

00000520

Versuchslaboratorium

Leuna Werke, den 10.2.1942

B.307/42 f



Wc

Eag Target
3043 -30/4-02

Dr. Wenzel

Der derzeitige Stand des Oxo-Problemes

29.9.42.

Dr. Vermögensverwaltung, Post Nr.

Leipziger Zeitung

00000521

Zur Leipzig 44

6000 Jahre Altsteinzeit mit 12000 Jahre Steinzeit

I geologische Grundlagen

II Kulturgeschichte

III

IV. Geographische Grundlagen

V. Wirtschaftsgeschichte

Leistung	Form	Zustand
Fe Gold		geprägt / gestempelt

Leistung der Anlage

Mit der Anlage lassen sich bei dem projektierten diskontinuierlichen Fahren bis jetzt folgende Werte erreichen:

Gesamtproduktion: 2,5 tato Durchsatz an Eingangsfraction bei ununterbrochenem störungsfreien Betrieb.

Leistung in der Oxidstufe : 230 kg¹⁾ Gemisch/m³ Druckraum/Std. bis C17 Aldehyd aus 50 %igen Olefin. (Berechnet ohne Füll- und Ausfüllzeit)

Hydrierstufe : Es werden bei Anwendung von frischem Kontakt genau dieselben Zahlen erhalten.

Filterleistung : 300 l Filtrat/qm Fläche und Stunde

Filterlebensdauer : Bis jetzt 80 Chargen ohne wesentliches Nachlassen

Destillationsleistung : Kleine Blase: 0,5 m³/Std.²⁾ bei 150° Kopftemperatur der Kolonne und 760 mm Hg

Große Blase: 0,2 m³/Std.²⁾ bei 100-170° Kopftemperatur der Kolonne und 50 mm Hg.

Rücklauf : Maximale Leistung der Pumpe 2 m³, sodaß für den 1. Fall 1 : 4, für den 2. 1 : 10 vorhanden ist.

ProdukteAusgangsmaterial

Genäß Vereinbarung lieferte die Ruhrchemie Krackolefine aus eigener Anlage. Vereinbart waren 30 moto. Beliefert wurden von Mai 1941 bis 1.2.42 14 moto im Durchschnitt mit etwa 60-70 % Olefin.

Die nicht bei uns zur Oxidierung verwendeten niedrigsiedenden Teile des Crackstocks mit 40-50 % gehen an Ruhrchemie zurück. In Zukunft sollen die Olefine von 58 an aufwärts in Leuna oxidiert werden, nachdem bislang nur ab C11 zur Verwendung kam.

Das Restöl nach der Alkoholabtrennung mit etwa 30-40 % der eingesetzten Fraktion ist zur Verwertung von Naphalin vorgesehen.

Die Olefinlieferung für die nächste Zeit ist durch andersweitige Verwendung von Crackanlage und Material von Seiten der Ruhrchemie für heereswichtige Zwecke gefährdet.

1) Da das Filtergefäß so klein ist, kann der Hochdruckraum nicht völlig ausgenutzt werden. Es könnten bei größerer Dimensionierung des Filtergefäßes 330 kg erzeugt werden.

2) Die Verdampferleistung in der Blase beträgt ein vielfaches dieser Zahl. Der Engpaß sind die Kolonnenabläufe.

00000524

ANSCHEINUNG

Für Oxo-Reaktion

Anorganisch- und organisch-entwefeltes Wasser gas von 210 bar
komprimiert in Bau 12 und für Syncl und Oxo Gemisch nach 458 a geführt
Rechtgas geht über Dach.

Für Hydrierung

H₂-Gas geht mit 190 bar in die 458 noch einmal organisch entwefelt
Rechtgas geht über Dach.

Es wurden bis jetzt hergestellt C12-, C13-, C14-, C15-, C16- und C18-Alko-
hol. Davon gelangte C13 mit mehreren Tonnen zur Lieferung nach Ludwigshafen.
Die Alkohole sind hell, frei von Verunreinigungen und Geruch und haben
nach den bisherigen Bestimmungsmethoden einen Reinheitsgrad von über 95 %.

