
Formex	SNAM-Progetti	N-Formylmorpholin/H ₂ O	40 °C, 1 bar
Aromex	Koppers	N-Formylmorpholin/H ₂ O	80 °C, 2 bar
Morphylex	Krupp-Koppers	N-Formylmorpholin/H ₂ O	nicht veröffentlicht
Mofex	Leuna-Werke	Monomethylformamid/H ₂ O	20-30 °C, 0,1-0,4 bar
Arex	Leuna-Werke	N-Methyl-ε-caprolactam	60 °C, drucklos

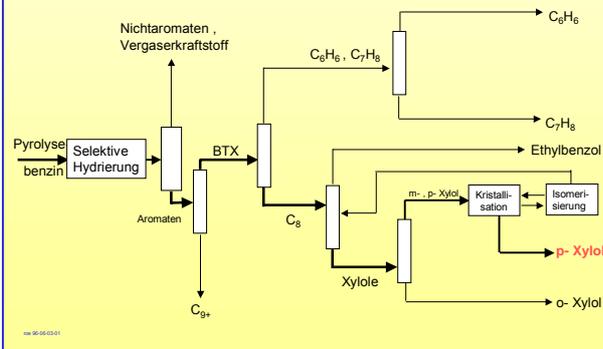
199 20 00 02 17

AROMATENTRENNUNG DURCH REKTIFIKATION

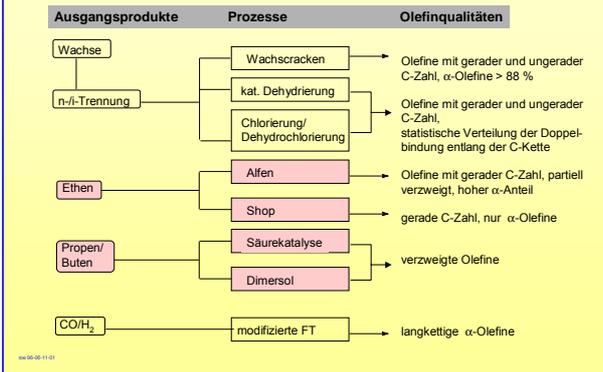


199 20 00 04 03

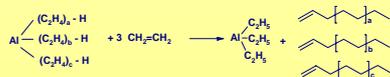
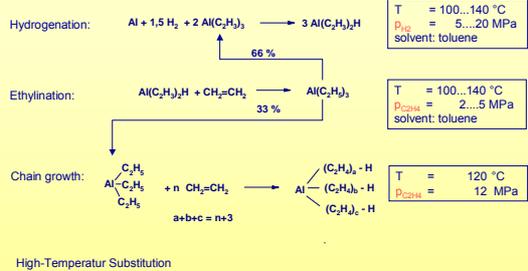
AUFARBEITUNG VON PYROLYSEBENZIN



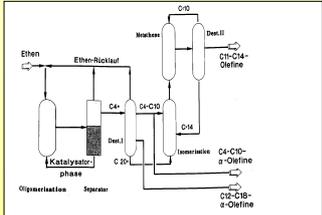
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG LANGKETTIGER OLEFINE



Synthesis of Primary Olefins Alfen Process



SHELL HIGHER OLEFIN PROCESS (SHOP)

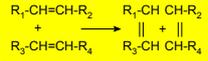


Katalysator:
Ni-Salz, NaBH_4 , RR'-P-CH₂-COR''
(z.B. Diphenylphosphinigsäure)
L.M.:
1,4-Butandiol

Reaktion
(T = 80...120 °C, p = 7..14 MPa):
 $n \text{ C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}=\text{CH}_2$

Isomerisierung
(T = 80...140 °C, p = 0.3..2 MPa):
 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{MgO}} \text{R}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2$

Interne Metathese
T = 80...140 °C, p = 0.3..2 MPa

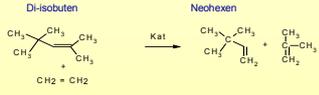


Metathese mit Ethenzugabe
 $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$

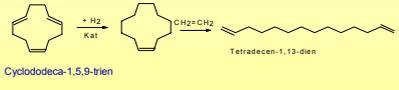
HÖHERE OLEFINE DURCH METATHESE

Ethenolyse

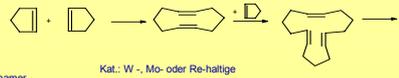
Philips: 1600 t/a



α,ω-Olefine durch Ethenolyse



Metathetische Polymerisation



Höls: Vestamer
12000 t/a Polycyclooctamer

Kat.: W-, Mo- oder Re-haltige

2.2.3. Acetylen

Produktion von Großchemikalien

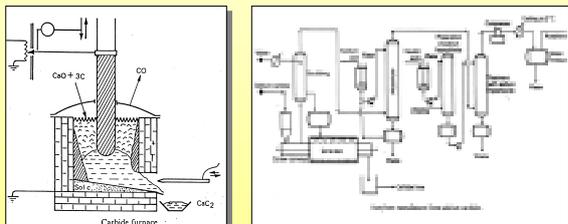
	Acetylen - Basis			Olefin - Basis	
	1965	1974	1980	1974	1980
Vinylchlorid	159	59	50	2490	2890
Acrylnitril	91	---	---	640	830
Chloropren - Kautschuk	82	---	---	144	200 ¹⁾
Vinylacetat	64	32	23	604	848
sonstiges	68	91	46		

(1,4-Butandiol, THF, Acrylsäure/-ester u.a.)

