

3439 - 30/5.01 - 94

000033

~~37027~~

OxO

Process.

Miscellaneous

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Herr Dr. Roelen

Oxo-Prod. Helt

POSTANSCHRIFT DES ABSENDERS I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Hauptlaboratorium, Ludwigshafen a. Rh.

DRAHTWORT
Anfahrst
Ludwigshafen

FERNSPRECHER
0222

GESCHAFTSZEIT
8-17 Uhr,
Samstage 9-12 Uhr

Herrn

Professor Dr. Martin
Ruhrchemie Aktiengesellschaft

000034 3,080

Oberhausen - Holten.

Herrn Dr. Roelen

[Handwritten signature]

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen
Hauptlaboratorium

LUDWIGSHAFEN A. RH.

Betreff

Dr. Re/E.

20. April 1942

Sehr geehrter Herr Professor !

Wir kommen heute auf die Aktennotiz betreffs Anlage zur Herstellung von Propionaldehyd zurück, die Sie und Herr Dr. Roelen uns freundlicherweise gelegentlich Ihres Besuches am 30.3.1942 in Ludwigshafen aushändigten. Wie unser Herr Dr. Schuster gelegentlich eines Telefongesprächs am 11.4.1942 Herrn Dr. Roelen bereits andeutete, hat sich die interessante Beobachtung ergeben, dass die Ausführung der Oxo-Reaktion bei Gegenwart von viel Wasser gewisse Vorteile bietet. Diese Vorteile liegen zunächst in der Möglichkeit, die Frage der Wärmeabfuhr in einfacher Weise zu lösen. Darüber hinaus hat sich bei diesen seit längerer Zeit bei uns in Gang befindlichen Arbeiten ergeben, dass bei Anwesenheit von Wasser der Verlauf der Oxo-Reaktion selbst in erwünschter Richtung beeinflusst wird. Ganz besonders tritt dies bei den niederen Olefinen in Erscheinung, bei denen die durch die Oxo-Reaktion gebildeten Aldehyde noch ganz oder teilweise wasserlöslich sind. Z.B. hat sich bei Ausführung der Oxo-Reaktion mit Äthylen bei Anwendung grösserer Wassermengen gezeigt, dass die Bildung von Propionaldehyd gegenüber der Bildung unerwünschter Nebenprodukte (Methyl-Äthylacrolein, Propanol, Diäthylketon etc.) in ganz besonderem Masse begünstigt ist und Ausbeuten bis zu 90% d. Th. an Propionaldehyd sich ohne weiteres erreichen lassen. Wir haben bisher mit fest angeordneten Co-Kontakten auf Trägern im Rieselfverfahren bei ca. 200° gearbeitet und pro Liter Kontakt und Stunde ca. 1 l Wasser über den Katalysator rieseln lassen, wobei wir eine ca. 3%ige wässrige Propionaldehyd-Lösung erhielten, aus der durch einfache Adestillation Propionaldehyd erhältlich ist. Zweckmässig wird die Destillation in zwei kontinuierlich arbeitenden Kolonnen vorgenommen. In der ersten Kolonne wird Propionaldehyd neben geringen Mengen von Nebenprodukten vom Wasser abgetrieben und in der zweiten Kolonne der Propionaldehyd in reiner Form gewonnen. Das Wasser aus der ersten Kolonne wird auf 200° vorgeheizt und wieder in den Reaktions-turm zurückgeführt. Es braucht also lediglich die spezifische Wärme des Wassers zwischen 50° und 200° aufgebracht zu werden, die aber evtl. durch Wärmeaustausch grösstenteils regenerier-

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

31037
Herrn Prof. Dr. Martin, Ruhrchemie Akt. Ges.
Oberhausen - Holten.

Vom 20.4.42 Blatt 2
Dr. Re/E.

000035

bar ist. Die Abführung der Reaktionswärme macht naturgemäss bei der grossen Wassermenge keinerlei Schwierigkeiten.

Wir prüfen z.Z. eine zweite Fahrweise nach dem "Sumpferfahren", bei der der entstehende Propionaldehyd im Gemisch mit Wasserdampf sofort nach seiner Bildung aus dem Reaktionsraum abgeführt wird. Beim "Sumpferfahren" dürfte auch die Anwendung von suspendierten oder gelösten Katalysatoren möglich sein.

