

TITLE PAGE

3. Die Herstellung der Olefine mit
Co-Kontakt.
The synthesis of olefines over
Co-catalyst.

Fraun Nos. 652 - 657

den 11. Februar 1940/Pr.

Beprechung mit Ruhrchemie in Holten am 15. Februar 1940.

Anwesend: Prof. Martin	}	Ruhrchemie
Dr. Roelen		
Dir. Dr. Ambros	}	I.G. Lu
Dir. Dr. Reppe		
Dr. Herold		Leuna

Einleitend entwickelte sich eine Diskussion über die verschiedenen Wege der Olefinherstellung, der Vorstufe für die Oxo-Reaktion, wie die Ruhrchemie ihr neues Verfahren der Überführung der Olefine mit Wassergas in Aldehyde bezeichnet.

③ I. Die Herstellung der Olefine mit Co-Kontakt.

1) Nach dem alten Fischer-Niederdruckverfahren enthält die Benzinfraktion (C_2 bis C_9) Siedepunkt bis 155° 30% Olefine, die Dieselölfraktion (C_{16} - C_{19}) Siedepunkt 155 - 320° 15-20% Olefine.

2) Bei der neuen Mitteldrucksynthese (20 atü) nach dem Fischer-Verfahren enthält die Benzinfraktion 20-25% Olefine, die Dieselölfraktion 7-8% " die Paraffinfraktion ca. 1% "

3) Arbeitet man mit Mitteldruck (20 atü) unter Verwendung von Eisenkatalysatoren, so sind

in der Benzinfraktion 60-90% Olefine,
in der Dieselölfraktion 80-87% "

alles bestimmt durch schwefelsäurelösliche Anteile mit $P_2O_5-H_2SO_4$. Diese Methode erfasst natürlich auch die Diolefine und ferner auch die vorhandenen Alkohole.

Die OH-Zahl ist stark wechselnd, bei den niederen Fraktionen ist die OH-Zahl hoch, in der Dieselölfraktion dagegen geringer.

Es wurde angeregt, die Analysenzahlen und Bestimmungsmethoden auszutauschen (z. B. I.G.-Methode der Paraffin-Bestimmung nach v. Reibnitz).

4) Die Gewinnung von Olefinen durch Paraffinkrackung.

Martin führt diese Krackung rein thermisch unter milden Bedingungen mit 85 % Olefinausbeute bei nur 5 % Verlust bereits grösstechnisch durch. Hier wäre eine Methode gegeben, um zu reinen Olefinen zu gelangen. In gleicher Richtung arbeitet, wie wir daraufhin sofort betonten, Herr Dr. Hartmann, Oppau, zur Herstellung des Ausgangsmaterials für die Schmierölsynthese.

Nach Martin wird bei der Olefinherstellung gemäss 3) bei Temperaturen von etwa 250° gearbeitet. Dabei erhält man langkettige Olefine mit endständiger Doppelbindung. Bei höheren Temperaturen findet Wanderung der Doppelbindung vom Ende der Kette nach der Mitte zu statt. Bei Temperaturen grösser als 350° sind die Doppelbindungen fast alle mittelständig.

Wegen der Ausbeute des Verfahrens nach Stufe 3) verwies Roelen auf die Zahlen der Anlage 1. Nach Martin könnte auch wirtschaftlich so gefahren werden, dass nicht nur flüssige Produkte, sondern auch grosse Mengen Paraffine anfallen, die dann nach 4) zu Olefinen gekrackt werden. Martin fährt zur Zeit mit möglichst geringem Benzinanfall. Die Fraktion 200-325° enthält etwa 80 % Olefine (genauere Daten siehe beiliegende Tabelle!).

II. Das Oxoverfahren.

Roelen erläutert eingehend das Oxoverfahren. Als Katalysator wird bisher der übliche Fischerkontakt (Co auf Kieselgur + MgO-Zusatz) verwendet. Ausbeute an Aldehyden bis 90 % d.Th. Temperatur 105 - 115°. Der Co-Katalysator wird mit hydrierter Cetanfraktion angerührt und gemahlen, dann mit den entsprechenden Olefinen verdünnt und im Hochdruckautoklaven mit Rührwerk eingebracht, bei 100 bis 200 atü mit CO/H₂ behandelt. Reaktionsdauer wenige Stunden, CO/H₂ mit wird dann abgelassen und der Inhalt bei 180° mit reinem H₂ mit dem gleichen Kontakt hydriert, wobei direkt die Alkohole entstehen. Der Katalysator wird abfiltriert und neu benutzt. Z.Zt. sind Versuche im Gange, den Co-Katalysator durch einen Eisenkatalysator zu ersetzen.