Technische Erfahrungen

Die Haupterfahrungen des Betriebes lassen sich kurz wie folgt zusammen-
fassen:

- 1.) Es läßt sich die Maische (enthaltend stark schmelzende Kieslgur) unter
Hochdruck ohne wesentliche Angriffe von Pumpen und Ventilen pumpen.
Einer stärkeren erodierenden Wirkung sind nur die Auslaßventile für
die Maische in den Autoklaven ausgesetzt (Verwendung von India-Ventilen).
- 2.) Störungen an den Leitungen und Apparaten durch Abströmen der Maische
sind bei richtiger konstruktiver Ausgestaltung und Bedienung ohne wei-
teres zu vermeiden.
- 3.) Die Oxoreaktion ist mit dem Rohrchen-Kontakt rasch und vollständig
abzuführen, wobei man die Reaktionswärme abführen kann. Kontakt-
empfindlichkeit ist nicht festzustellen. (Maximale Zahl der Chargen mit einem
Kontaktensatz bis jetzt 45 mal.)
- 4.) Zwischen C10 und C17-Olefin verläuft die Reaktion mit länger werdendem
Olefin deutlich langsamer. Dies kann durch Erhöhung der Temperatur weit
gemacht werden (von etwa 130° auf 140° zu steigern).
- 5.) Die Menge des gebildeten Kobalt-Carbonyls ist beträchtlich und kann
(z. B. bei zu tiefer Temperatur in den Leitungen) zu Versetzungen An-
laß geben.
- 6.) Bei der Hydrierung des Aldehyd zu Alkoholen wird das Kobaltcarbonyl
restlos zerstört unter Wiederherstellung des Kobaltkontaktes für die
nächste Oxoreaktion.
- 7.) Die Hydrierung des Aldehyds ist empfindlicher als die Oxoreaktion und
wird in unserer Anlage zur Zeit noch von einem unbekanntem Faktor ge-
stört, sobald der Kontakt längere Zeit eingesetzt ist. Temperatur 180
bis 190°C.
- 8.) Das Abfiltern des Kontaktes und Wiederanmaischen geht einwandfrei,
wenn man beim Filtern folgende Bedingungen einhält..

Temperatur

Sie soll so hoch sein, daß die Viskosität nicht wesentlich über 1 Eng-
lergrad, z. B. nicht über 1,3 Englergrade steigt, aber nicht wesentlich
höher, um den Dampfdruck des Filtrats nicht zu hoch steigen zu lassen.

Er soll nicht über 5 atm steigen, im Anfang der Filterperiode aber niedriger sein und langsam gesteigert werden. Zu Ende des Filtervor-

7

apparat darf kein Gas durchschlagen.

9.) Bei einem destillativen Zerlegen des Ausgangsmaterials in eine Bandbreite von 1 G kann man nach der Cxo- und Hydrierstufe das Restöl genügend weit abdestillieren, um reine Alkohole zu erhalten.

Kontinuierliche Verfahrensweise

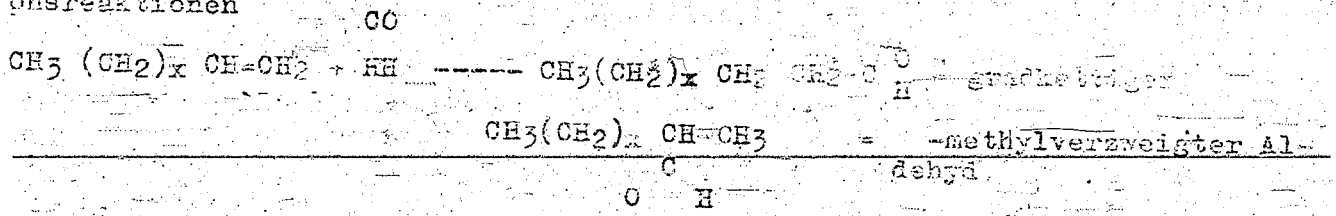
Durch Versuche über Teilstufen in Me 458 a wurde festgestellt, daß man auch kontinuierlich arbeiten kann. Man führt dabei die Olefinmischung kontinuierlich in den Cxoofen ein, läßt zum Hydrierofen fließen und als Abfuhrstufe ein geschlossener Gaskreislauf mit kontinuierlicher Gaszufuhr und Abfuhrung aufrecht erhalten: in der Cxostufe mit Wasserstoff, in der Hydrierstufe mit Wasserstoff.

Sobald die oben erwähnten Hydrierstörungen (vergl. Punkt 7, Seite 4) aufgeklärt und beseitigt sind, kann die Anlage kontinuierlich betrieben werden und damit in 2/3 des vorhandenen Hochdruckraumes fast die 3fache Leistung der Gesamtapparatur bei diskontinuierlicher Betriebsweise (7 tate Einsatz).