Bei den niederen Olefinen (Äthylen, Propylen und evtl. Butylen) bedeutet die angedeutete Fahrweise zweifellos einen erheblichen Fortschritt hinsichtlich der Reingewinnung von Aldehyden in hoher Ausbeute. Weitere Untersuchungen müssen noch ergeben, ob auch in anderen Fällen diese Arbeitsweise vorteilhaft ist.

Wir haben für die geschilderten Arbeitsweisen Patentschutz nach gesucht.

Wir begrüssen Sie mit

Heil Hitler !

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. Martin
Keller

Oberhausen-Holten, den 20.8.1942.

Abtg. FL Im/Fu.

O. Holt

000036

5-232

Besprechung über die in Holten, Leuna und Ludwigshafen ausgeübten
Verfahren der Fettalkohol-Synthese.

Am 14.8.42; Anwesend: Dr. Roelen, Dr. Büchner, Dr. Hansen, Dr. Hecke
Dr. Lemke.

Roelen umreißt kurz nach vorliegenden Schemen den Stand der Verfahren auf dem Gebiete der Fettalkohol-Synthese: Der Stand in Holten ist wie bekannt der folgende: Das Verfahren arbeitet diskontinuierlich. Die Olefin-Kontaktaufschlämmung wird in den kalten und unter Normaldruck stehenden Oxo-Ofen eingepumpt. Nach Aufdrücken von Wassergas und Aufheizen wird das Gas im Kreislauf so lange durch die Suspension geleitet, bis die Gasaufnahme beendet ist. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 - 60 Minuten. Anschliessend wird das Oxo-Produkt in den vorgeheizten unter H_2 -Druck stehenden Hydrieröfen unter Benutzung eines Druckgefälles überführt, und die Hydrierung durch Führen des H_2 im Kreislauf ebenfalls innerhalb 30 - 60 Minuten durchgeführt. Nach der Filtration des Produktes wird der Kontakt auf dem Filter mit Frischolefin ange-maischt und von neuem in zwischen vom Restgas entspannten Oxo-Ofen eingeführt. In Leuna wird nach folgendem ~~ganzzahligem~~ Verfahren gearbeitet: In kontinuierlichem Betrieb wird die Kontakt-Olefin-Suspension aus dem Anmischbehälter von oben in den unter Druck stehenden Oxo-Ofen gepumpt. Das vom Schwefel befreite Wassergas (Reinigung mit Grudekoks) wird vorgeheizt, von unten durch die Suspension geleitet. Das oben aus dem Ofen austretende Restgas enthält flüchtige Kobaltverbindungen, welche durch Behandlung mit Frischolefin unter Druck ausgewaschen werden. Die Trennung des kobalthaltigen Wascholes vom Gas erfolgt in einem Druckabscheider, aus dem das Öl in den Ofen zurückfliesst, während das gereinigte Restgas in den Gaskreislauf zurückgelangt. Aus dem unteren Teil des Ofens wird die Kontaktsuspension über einen Kühler in eine Vorlage entspannt, um die gelösten Gase, besonders das CO und flüchtige Kobaltverbindungen, aus der Flüssigkeit zu entfernen. Die Bindung des Co aus den hierbei entweichenden Gasen geschieht in einer mit Einsatzöl berieselten Waschkolonne. Die entgaste Suspension wird in den unter Druck stehenden Hydrieröfen gepumpt und mit vorgeheizten S₂feinstgereinigten und durch einen Methanisierungs-Ofen vom CO befreiten Wasserstoff behandelt. Das oben aus dem Ofen austretende Gas wird, nachdem es gekühlt und einen Abscheider zur Entfernung mitgerissener Flüssigkeitsanteile durchlaufen hat, in den H_2 -Kreislauf zurückgeführt, während die Suspension in einen mit Rührwerk versehenen Entspannungsbehälter abgelassen und von hier aus auf das ebenfalls mit Rührwerk versehene Filter für Abtrennung des Kontaktes aufgegeben wird. Nach Zugabe von frischem Einsatzöl gelangt der Kontakt erneut über den Maischbehälter zum Einsatz in den Oxo-Ofen. In Ludwigshafen wird folgendes Verfahren benutzt: Der Oxo-Ofen wird kontinuierlich mit vorgewärmten Einsatzöl, das fettsaures Co gelöst enthält, beschickt. Das ebenfalls vorgewärmte Wassergas streicht von oben nach unten durch den Ofen und gibt nach dem Verlassen des Ofens seine Wärme in einem Wärmeaustauscher an das Frischgas ab. Das Oxo-Produkt wird aus einem unter dem Ofen befindlichen Abscheider in die Entkobaltungskolonne entspannt. Die Entkobaltung arbeitet derart, dass das Aldehydprodukt von oben durch eine mit Bimsstein gefüllte Kolonne rieselt und der Flüssigkeit ein H_2 -Strom entgegen geführt wird. Während die Co-