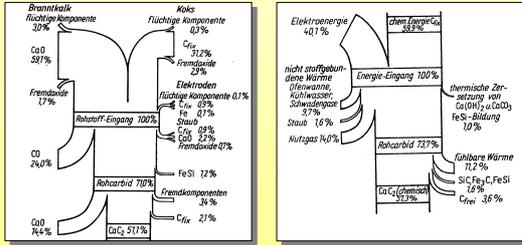
¹⁾ geschätzt

2.2.3.1 Acetylen auf der Basis von Calciumcarbid

Carbidherstellung

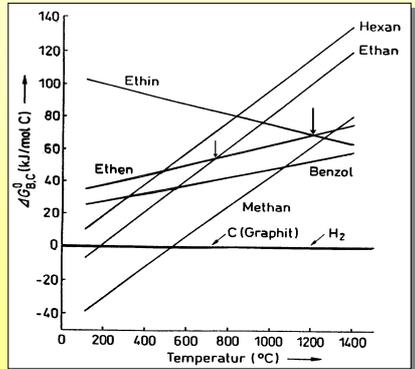


Stoff- und Wärmebilanz des Carbidprozesses



2.2.3.2 Thermische Verfahren

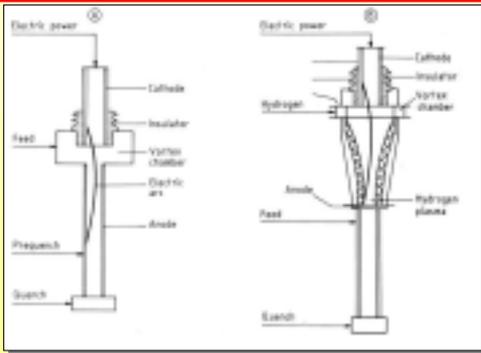
Freie Bildungsenthalpien Ausgewählter Kohlenwasserstoffe



Technische Verfahren zur Acetylenherstellung

Energiezufuhr	Wärmeübertragung	Methode	Temperatur (°C)	Einsatzmaterial	Verfahrensentwicklung/ Prozess
allotherm	direkt	Lichtbogen (Gleichstrom)	2000-3000		Chemische Werke Hüls/VEBA
		H ₂ -Lichtbogen (Drehstrom)	3000-4000	Methan bis Naphtha	Hoechst
	indirekt	Regenerativofen	1200-1460	C ₁ - C ₄	Wulff-Prozeß (UCC)
		ultra high severity steam cracking	1000-1400	Naphtha	Linde
autotherm	direkt	Betreiben einer O ₂ /O ₂ -Flamme in einer Ölphase	1500-1600	Rückstandsöle	Tauchflammen-Prozeß/BASF
		unvollständige Verbrennung von KW mit O ₂	1500-1600		Sachse-Bartholome-Verfahren/BASF
		Verbrennung von Spaltgasen	1500-2300	Methan bis Naphtha	Hoechst-Hochtemperatur-Pyrolyse (HTP-Prozeß)