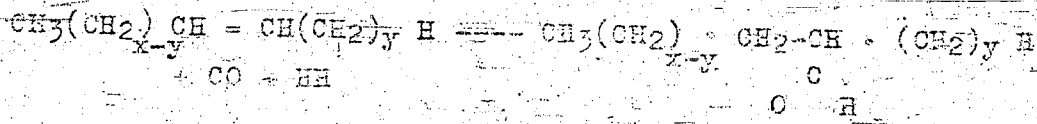
Stand der Produkterkenntnis

Reaktionsverlauf

Nach den bisherigen Erkenntnissen findet außer den beiden normalen Additionsreaktionen



offenbar auch eine Polymerisation der Doppelbindung und auch Addition des Wassergases statt?



Alkohole dieser Konstitution aus endständigen Olefin entstehend sind nachgelesen worden. Bis zu welchem Extrem dieser Prozeß vor sich geht und wie er zu beeinflussen ist, entzieht sich vorläufig noch unserer Kenntnis.

Analysen

Einfache analytische Methoden zur Erfassung solcher konstitutionellen Feinheiten wie sie oben beschrieben wurden, fehlen vorläufig noch. Es bestehen allerdings Anhaltspunkte für qualitative Hinweise in dieser Richtung (Schmelzpunkte der Alkohole).

3) Wegen der begrenzten Pumpenzahl kann nicht mehr ausgenutzt werden.

Es mangelt ferner noch an genauer analytischer Neutralisbestimmung in den reinen Alkoholen.

Alle übrigen analytischen Methoden wüßten einigermaßen aus Änderungen genügen. Über die Festmethoden finden zur Zeit gemeinsame Ermittlungen und Festlegungen aller interessierten Odstellen statt.

Labor- und kleintierärztliche Versuche

Wachsel des Ausmaßes des Glycerins

An Stelle von Kracholefinen wird Synalolefine eingesetzt, das das Unterschied im Verlauf der Reaktion und in der Produktion erkennbar macht.

Die Restfälle der Harbonsäurefabrikation (No. 401) wurden nach völliger Überführung der Alkohole in Olefine (Gal. 11 etwa 80%) ebenfalls erprobt. Bis jetzt ließen sich nur etwa 75% des Olefingehaltes in Alkohole umwandeln.

Reifungsverarbeitung der Alkohole

Die Sulfurierung lieferte Waschmittel dem adäquaten guten Qualität. Durch den Exo-Erfahrungsaustausch wissen wird von Hebrak, das im Gegensatz zu den früheren Lieferungen auf Kracholefinbasis die letzten von der Rohchemie gelieferten Alkohole auf Basis Synalolefin bei der Herstellung von Sulven infolge einer gewissen Schwierigkeit nicht so leicht zu verarbeiten waren.

Die Alkohole C₁₀ bis lassen sich als weiche Verarbeitungsbestandteile für die Zwecke von Dr. Zbr. verwenden.

Das Schmelzen mit NaOH liefert für den Bereich von C₁₀ - C₁₄ gute getrocknete Produkte. Die Alkohole sind bei hohem Druck zu verarbeiten.

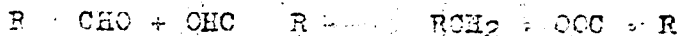
In übrigen sind die Alkohole überwiegend zur Verwendung in der Chemie und in der Pharmazie einsetzbar. Die Alkohole der höheren Klassen sind zur Verwendung in der Pharmazie einsetzbar.

Erzeugung und Verwertung von Alkoholen

Die Erzeugung der Alkohole erfolgt noch nicht in der ganz ausreichenden Quantität und wie die der alkoholischen Erzeugnisse.

Es sind schon einige Maßnahmen ergriffen worden um die Erzeugung von Alkoholen zu erhöhen.

Dagegen lassen sich die Ester durch Disproportionierung



niederer und höherer Aldehyde gut herstellen. (bearbeitet bis zum C24-Ester und C12 Aldehyd).

Kontaktfragen

Wir verfügen über einen in Leuna entwickelten Co-Cu-Kontakt (Nr. 2788) für die klassische Arbeitsweise der bei der Oxo-Reaktion bei genügender Aktivität nur noch einen Bruchteil Kobalt-Karbonyl bildet (unter 10 mg/l). Seine Hydrierwirkung ist allerdings noch ungenügend.

Für die Arbeitsweise mit festengeordnetem Kontakt wurde in Leuna ein solcher auf Co-Cu-Basis entwickelt, welcher die Oxo-Reaktion befriedigend durchführt. (Nr. 3690)

Anwendung der Oxo-Reaktion auf schwierigere Fälle

Nicht durchführbar war bis jetzt eine programmgemäße Olierung von:

Diolefinen:

Tetra-methyl-Butadien: Es reagiert nur mit einer Doppelbindung.