3,033

000037

Lösung über die Co-Aufarbeitung wieder zum Einsatz gelangt, wird das Co-freie, fast farblose Aldehydprodukt nach Zusatz eines Cu-Cr-O-Kontaktes in den Hydrieröfen gedrückt, wo im Gleichstrom die H₂-Behandlung erfolgt.

Roelen gibt dann zu den einzelnen Verfahren folgende Erläuterungen und beurteilt sie wie folgt:

Holten: Dem diskontinuierlichen Betrieb haften die bekannten Nachteile jedes Chargenbetriebes, vor allem der geringen Raumzeitausbeute, an. Auf die in Leuna beobachteten im Restgas enthaltenen flüchtigen Kobaltverbindungen wurde im Holtener Versuchsbetrieb bisher keine Rücksicht genommen. Es sollen aber sobald als möglich analytische Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt werden.

Die in Leuna festgestellte Schädlichkeit des CO im Wasserstoff der Hydrierstufe wurde beim Chargenbetrieb in Holten nicht beobachtet.

Leuna: Die Oxo-Stufe erreicht hohe Raumzeitausbeuten. Diesem Vorteil stehen das Arbeiten in der Sumpfhase und die Erfassung der im Restgas flüchtigen Co-Verbindungen als Nachteile gegenüber.

Ludwigshafen: Nach Angaben der Bearbeiter ist die Oxo-Stufe noch nicht in genügendem Umfange durchforscht, um eine endgültige Gestaltung des Verfahrens angeben zu können. Über das Rieselfverfahren, das sich wegen starker Co-Austragung aus dem Kontakt nicht im kontinuierlichen Betrieb durchführen liess, wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem zusammen mit dem Einsatzöl gelöstes Kobalt in den Reaktionsraum eingeführt wird. Diese Kobaltlösungen gehen erst unter den Bedingungen der Oxo-Synthese in eigentliche aktive Verbindungen über, welche ihrerseits die Wassergasanlagerung vermitteln. Anfangs kam Hexahydrobenzoesaures Kobalt zur Anwendung; heute wird das Kobalt in Vorlauffettsäuren gelöst. Die Einführung von synthese-fremden Stoffen bedeutet nach Ansicht der Bearbeiter keinen Nachteil, da es sich um keine erheblichen Mengen handelt. Über die Entkobaltung ergaben sich bei der Besprechung wegen Fehlens genügend klarer Angaben keine festen Vorstellungen. Im wesentlichen handelt es sich um eine Behandlung des Aldehydproduktes mit H₂ unter Normaldruck in der Wärme. Der Vorteil des Verfahrens wird darin gesehen, dass die Sumpfhase vermieden wird, keine flüchtigen Kobaltverbindungen auftreten und der Hydrierstufe ein Co-freies Produkt zugeführt wird, was das Arbeiten mit einem Spezialhydrierkontakt ermöglicht. Als wesentlicher Nachteil müssen die bisher geringen Raumzeitausbeuten der Oxo-Stufen gelten.