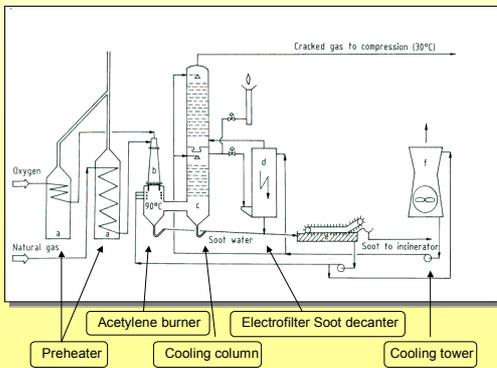
Acetylenbrenner



Kohlenwasserstoffpyrolyse

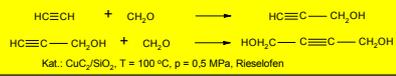
Wasserstofflichtbogenpyrolyse

Acetylene Water Quench Process

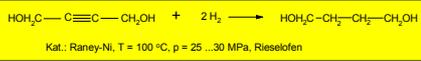


Wege zum Butan-1,4-diol

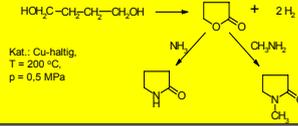
1. Ethinylierung



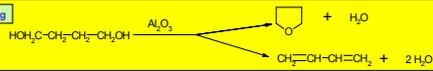
2. Hydrierung



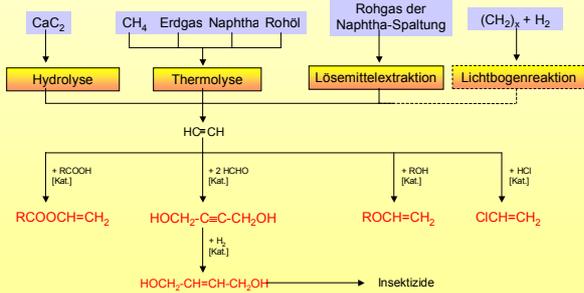
3. Dehydrierung



4. Dehydratisierung



Stammbaum des Ethins



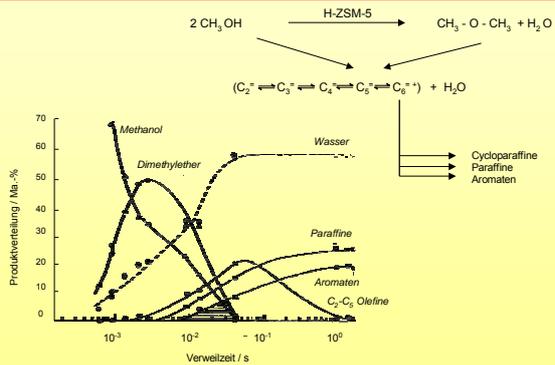
2.2.4. AROMATEN

AROMATENQUELLEN

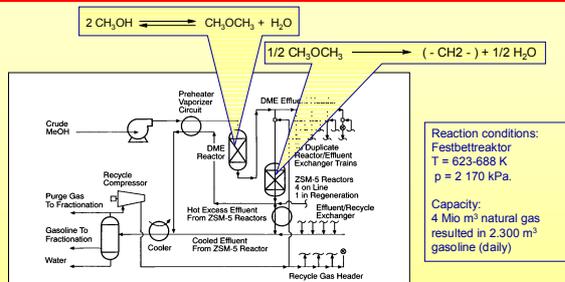
	USA Gew.-%	Westeuropa Gew.-%	Japan Gew.-%
Pyrolysebenzin	24	52	44
Reformatbenzin	48	17	39
Hydrodealkylierung	21	22	9
Kohle und andere	7	9	8

	Reformatbenzin Gew.-%	Pyrolysebenzin Gew.-%
Benzol	3	40
Toluol	13	20
Ethylbenzol	5	2-3
Xylole	18	4-5
Höhere Aromaten	16	3
Nichtaromaten	45	28-31

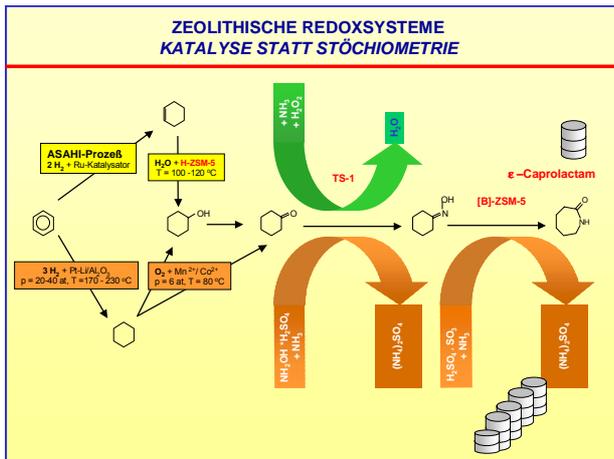
METHANOL to GASOLINE

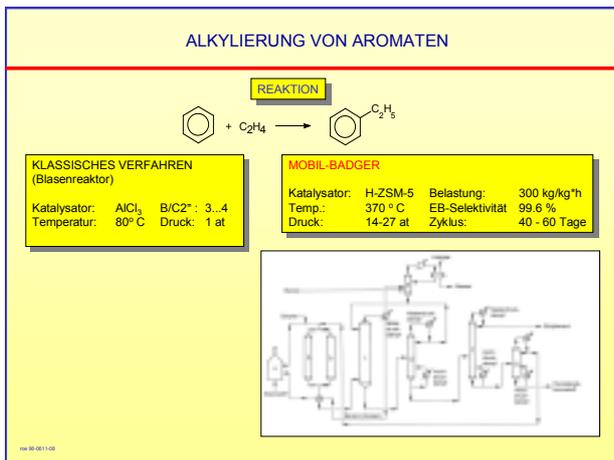


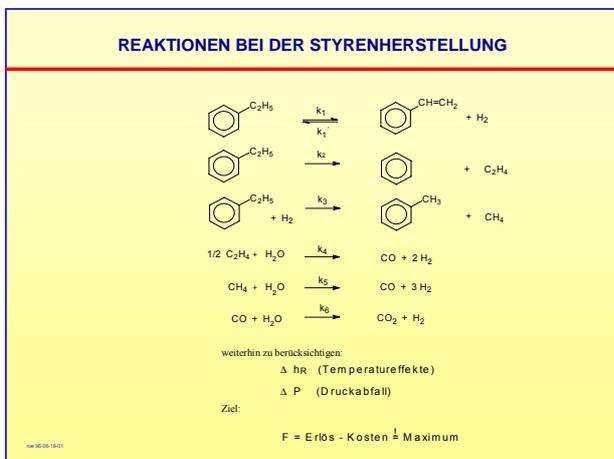
Methanol to Gasoline (MTG)



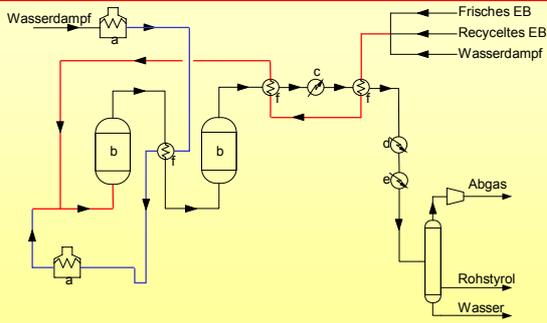
Flow sheet of the MTG unit of the Gas-To-Gasoline (GTG) complex in Montonui (New Zealand; 1985 - 1997)