Bei der Reaktion entstehen sowohl geradkettige als auch α -Methyl-substituierte Alkohole:

Die technische Ausführung der Oxoreaktion stellt er sich wie folgt vor: Olefin mit darin suspendiertem Katalysator wird in mehreren hintereinandergeschalteten Türmen mit CO/H_2 behandelt, das Ganze dann durch einen weiteren Turm, der mit H_2 allein betrieben wird, geschickt, schliesslich der Kontakt abfiltriert und von neuem verwandt.

Dr. Roelen hat uns ein Exposé über seine Arbeitsweise übergeben (Anlage 2).

Prof. Martin diskutierte die praktischen Verhältnisse für den Fall einer ersten technischen Grossanlage.

Er ging davon aus, dass man nach den Angaben von I.G. und Henckel ca. 40 000 t Fettalkohole für den Sektor der synthetischen Waschmittel (Persil, Gardinol, Cyclanon) brauchen würde. Er rechnet dann mit der Notwendigkeit

120 000 t Rohprodukt

nach seiner Olefinsynthese (gem. Nr. 3, S. 1) erzeugen zu müssen und gab dafür ein Schema (siehe Anlage 3). Daraus sieht man, dass zur Primärreaktion der Umwandlung des Wassergases eine zweite Reaktion der Krackung des Primärparaffins hinzukommen muss, um in Endeffekt 40 % für die Fettsynthese brauchbare Alkohole, bezogen auf den Wassergaseinsatz, zu erhalten.

Der Rest in der Gesamtbilanz von ca. 20% sind Gasverluste; wie CO_2 von der Primärsynthese, oder CH_4 vom Krackprozess u. a.

Die höheren Paraffine können als schwere Treibstoffe (Dieselöle) untergebracht werden.

Die niederen Olefine müssten zu Lösungsmitteln, wie Propanol, Butanol und höhere Alkohole, resp. Estern und Weichmachern verarbeitet werden. Das bedingt für die oben skizzierte Anlage eine Menge von ca. 17 000 t Olefin.

Es scheint uns diese Menge bei entsprechender Reduktion unserer heutigen Lösungsmittelfabriken möglich zu sein. Prof. Martin rechnet z. B. für n-Butanol mit einem Preise von weniger als ca. 40 Ffg., wenn er das Propylen zum heutigen Gasol-Erlös einsetzt.

Im Anschluss an die Besprechung wurden die Anlagen der Ruhrchemie für die Olefinstufe und die Oxoreaktion besichtigt. In der Olefinstufe sind die Arbeiten der Ruhrchemie augenscheinlich sehr weit fortgeschritten. Neben einer grossen Anzahl kleinerer Laboröfen wurde auch ein grosser Betriebsöfen gezeigt mit schätzungsweise 1 cbm Kontaktraum. Der Kontaktraum ist auf eine grosse Anzahl Röhren aufgeteilt (es wurden 250 genannt). Mit diesem Ofen sollen pro cbm Synthesegas ca. 120 g Kondensat hergestellt werden können. Die Oxostufe war demgegenüber noch nicht so weit fortgebildet. Es wurde lediglich diskontinuierlich in 10 ltr. Rührautoklaven (gewöhnliches Eisenrohr) gearbeitet. Ein Ofen für kontinuierliche Arbeitsweise mit aufgeschlemmtem Katalysator war bereits aufgestellt, konnte aber mit Rücksicht auf eine kurz vorher erfolgte Explosion noch nicht angefahren werden.

Der Gesamteindruck der Versuchsanlagen der Ruhrchemie ist ein ausgezeichneter. Die Leute gehen mit grossen Mitteln an das Hochdruckgebiet hinein. Wir sahen u.a. viele moderne Hochdruckautoklaven und HOFER-Kompressoren und -Umlaufpumpen. Im ganzen machen die Versuchsanlagen einen durchaus modernen Eindruck sowohl in der Disposition der Aufstellung als auch im Meßwesen der Anlagen.

gez. Reppe

gez. A(mbros)

100 Teile Reaktionsprodukt C₃-C₁₉
 (nach Olefinsynthese Ruhrchemie)

setzen sich folgendermaßen zusammen:

	C ₃ - C ₁₀	C ₁₅ - C ₁₉
Olefinanteil	70%	50 %
Paraffinanteil	<u>30%</u>	<u>50 %</u>
mengenmäßig	20%	80 %