Für die Weiterentwicklung der Fettalkohol-Synthese in Holten zum kontinuierlich arbeitenden Verfahren hält es Roelen für angebracht, das von Ludwigshafen vorgeschlagene Verfahren derart umzugestalten, dass die Oxo-Stufe eine dem Leuna-Verfahren gleichkommende Raumzeitausbeute erreicht. Hierzu schlägt Roelen vor, mit Co-Karbonyllösungen zu arbeiten, d.h. dem Prozess der eigentlichen Kontaktbildung, der nach dem Ludwigshafener Verfahren im Synthesofen stattfindet, in einem getrennten Arbeitsgang (Karbonylofen), durchzuführen. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist anzunehmen, dass ein Teil des Co nach der Reaktion als metallisches Kobalt bzw. Kobalrkarbonat anfällt, während ein anderer Teil im Reaktionsprodukt gelöst bleibt. Um in der Hydrierstufe mit dem in Ludwigshafen angewandten Cu-Cr-O-Kontakt arbeiten zu können, muss für das Aldehydprodukt eine entsprechende Entkobaltungsmethode ausgearbeitet werden. Büchner schlägt das Arbeiten mit Salzlösungen vor. Das von Roelen vorgeschlagene Verfahren sieht demnach folgende Arbeitsgänge vor:

~~Co-Karbonylherstellung~~

1. Co-Karbonylherstellung
2. Oxo-Reaktion mit Karbonyl
3. Entkobaltung und Co-Regenerierung
4. Hydrierung mit Cu-Cr-O-Kontakt.

Für die Durchführung des angegebenen Verfahrens der Fallalkohol-Synthese mittels Kobaltkarbonyl ergeben sich folgende drei Hauptprobleme:

1. Herstellung des Kobaltkarbonyls
2. Erreichung einer hohen Raumzeitausbeute in der Oxo-Stufe
3. Entkobaltung des Aldehydproduktes.

Um den umrissenen Fragenkomplex zu prüfen und einer Lösung entgegen zu führen, wird vereinbart, dass Hansen die Herstellung des Kobaltkarbonyls im Autoklaven, Fritzsche während der Abwesenheit von Lemke die kontinuierlichen Syntheseveruche im Ofen 9 und Büchner die Entkobaltung der Produkte übernehmen sollen.

Um auf weite Sicht Versuche im kontinuierlichen Betrieb fahren zu können, werden folgende Apparaturen, Neuerstellungen bzw. Umbauten vorgesehen:

1. Aufstellung eines neuen Synthese-Ofens mit 14 l Inhalt anstelle des jetzigen Ofen 7. Als Kompressor soll der seiner Zeit als Umlaufpumpe umgebaute Sürth dienen.
2. Aufstellung des grossen Rührautoklaven im jetzigen Autoklavenraum. Unterbringung der kleinen Autoklaven im Versuchsraum.
3. Zur Entlastung des Oxo-Baues Aufstellung der grossen Vakuumpumpe im Autoklavenraum.