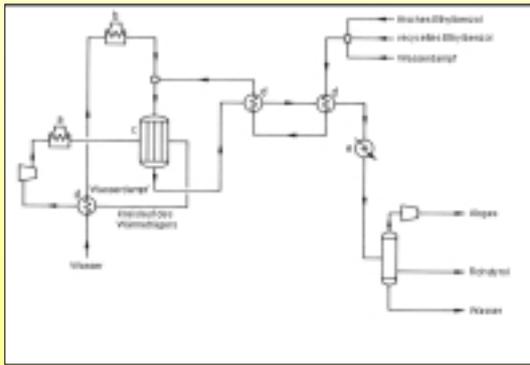


ADIABATISCHE DEHYDRIERUNG VON ETHYLBENZOL

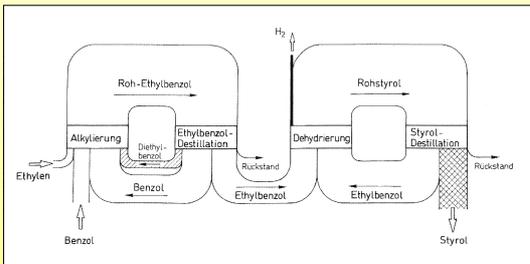


a) Überhitzer, b) Reaktor, c) Hochdruckdampf
d) Niederdruckdampf, e) Kondensator, f) Wärmetauscher

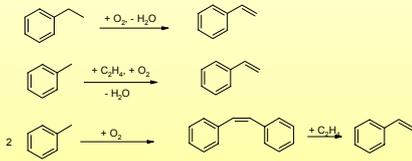
ISOTHERME DEHYDRIERUNG VON ETHYLBENZOL



STOFFSTRÖME BEI DER STYROLHERSTELLUNG



ALTERNATIVE SYNTHSEWEGE ZUM STYROL



Dehydroisomerisierung

C=CC=C + C=C -> C1=CCCCC1C=C (Cyclo-dimerisierung)
C1=CCCCC1C=C -> CC1=CC=CC=C1 (-H₂)
CC1=CC=CC=C1 -> C=C1C=CC=CC=C1 (-H₂)

c1ccccc1 + C=C -> CC1=CC=CC=C1 (Alkylierung)
 Benzol + Ethen

Styrolproduktion:

- weltweite Zuwachsraten für Styrol (insbes. in Asien)
- Rostoffkosten betragen 80 % der gesamten Herstellungskosten

Preisrelationen (konjunkturelle/globale Schwankungen):

- reines BD und Benzol/Ethen in etwa ausgeglichen
- C4-Schnitt (enthalt ca. 45-50 Gew.-% BD) günstiger; zusätzlich Gewinnung von Raffinat-I als Wertprodukt

Preise in [DM/kmol]

Substance	Price [DM/kmol]
C4-Schnitt	~35
reines BD	~75
Ethen	~45
Benzol	~75
Styrol	~110

J. Ackermann
G. Emig

**Reaktionssystem:
Überblick - Wirtschaftlichkeit**

- 2.3. Organische Zwischenprodukte
- 2.3.1 Sauerstoffhaltige Verbindungen
- 2.3.1.1 Alkohole

ETHANOLHERSTELLUNG

1. Fermentation

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2 \quad \Delta H = -235 \text{ kJ/mol}$$

2. indirekte Hydratisierung

3. direkte Hydratisierung

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4/SiO_2} CH_3-CH_2OH \quad \Delta H = -46 \text{ kJ/mol}$$

4. Homologisierung von Methanol

$$CH_3OH + CO + 2 H_2 \xrightarrow{Co/Rh\text{-Komplexe}} CH_3-CH_2OH + H_2O$$

Synthesis of Primary Alcohols Alfol Process

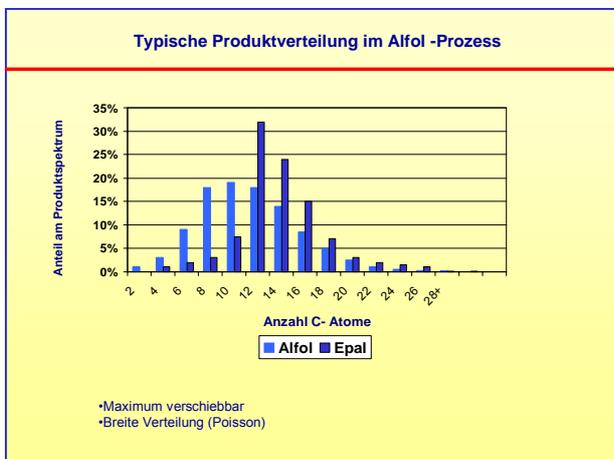
Hydrogenation: $Al + 1.5 H_2 + 2 Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow 3 Al(C_2H_5)_2H$
 Conditions: $T = 100...140 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 5...20 \text{ MPa}$, solvent: toluene

Ethylation: $Al(C_2H_5)_2H + CH_2=CH_2 \longrightarrow Al(C_2H_5)_3$
 Conditions: $T = 100...140 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{C_2H_4} = 2...5 \text{ MPa}$, solvent: toluene

Chain growth: $Al \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} + n CH_2=CH_2 \longrightarrow Al \begin{matrix} (C_2H_5)_a-H \\ | \\ (C_2H_5)_b-H \\ | \\ (C_2H_5)_c-H \end{matrix}$
 Conditions: $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{C_2H_4} = 12 \text{ MPa}$, $a+b+c = n+3$