Dimethylhexadien: Es gibt nur 40% des theoretisch zu erwartenden Produktes. Der Rest führt die Oxo-Reaktion nur auf einer Seite durch, während die andere Doppelbindung hydriert wird.

Allylalkohol: Er reagiert zu Körpern von verschiedenen noch nicht aufgeklärtem Typus.

Maßstab der Bearbeitung der Oxo-Probleme

Seit den Anfängen der Versuchsanlage Me 458 im Juni 1941 sind die Arbeiten im Laboratorium und Technikum aus Leutenmangel stark in den Hintergrund getreten. Es wird zur Zeit bearbeitet:

Me 458a auf dem Leyplatz: dauernd.

Me 458b im Technikum: gelegentlich.

Me 458c im Labor und demerit Technikum.

Ursen Beitrag zur Oxo-Arbeitsgemeinschaft

Die Ruhrchemie kamerte bei der Auslegung ihrer Destillation für Oxo-Zweck die Erfahrungen von Leuna, die ihr in Besprechungen mitgeteilt wurden.

Wir können der Ruhrchemie für die spezielle Oxo-Anlage außer einer allgemeinen Unterstützung der eigenen fahrtechnischen Erfahrungen wertvolle Hinweise zum Problem der Filtration (vgl. Punkt B, S. 4) geben, die auch bereits Berücksichtigung fanden, ferner zum Pumpen und Bewegen der Mischung im Kreislauf (vgl. 1. u. 2, S. 4) und zum ununterbrochenem Fahren des gleichen Kontakteinsatzes (vgl. 3, S. 4).

Veröffentlichungen:

Es wurden folgende Anmeldungen von Leuna herausgebracht.

O.Z.	Datum	Inhalt
12 449	23. 11. 40	Kobalt-Kontakt für die Oxo-Reaktion mit karbonylverhindernden Zusätzen wie Cu
12 538	10. 1. 41	Oxierung mit CO ₂ -armem Wassergas
12 059	24. 10. 41	Partielle Vergiftung des Oxo-Kontaktes zur Unterbindung der Hydrierung

OrganotechnischesAbgrenzung des Arbeitsgebietes

Während das Oxo-Problem in Leuna im Februar 1940 aufgegriffen wurde, erfolgte gemäß Vereinbarung mit der Organischen Abteilung eine Arbeitsteilung dahingehend, daß die niederen gasförmigen Olefine, deren Reaktionsprodukte in das Lösungsmittelgebiet gehen könnten, von der Organischen Abteilung, die höheren Olefine im Versuchslaboratorium bearbeitet werden sollten. Es ist in vorliegender Zusammenstellung daher nur das letztere Gebiet berücksichtigt.

Personalien

Das Oxo-Gebiet wurde im Versuchslaboratorium ab Februar 1940 von Dr. Gemäßner zuerst unter Leitung von Dr. Sneykal und Dr. Asinger und ab März 1941 bis Oktober 1941 mit Dr. Eckhardt gemeinsam bearbeitet. Beim Anschluß der Synal Arbeitsgruppe an das Versuchslaboratorium im August 1940 wurden die Oxo-Arbeiten von Dr. Gemäßner mit den Synal-Arbeiten zu einer Gruppe unter Leitung des Unterzeichnerten vereinigt. Ab 1. Oktober 1940 arbeitet Dr. Berg auf dem Oxo-Gebiet über Verarbeitung der Produkte und andere ergänzende Fragen, ab 1. 7. 1941 Dr. Elbel über weitere Anwendung der Oxo-Reaktion und die entstehenden Produkte.

Kontakte für die Oxo-Reaktion wurden bis September 1940 von Dr. Markus, von dann ab von Dr. Eula hergestellt.

Mit der Untersuchung der Produkte hat sich auf dem Waschnittelgebiet Dr. Richter von der Waschnittelgruppe des Versuchslaboratoriums, mit der Veresterung der Alkohole Dr. Herr der Organischen Abteilung befaßt.

Als Ingenieur bearbeitete das Problem bis März 1940 D. I. Brigl, bis Mai 1940 D. I. Weidmann und ab August 1940 Dr. Elbel und Dr. Mauthner. Soweit das Technikum in Me 225 betroffen wurde, war der zuständige Ingenieur D. I. Bach.