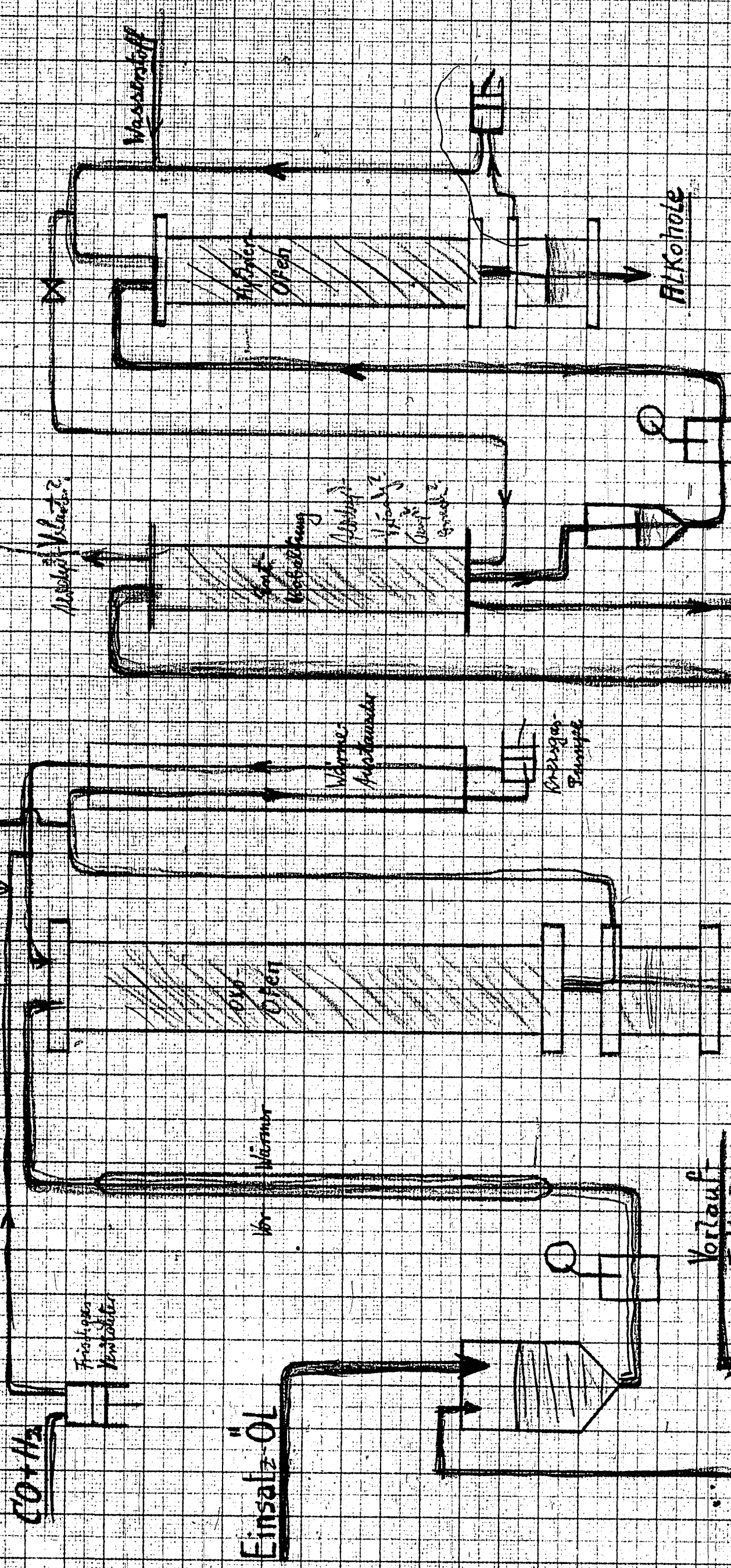
Die kontinuierlichen Synthese-Versuche mit Karbonyl sollen ungeachtet oben genannter Umbauten sobald wie möglich in Angriff genommen werden.

Ddr.: Hl.
Bü.
Fri.
Han.
Jac.
Lm.

Roe Lemke

000039

Indigen (Erdgasverarbeitung)