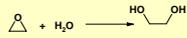
Oxidation: $Al \begin{matrix} (C_2H_5)_a-H \\ | \\ (C_2H_5)_b-H \\ | \\ (C_2H_5)_c-H \end{matrix} + 1.5 O_2 \longrightarrow Al \begin{matrix} O-(C_2H_5)_a-H \\ | \\ O-(C_2H_5)_b-H \\ | \\ O-(C_2H_5)_c-H \end{matrix}$
 Conditions: $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 0.2...1 \text{ MPa}$

Hydrolysis: $Al \begin{matrix} O-(C_2H_5)_a-H \\ | \\ O-(C_2H_5)_b-H \\ | \\ O-(C_2H_5)_c-H \end{matrix} + 3 H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + H-(C_2H_5)_a-OH + H-(C_2H_5)_b-OH + H-(C_2H_5)_c-OH$

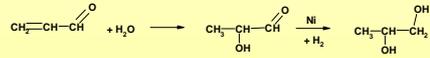


Herstellung von mehrwertigen Alkoholen

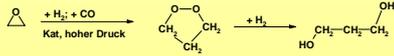
Glykol



1.2 Propandiol (DuPont, ehemals Degussa) 10000 t/a in Wesselingh,

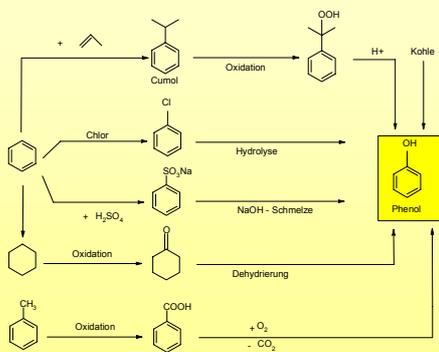


1.3 Propandiol (Shell) 80000 t/a in Geismar



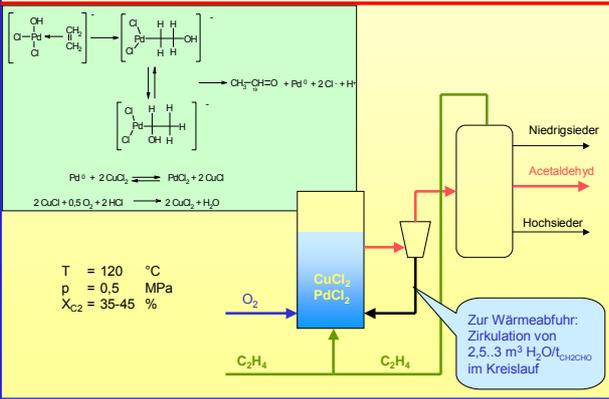
2.3.1.2. Phenol

PHENOLSYNTHESEN

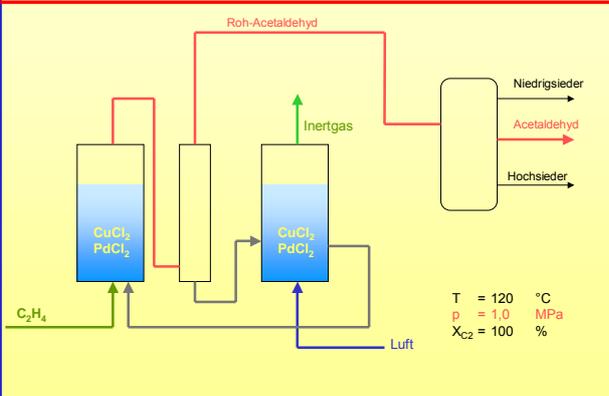


2.3.1.3. Aldehyde

HERSTELLUNG VON ACETALDEHYD Einstufenverfahren



HERSTELLUNG VON ACETALDEHYD Hoechst-Wacker-Verfahren

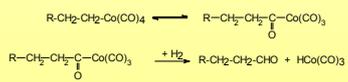
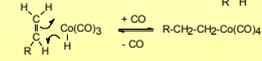
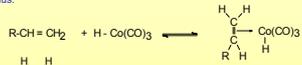


HYDROFORMYLIERUNG VON OLEFINEN

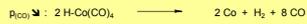
Katalysator: $T = 110 \dots 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \dots 30 \text{ MPa}$



Mechanismus:

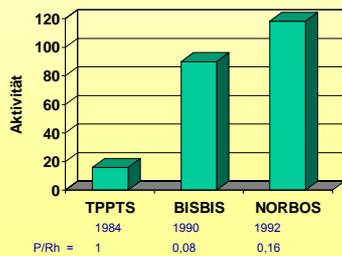
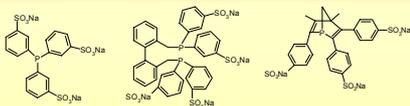


Katalysatorabtrennung:



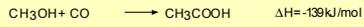
2.3.1.4. Carbonsäuren

Zweiphasen-Hydroformylierungskatalysatoren



ESSIGSÄURE

1. Methanol-Carbonylierung

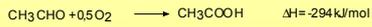


	BASF	Monsanto
Katalysator:	CoI ₂	RhI ₂
Temperatur:	250 °C	150 °C
Druck:	68 MPa	3 MPa

