

Klaus Weissemel
Hans-Jürgen Arpe

Industrielle Organische Chemie

Bedeutende
Vor- und
Zwischenprodukte

2., überarbeitete
und
erweiterte Auflage

Verlag Chemie · Weinheim · New York
1978

Inhalt

1.	Aspekte der Energie- und Rohstoffversorgung	1
1.1	Gegenwärtiger und absehbarer Energiebedarf	2
1.2.	Verfügbarkeit einzelner Energieträger	3
1.2.1.	Erdöl	3
1.2.2.	Erdgas	3
1.2.3.	Kohle	4
1.2.4.	Kernbrennstoffe	5
1.3.	Perspektiven künftiger Energieversorgung	6
1.4.	Gegenwärtige und absehbare Rohstoffsituation	8
1.4.1.	Petrochemische Primärprodukte	8
1.4.2.	Kohleveredlungsprodukte	13
2.	Basisprodukte der industriellen Synthese	17
2.1.	Synthesegas	17
2.1.1.	Synthesegas-Erzeugung	17
2.1.1.1.	Synthesegas durch Kohlevergasung	17
2.1.1.2.	Synthesegas durch Erdgas- und Erdölspaltung	21
2.1.2.	Synthesegas-Reinigung und -Verwendung	22
2.2.	Gewinnung der reinen Synthesegas-Komponenten	24
2.2.1.	Kohlenmonoxid	25
2.2.2.	Wasserstoff	27
2.3.	C ₁ -Bausteine	30
2.3.1.	Methanol	30
2.3.1.1.	Herstellung von Methanol	30
2.3.1.2.	Verwendung und Verwendungsmöglichkeiten für Methanol	32
2.3.2.	Formaldehyd	37
2.3.2.1.	Formaldehyd aus Methanol	38
2.3.2.2.	Formaldehyd aus anderen Produkten	40
2.3.2.3.	Verwendung von Formaldehyd	41
2.3.3.	Ameisensäure	42
2.3.4.	Blausäure	44
2.3.5.	Methylamine	48
2.3.6.	Halogen-Derivate des Methans	50
2.3.6.1.	Chlormethane	50
2.3.6.2.	Fluorchlormethane	55

3.	Olefine	59
3.1.	Historische Entwicklung der Olefinchemie	59
3.2.	Olefine durch Kohlenwasserstoff-Spaltung	59
3.3.	Spezielle Herstellverfahren für Olefine	63
3.3.1.	Äthylen, Propen	63
3.3.2.	Butene	67
3.3.3.	Höhere Olefine	72
3.3.3.1.	Unverzweigte höhere Olefine	73
3.3.3.2.	Verzweigte höhere Olefine	80
3.4.	Olefin-Metathese	83
4.	Acetylen	87
4.1.	Heutige Bedeutung des Acetylens	87
4.2.	Herstellverfahren für Acetylen	89
4.2.1.	Calciumcarbid als Basis	89
4.2.2.	Thermische Verfahren	90
4.3.	Verwendung von Acetylen	94
5.	1.3-Diolefine	99
5.1.	1.3-Butadien	99
5.1.1.	Historische Synthesen für 1.3-Butadien	99
5.1.2.	1.3-Butadien aus C ₄ -Crackfraktionen	101
5.1.3.	1.3-Butadien aus C ₄ -Alkanen und -Alkenen	103
5.1.4.	Verwendung von 1.3-Butadien	106
5.2.	Isopren	108
5.2.1.	Isopren aus C ₅ -Crackfraktionen	108
5.2.2.	Isopren durch Aufbaureaktionen	109
5.3.	Chloropren	113
5.4.	Cyclopentadien	116
6.	Synthesen mit Kohlenmonoxid	119
6.1.	Hydroformylierung von Olefinen	119
6.1.1.	Chemische Grundlagen der Hydroformylierung	120
6.1.2.	Technische Durchführung der Hydroformylierung	123
6.1.3.	Katalyse-Varianten der Hydroformylierung	126
6.1.4.	Verwendung der Oxo-Produkte	127
6.1.4.1.	Oxo-Alkohole	128
6.1.4.2.	Oxo-Carbonsäuren	129
6.1.4.3.	Aldol- und Kondensationsprodukte der Oxo-Aldehyde	130
6.2.	Carbonylierung von Olefinen	132
6.3.	Carbonsäure-Synthese nach Koch	134
7.	Oxidationsprodukte des Äthylens	137
7.1.	Äthylenoxid	137