OXO-Synthese nach Ullmann

1. Schmelztemperatur 210.4.42
2. minütlich um 8.17.42.

Reaktion 8.8.62

benutzt?
Co-Katalysator

Co-Katalysator

Kobalt-Reaktion

Vorlauf Fettsäuren

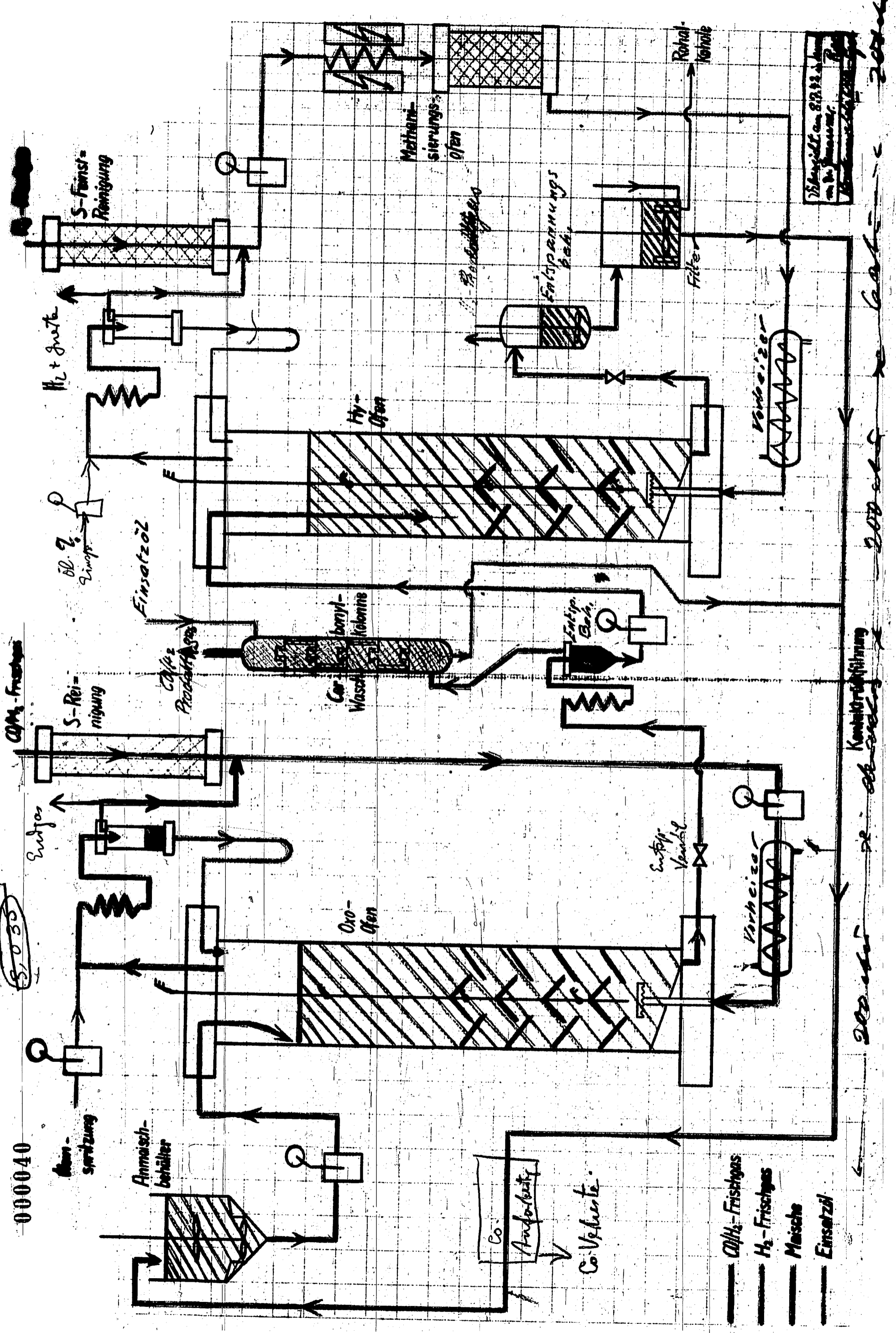
Co-Aufarbeitung

Co-Verluste

000040

81030

CO₂-Fraktion



- CO₂-Frischgas
- H₂-Frischgas
- Meische
- Einsatzöl

15 Liter auf 80 Liter
 an 10 Liter
 10 Liter

200 Liter 200 Liter 200 Liter 200 Liter 200 Liter

Kondensatorkühlung 200 Liter 200 Liter 200 Liter 200 Liter

A b s c h r i f t .

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

000041

51037

O.F. No

I. G. F A R B E N I N D U S T R I E A K T I E N G E S E L L S C H A F T

An

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
z.Hd. des Herrn Prof. Dr. Martin
Oberhausen - Holten

Ihre Zeichen	Ihre Nachr.v.	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a.Rh.
Ddr:Roe	7.4.42	Dr.Schu/b	20. April 1942.

Betr.: Besuch am 30.3.42 / Oxo-Verfahren.

Sehr geehrter Herr Professor!

Wie Sie in Ihrem Schreiben vom 7. ds. Mts. an den Linksunterzeichneten wünschen, überreichen wir Ihnen beifolgend unseren Aktenvermerk über Ihren Besuch am 30.3. in Ludwigshafen. Gleichzeitig übergeben wir Ihnen die Kostenschätzung für eine 6000 Jato Benzinalkoholanlage.

Wir begrüßen Sie mit

Heil Hitler!

I. G. F A R B E N I N D U S T R I E A K T I E N G E S E L L S C H A F T.

gez. Schuster gez. Reppe

Anlagen.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.
Hauptlaboratorium

Dr. Schu/b

17.4.42.

Protokoll über die Besprechung zwischen den Vertretern
der Ruhrchemie A.G. Holten und der I.G. Ludwigshafen/Rh.
am 30. März 1942 in Ludwigshafen.