Anteile an der Weltkapazität 1994

Monsanto	48,4 %
Hoechst-Wacker	36,4 %
Oxidation C ₁ -C ₁	15,2 %

2. Oxidation von Acetaldehyd



Hoechst-Wacker
Katalysator: Co(CH₃COO)₂
Temperatur: 60 °C

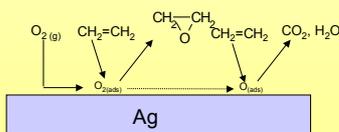
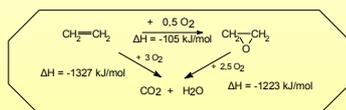
3. Oxidation von Kohlenwasserstoffen

199 98-08-19-07

2.3.1.5. Epoxide

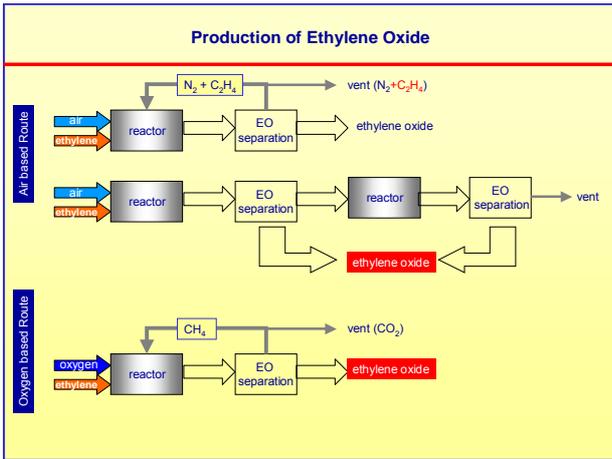
CHEMISCHE GRUNDLAGEN DER DIREKTOXIDATION VON ETHEN

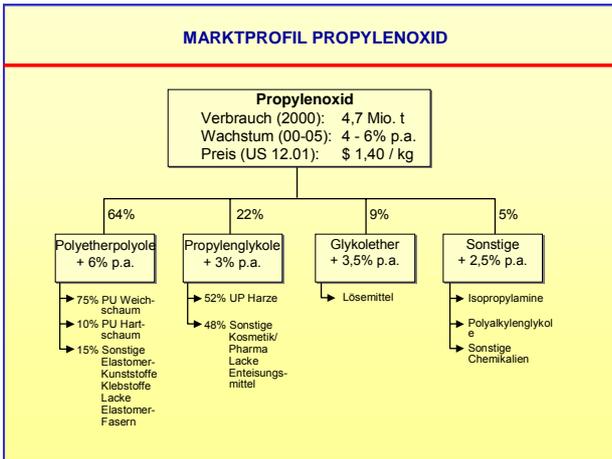
1931 T. E. Lefort
1937 UCC

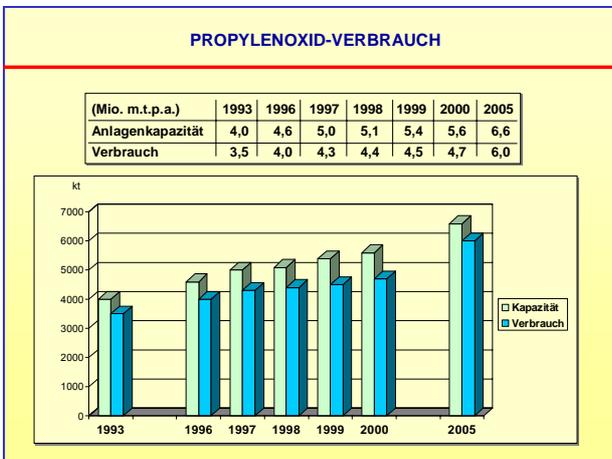


Modifizierung:
Shell: Cs
Halcon: Ba/Cs
ICI: K/Rb

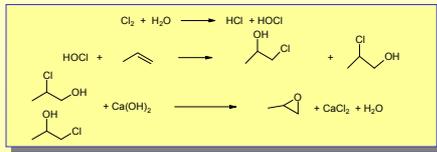
199 98-08-20-01



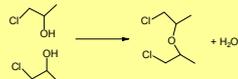
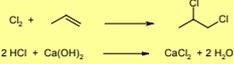




CHLORHYDRINVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PROPENOXID



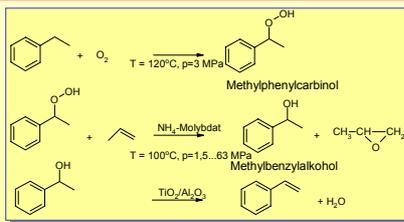
Nebenreaktionen



Probleme (Angaben pro t):

- 200 kg CaCl₂ in 45 m³ H₂O
- 40..60 kg 1,2-Dichlorpropan
- 10...30 kg Dichlordiisopropylether

OXIRAN-VERFAHREN

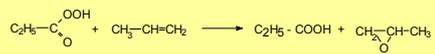
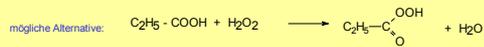