7.1.1.	Äthylenoxid nach dem Chlorhydrin-Verfahren	138
7.1.2.	Äthylenoxid durch Direktoxidation	138
7.1.2.1.	Chemische Grundlagen	138
7.1.2.2.	Verfahrensdurchführung	140
7.1.2.3.	Entwicklungsmöglichkeiten der Äthylenoxid-Herstellung	142
7.2.	Folgeprodukte des Äthylenoxids	143
7.2.1.	Äthylenglykol und höhere Äthylenglykole	144
7.2.1.1.	Entwicklungsmöglichkeiten der Äthylenglykol-Herstellung	145
7.2.1.2.	Verwendung von Äthylenglykol	147
7.2.1.3.	Folgeprodukte Glyoxal, Dioxolan, 1,4-Dioxan	147
7.2.2.	Polyäthoxylate	149
7.2.3.	Äthanolamine und Folgeprodukte	150
7.2.4.	Glykoläther	152
7.2.5.	1,2-Glykolcarbonat	155
7.3.	Acetaldehyd	155
7.3.1.	Acetaldehyd durch Äthylen-Oxidation	156
7.3.1.1.	Chemische Grundlagen	156
7.3.1.2.	Verfahrensdurchführung	158
7.3.1.3.	Entwicklungstendenzen	159
7.3.2.	Acetaldehyd aus Äthanol	160
7.3.3.	Acetaldehyd durch C ₃ -/C ₄ -Alkan-Oxidation	161
7.4.	Folgeprodukte des Acetaldehyds	162
7.4.1.	Essigsäure	162
7.4.1.1.	Essigsäure durch Acetaldehyd-Oxidation	164
7.4.1.2.	Essigsäure durch Alkan- und Alken-Oxidation	165
7.4.1.3.	Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure	168
7.4.1.4.	Entwicklungsmöglichkeiten der Essigsäure-Herstellung	170
7.4.1.5.	Verwendung von Essigsäure	171
7.4.2.	Acetanhydrid und Keten	173
7.4.3.	Aldolkondensation des Acetaldehyds und Folgeprodukte	176
7.4.4.	Äthylacetat	179
7.4.5.	Alkylpyridine	180
8.	Alkohole	183
8.1.	Niedere Alkohole	183
8.1.1.	Äthanol	183
8.1.2.	Isopropanol	187
8.1.3.	Butanole	191
8.1.4.	Amylalkohole	194
8.2.	Höhere Alkohole	195
8.2.1.	Oxidation von <i>n</i> -Paraffinen zu Alkoholen	197
8.2.2.	Alfol-Synthese	199
8.3.	Mehrwertige Alkohole	200
8.3.1.	Pentaerythrit	201

8.3.2.	Trimethylolpropan	202
8.3.3.	Neopentylglykol	202
9.	Vinyl-Halogen- und Vinyl-Sauerstoff-Verbindungen	205
9.1.	Vinyl-Halogen-Verbindungen	205
9.1.1.	Vinylchlorid	205
9.1.1.1.	Vinylchlorid aus Acetylen	206
9.1.1.2.	Vinylchlorid aus Äthylen	206
9.1.1.3.	Entwicklungsmöglichkeiten der Vinylchlorid-Herstellung	210
9.1.1.4.	Verwendung von Vinylchlorid	211
9.1.2.	Vinylidenchlorid	212
9.1.3.	Vinylfluorid und Vinylidenfluorid	212
9.1.4.	Trichlor- und Tetrachloräthylen	214
9.1.5.	Tetrafluoräthylen	215
9.2.	Vinylester und -äther	216
9.2.1.	Vinylacetat	216
9.2.1.1.	Vinylacetat auf Basis Acetylen oder Acetaldehyd	217
9.2.1.2.	Vinylacetat auf Basis Äthylen	218
9.2.2.	Vinylester höherer Carbonsäuren	221
9.2.3.	Vinyläther	223
10.	Komponenten für Polyamide	225
10.1.	Dicarbonsäuren	226
10.1.1.	Adipinsäure über Cyclohexanol/Cyclohexanon	227
10.1.2.	1.12-Dodecandisäure	230
10.2.	Diamine und Aminocarbonsäuren	231
10.2.1.	Hexamethyldiamin	231
10.2.1.1.	Herstellung des Adiponitrils	232
10.2.1.2.	Hydrierung des Adiponitrils	236
10.2.1.3.	Entwicklungsmöglichkeiten der Adiponitril-Herstellung	236
10.2.2.	ω -Aminoundecansäure	237
10.3.	Lactame	238
10.3.1.	ϵ -Caprolactam	238
10.3.1.1.	ϵ -Caprolactam nach der Cyclohexanonoxim-Route	239
10.3.1.2.	Alternative Herstellverfahren für ϵ -Caprolactam	243
10.3.1.3.	Entwicklungsmöglichkeiten der ϵ -Caprolactam-Herstellung	246
10.3.1.4.	ϵ -Caprolactam-Verwendung	247
10.3.2.	Laurinlactam	249
11.	Umsetzungsprodukte des Propens	251
11.1.	Oxidationsprodukte des Propens	251
11.1.1.	Propylenoxid	251
11.1.1.1.	Propylenoxid nach dem Chlorhydrin-Verfahren	252
11.1.1.2.	Indirekte Oxidationsverfahren zu Propylenoxid	253
11.1.1.3.	Entwicklungsmöglichkeiten der Propylenoxid-Herstellung.	257