Ø Herrn Dir. Dr. Bütefisch
 " Dir. Dr. v. Staden
 " Dir. Dr. Strombeck
 " Dr. Langheinrich
 Versuchslabor. 5 x *ab. Dr. Langzeit*

Dr. Me
 1x (Dr. Graw) (Dr. Langzeit, Dr. Herr) (Dr. Elbel - Dr. Graw)
 1x

Aktennotiz

Das ist RCH?
Prof. Schütz

über den Besuch der Herren der Ruhrchemie in Leuna am 16. und 17. I. 1942
betreffend technische Gestaltung der Oxo - Synthese

Anwesend die Herren	Dir. Dr. von Asboth	} Ruhrchemie
	Dr. Roelen	
	Dr. Landgraf	
	Dr. Herold (zeitw.)	} Leuna
	Dr. Wenzel	
	Dr. Elbel	
	Dr. Mauthner	
	Dr. Gemassner	

Landgraf berichtete an Hand einer Skizze über die geplante Durchführung des Hochdruckteils der Oxo-Synthese, wobei er auf die technische Ausgestaltung und auf die fahrtechnische Seite einging. (Siehe Aktennotiz Nr. 27 vom 11. Februar 1942). Im Mittelpunkt der Erörterung stand die Frage der Abfuhr der Reaktionswärmen bei der Oxo-Reaktion. Asboth und Landgraf berichten über die Versuchsofen in Holten, mit denen bisher noch keine Schwierigkeiten aufgetreten sind. Zur Durchführung der Oxidierung verwendet die R.Ch. ein Hochdruckrohr von 135 mm Durchmesser und 6 m Länge, das mit einem Druckwassermantel umgeben ist. Wie eine inzwischen von Leuna durchgeführte Rechnung ergibt, beträgt die spezifische Kühlfläche 297 qcm/Liter Ofenfüllung. Zum Vergleich beträgt die spezifische Kühlfläche

großer Ofen in Holten,	400 Ø	=	374	qcm/Liter Ofenfüllung
Leuna - Ofen,	200 Ø	=	240	" "
Leuna-Ofen mit Kühlereinbauten		=	356	" "

Die R.Ch. hat zur Sicherstellung die Kühlfläche im großen Ofen um ca. 6% vergrößert und glaubt dadurch, daß die Wärme nun durch das Rohrbündel und nicht wie beim Versuchsofen durch den dicken Eisenmantel des Hochdruckrohres abgeführt wird, eine bessere Wärmeleitung zu bekommen. Die längste Strecke die ein Teilchen zurückzulegen hat um an eine Kühlfläche zu gelangen, beträgt 35 mm im großen Ofen gegen 67 mm im Versuchsofen.

Leuna findet es als ungenügend, nur zwei Temperaturmeßstellen im Ofen anzubringen und vertritt die Meinung, daß die Reaktionstemperaturen, die im Versuchsofen in Holten gemessen wurden, (es ist nur ein Element vorhanden) nicht mit den tatsächlich vorhandenen Temperaturen übereinstimmen. Leuna berichtet, daß es möglich ist, daß eine Reaktionswelle auftritt, die ähnlich einer Flamme durch den Ofen geht. Um solch eine Welle zu erfassen, muß man jedoch mehrere Meßstellen im Ofen haben. Leuna berichtete weiter, daß es möglich ist, die Welle bewusst eintreten oder nicht eintreten zu lassen und zwar wie folgt: Liegt die Temperatur der Maische im Ofen bei Anstellung der Gas-Strömung höher oder wenigstens gleich der "Anspringtemperatur", so wird das Gas weitgehend in der Umgebung der Eintrittsstelle verbraucht und es tritt eine Reaktionswelle auf, die langsam durch den Ofen nach oben steigt. Stellt man jedoch die Gasströmung an, ehe die Maische die "Anspringtemperatur" erreicht hat, so tritt keine zonenweise Reaktion auf. Leuna merkte ferner, daß es nicht möglich sein werde, in

Dr. P. o. s. ... in den Gasen die Eigenschaften ... von Eisen ...
wesentlich ...
nicht bei ...
Kontakt

... nach dem Unfall ...
dem Karbonyl ...
trifft nach dem Lauf ...
das "Sekundärskobalt" ...
führt damit die Oxo-Reaktion und
Hydrierung aus, ohne eine Schwächung der katalytischen Eigenschaften bei
der Hydrierung feststellen zu können.

Am 17. Januar 1942 wurde den Herren Dr. R o e l e n und Dr. L a n d g e
die halotechnische Anlage Me 498a gezeigt und technische Fragen erörtert.
Den Herren wurde ein Versuch in einem Ofen mit eingebautem Kühlersystem
vorgeführt, der zur Klärung der Frage der Wärmeabfuhr dienen sollte.

Ein eingehender Bericht (vom 2. 1942) ging der R.G. schriftlich zu.

- Verteilung:
- Dr. Herold
- Dr. Gessner
- Dr. Elbel
- Dr. Wenzel