X = 15 %
S = 80 %

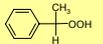
X = 99 %
S = 90 %

X = 85 %
S = 95 %

Koppelproduktmenge: 2,3 t Styrol / t PO

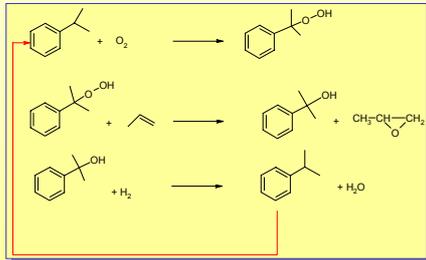


HILFSSYSTEME FÜR HYDROPEROXIDBILDUNG

Einsatzsubstanz	Peroxidisches Agens	Cooxidat	Folgeprodukt ¹⁾
Acetaldehyd	AcOOH oder $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{OOH}$	Essigsäure oder Acetanhydrid	---
<i>i</i> -Butan	(CH ₃) ₂ COOH	tert.-Butanol	<i>i</i> -Buten, MIBK oder Methacrylsäure
<i>i</i> -Pentan	C ₅ H ₁₁ OOH	Isopentanol	<i>i</i> -Penten und Isopren
Cyclohexan		Cyclohexanol, -on	---
Ethylbenzol		Methylphenylcarbinol	Styrol

¹⁾ zur Rückführung oder technischen Nutzung

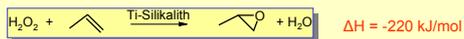
CUMEN BASED PROPYLENE EPOXIDATION



Advantage: high yield of propylene oxide
 Problem: high investment costs

T. Haas, W. Hofen, G. Thiele, P. Kampels
 Proc. DGMK Conference "Creating values from light olefins - production and conversion", Hamburg, 2001, p.127

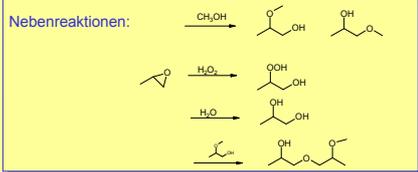
DEGUSSA-KRUPP-UHDE-VERFAHREN



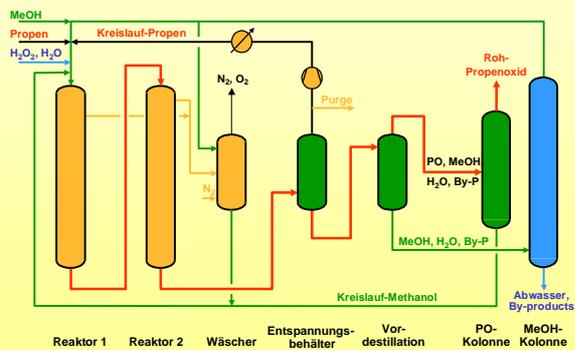
Reaktionsbedingungen:

- zweistufiger Rohrbündelreaktor
- Methanol als Lösungsvermittler
- p = 10 bar
- T < 100 °C
- Überschuß von Propen zur Gewährleistung von X_{H₂O₂} = 100

Investkosten:
 500 Mio EURO für 200000 t/a

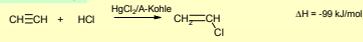


ANLAGENKONZEPT DES DEGUSSA-KRUPP-UHDE-VERFAHRENS



Vinylchlorid

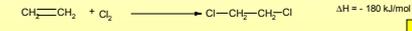
1. Acetylen-Route (Griesheim-Elektron):



Verfahrensparameter: Rohrbündelreaktor, $T = 140 \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $X = 97 \%$, $S_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}} = 98 \%$
 Nebenprodukte: Acetaldehyd, 1,1-Dichlorethan

2. Ethen-Route:

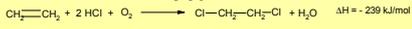
2.1. EDC durch Chlorierung von Ethen



Verfahrensparameter: Bienenreaktor, $T = 40 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $S_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2} = 98 \%$

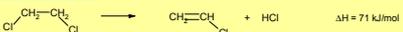
Katalysatoren:
 • FeCl_3
 • CuCl_2
 • SbCl_5

2.2. EDC durch Oxychlorierung von Ethen



Verfahrensparameter: Fließbett (Monsanto), Festbett (Dow)
 $T = 190 \dots 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.2 \dots 0.5 \text{ MPa}$
 $S_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2} = 96 \%$

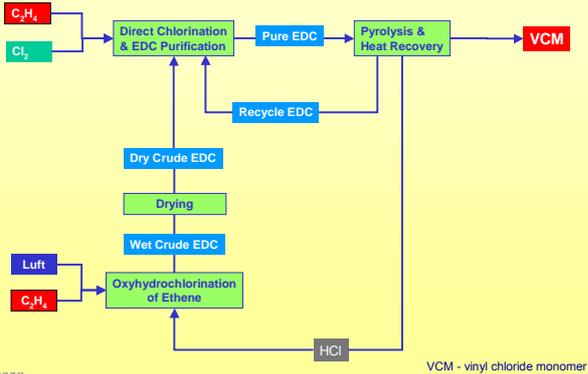
2.3. Dehydrochlorierung von EDC



Verfahrensparameter: Rohröfen
 $T = 500 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 2.3 \dots 3.5 \text{ MPa}$
 $X_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}} = 60 \%$, $S_{\text{VCM}} > 98 \%$