11.1.2.	Folgeprodukte des Propylenoxids	259
11.1.3.	Aceton	260
11.1.3.1.	Direktoxidation des Propens	261
11.1.3.2.	Aceton aus Isopropanol	262
11.1.4.	Folgeprodukte des Acetons	263
11.1.4.1.	Aceton-Aldolisierung und Folgeprodukte	263
11.1.4.2.	Methacrylsäure und -ester	265
11.1.5.	Acrolein	268
11.1.6.	Folgeprodukte des Acroleins	269
11.1.7.	Acrylsäure und -ester	271
11.1.7.1.	Historische Acrylsäure-Herstellung	271
11.1.7.2.	Acrylsäure aus Propen	273
11.1.7.3.	Entwicklungsmöglichkeiten der Acrylsäure-Herstellung	275
11.2.	Allyl-Verbindungen und Folgeprodukte	276
11.2.1.	Allylchlorid	276
11.2.2.	Allylalkohol und -ester	279
11.2.3.	Glycerin aus Allyl-Vorstufen	281
11.3.	Acrylnitril	283
11.3.1.	Historische Acrylnitril-Herstellung	284
11.3.2.	Ammonoxidation von Propen	285
11.3.2.1.	Sohio-Acrylnitril-Verfahren	286
11.3.2.2.	Weitere Propen-(Propan-) Ammonoxidationsverfahren	287
11.3.3.	Acrylnitril-Verwendung und Folgeprodukte	288
12.	Aromaten, Gewinnung und Umwandlung	293
12.1.	Allgemeines	293
12.2.	Rohstoffquellen für Aromaten	294
12.2.1.	Aromaten aus der Steinkohlen-Verkokung	295
12.2.2.	Aromaten aus Reformat- und Pyrolysebenzin	296
12.2.2.1.	Aromaten-Isolierung	299
12.2.2.2.	Spezielle Trennverfahren für Nichtaromaten/Aromaten und Aromaten-Gemische	300
12.2.3.	Kondensierte Aromaten	305
12.2.3.1.	Naphthalin	306
12.2.3.2.	Anthracen	307
12.3.	Umwandlungsverfahren für Aromaten	309
12.3.1.	Hydrodealkylierung	310
12.3.2.	<i>m</i> -Xylol-Isomerisierung	311
12.3.3.	Disproportionierung und Transalkylierung	313
13.	Umsetzungsprodukte des Benzols	315
13.1.	Alkylierungs- und Hydrierungsprodukte des Benzols	315
13.1.1.	Äthylbenzol	315
13.1.2.	Styrol	318
13.1.3.	Cumol	321
13.1.4.	Höhere Alkylbenzole	322

13.1.5.	Cyclohexan	324
13.2.	Oxidations- und Folgeprodukte des Benzols	325
13.2.1.	Phenol	325
13.2.1.1.	Herstellverfahren für Phenol	326
13.2.1.2.	Entwicklungsmöglichkeiten der Phenol-Herstellung	333
13.2.1.3.	Phenol-Verwendung und -Folgeprodukte	337
13.2.2.	Dihydroxybenzole	340
13.2.3.	Maleinsäureanhydrid	343
13.2.3.1.	Maleinsäureanhydrid durch Benzol-Oxidation	344
13.2.3.2.	Maleinsäureanhydrid durch Buten-Oxidation	345
13.2.3.3.	Entwicklungsmöglichkeiten der Maleinsäureanhydrid-Herstellung	346
13.2.3.4.	Maleinsäureanhydrid-Verwendung und -Folgeprodukte	348
13.3.	Weitere Benzolderivate	350
13.3.1.	Nitrobenzol	350
13.3.2.	Anilin	351
13.3.3.	Diisocyanate	354
14.	Oxidationsprodukte des Xylols und Naphthalins	359
14.1.	Phthalsäureanhydrid	359
14.1.1.	Naphthalin-Oxidation zu Phthalsäureanhydrid	359
14.1.2.	<i>o</i> -Xylol-Oxidation zu Phthalsäureanhydrid	361
14.1.3.	Phthalsäureester	363
14.2.	Terephthalsäure	365
14.3.	Herstellung von Dimethylterephthalat und Terephthalsäure	366
14.3.1.	Dimethylterephthalat	366
14.3.2.	Faserreine Terephthalsäure	368
14.3.3.	Weitere Herstellwege für Terephthalsäure	370
14.4.	Verwendung von Terephthalsäure und Dimethylterephthalat	373
15.	Anhang	377
15.1.	Verfahrens- und Produktschemata	377
15.2.	Definitionen für reaktionskennzeichnende Größen	397
15.3.	Firmenkurzbezeichnungen	399
15.4.	Quellenhinweise	399
15.4.1.	Allgemeine Literatur	400
15.4.2.	Speziellere Literatur	401
	Register	409