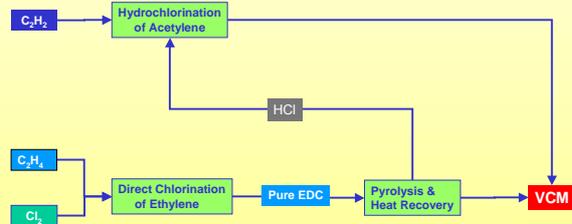
© 2009-2010

EVC Vinyl Chloride Process



© 2009-2010

Combination Process

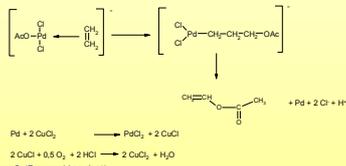


Vinylacetat

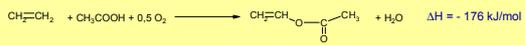
1. Klassische Acetylen-Route:



2. Flüssighasenprozeß (ICI, Celanese)



3. Gasphasenprozeß (Bayer, Hoechst)



Verfahrensparameter: Röhrenreaktor, T = 175 ...200 °C, p = 0.5..1 MPa, X_{VAc} = 30 %, X_{C₂H₄} = 10 %

SOHIO-Verfahren

Ammonoxidation von Propen

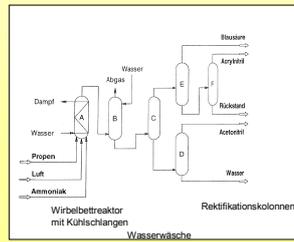


Verfahrensparameter:

Wirbelbettreaktor, T = 400 °C, p = 0,2 MPa

Katalysator: Fe-Bi-Phosphormolybdat

NP pro 1 t Propen: 100 kg Acetonitril,
150 kg HCN,
CO₂,
Propan



Vielen Dank !

Technische Verfahren zur Polymerisation			
Verfahren	Phasenzustand	Merkmale	Beispiel
Massepolymerisation Substanzpolymerisation	$fl \circ fl$	Monomer als Lösungsmittel Polymer fällt als Schmelze an	Polystyrol
Lösungspolymerisation	$fl \circ fl$	Lösungsmittel mit Monomeren mischbar, Polymer wird gelöst	EPDM Polyacrylsäure
Fällungspolymerisation	$fl \circ fl/f$	Monomeres mit Lösungsmittel mischbar, Polymer fällt aus	Polyacrylnitril
Suspensions- polymerisation	$fl/fl \circ fl/f$	Polymer und Monomer in Wasser unlöslich, Initiator monomerlöslich, Anwendung eines Dispergators	PVC Polystyrol
Emulsions- polymerisation	$fl/fl \circ fl/f$	Polymer und Monomer in Wasser unlöslich, Initiator wasserlöslich, Anwendung eines Emulgators	PVC Polystyrol Polyvinylacetat Polymethylmethacrylat
Slurypolymerisation	$g/fl/fl \circ fl/f$	heterogener Katalysator ist im inerten Lösungsmittel suspendiert	HDPE
Gasphasenpolymerisation	$g \circ f$		LDPE

Polymere

Konstitution:

- Art der Monomere
- Sequenz der Monomere

isotaktisch

syndiotaktisch

ataktisch

• Art und Länge der Verzweigungen

Molmasse und Molmassenverteilung

Aufbaureaktion:

• Stufenreaktion

$n \text{ HO-R}_1\text{-OH} + n \text{ HOOC-R}_2\text{-COOH} \rightarrow \text{-(O-R}_1\text{-O-CO-R}_2\text{-CO)}_n\text{-} + n \text{ H}_2\text{O}$

Polyaddition bifunktionaler Monomere

Polykondensation:

$n \text{ M}^* + n \text{ M} \rightarrow \text{-(M)}_n\text{-} + (n-1) \text{ H}_2\text{O}$

Aufbaureaktionen

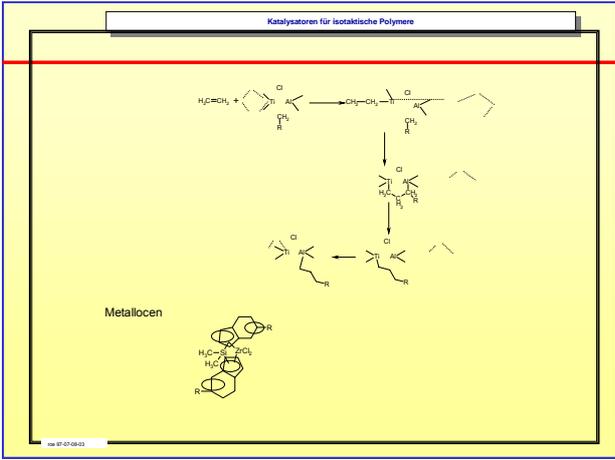
Ceiling Temperatur: Polymerisation \rightleftharpoons Depolymerisation

$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = 0$

$T_c = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$

Polymerisationsgrad vs. Umsatz

Molmassenverteilung



Emulsions- und Suspensionspolymerisation

Schutzkolloid für Suspensionspolymerisation

Emulsionspolymerisation
a - Monometropfen, b - Micelle, c - Initiator, d - Emulgator, e - Latexteilchen

104 07-07-08-05

Abkürzungen für Polymerisate

104 07-07-08-07

Polymerisationsreaktoren

194 97-07-08-08

Stripping-Verfahren zur Harnstoffherstellung

D. Fromm und D. Litzow, *Chemie in unserer Zeit*, 13 (1979) 78

194 97-07-15-02

Verfahrensschema zur Herstellung von Ammoniumnitrat

194 97-07-15-01

Lösetechnische Styrolverarbeitung

04/07/1543

Zusammenstellung der Aufschuüverfahren

04/07/1544