Betreff: Oxo-Verfahren.

Anwesend die Herren:

Professor Martin, Ruhrchemie A.G.
Direktor Dr. Ambros, I.G. Lu.,
Direktor Dr. Holdermann " (zeitweise)
Direktor Dr. Reppe " "
Dr. Heintzeler " (zeitweise)
Dr. Roelen Ruhrchemie A.G.
Dr. Haussmann I.G. Lu. (zeitweise)
Dr. Schuster "

Zunächst wurde die Frage der Patentliste und der Austausch-erfindungen besprochen. Um möglichst klare Verhältnisse zu haben, wurde vereinbart, dass die Anmeldungen, die gleichzeitig eine Bereit-stellung oder Vorbereitung der Olefine für die Oxo-Synthese umfas-sen, von der Ruhrchemie ausserhalb des Vertrags zur Verfügung ge-stellt werden. Bezüglich der Austausch-erfindungen wurde vereinbart, den Wünschen von Henkel nach Möglichkeit entgegenzukommen, soweit dies innerhalb einer klaren Begriffsbegrenzung geschehen kann.

Ludwigshafen legte dann den Entwurf einer Oxo-Anlage und einer Kostenschätzung für die Herstellung von 6000 Jato Oxo-Alkoholen C₇ - C₁₀ vor und erläuterte diesen Entwurf anhand von Versuchs-ergebnissen, die in Ludwigshafen mit Synthesebenzin erhalten wur-den.

Herr Dr. Roelen machte seinerseits nähere Zahlenangaben über Er-

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.
Hauptlaboratorium

Dr. Schu/b

17.4.42.

II.

gebnisse von Versuchen zur Herstellung von Oxo-Alkoholen mittleren Molekulargewichts, die mit Krackolefinen C_8 erhalten wurden. Die Ausbeuten an C_9 Alkohol waren bei diesen Versuchen günstiger als die mit Synthesebenzin in Ludwigshafen erhaltenen, was auf den Unterschied im Ausgangsmaterial und in der Fahrweise zurückzuführen ist.

Es werden dann die Möglichkeiten der Olefinbeschaffung für die zu erstellende Anlage erörtert und die Frage besprochen, ob unter den augenblicklichen Umständen für eine solche Anlage Eisen und anderes Material sowie Arbeitskräfte beschafft werden können. Herr Direktor Dr. Ambros wollte sich über diese Frage bei einem unmittelbar anschließenden Besuch in Berlin orientieren.

Im weiteren Verlauf wurde über die Anwendung des Borsäureverfahrens bei der Fettalkoholherstellung gesprochen. Bei der Aufarbeitung durch Destillation liegt die Grenze der Wirtschaftlichkeit bei etwa 35% Olefingehalt des Ausgangsmaterials; mit dem Borsäureverfahren hofft man, unter diese Grenze zu kommen. Ludwigshafen wird gebeten festzustellen, wie hoch sich die Unkosten bei dem Borsäureverfahren bei der Aufarbeitung von Olefinen mit verschieden hohem Paraffingehalt belaufen würden, soweit dies auf Grund der bisher vorliegenden Unterlagen schon möglich ist.

Herr Dr. Roelen schildert dann die Ergebnisse der Oxo-Versuche mit Aethylen zur Herstellung von Propionaldehyd anhand einer Ausarbeitung und eines Apparaturplanes, wie sie auch den Vertretern von Bombrini vorgelegt worden sind.

Schliesslich wurde noch eine Reihe von technischen Einzelheiten besprochen (Kontakte, Anwendung von basischem Kobaltkarbonat und von Kobaltkarbonyl durch Ruhrchemie, Anwendung von gelösten Kontakten und von Verdünnungsmitteln; Entkobaltung).

Ludwigshafen zeigt anschliessend noch verschiedene Oxo-Produkte und die in Lu 115 laufenden Apparaturen und schildert seine Arbeitsweise (Riesel-, Sumpf- und Autoklaven-Verfahren mit gelöstem Kontakt, Kreisgas, Entkobaltung, kontinuierliche Hydrierung).

gez. C Schuster
" R(eppe)

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

3,046

V e r t r a u l i c h .

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a.Rh.
Hauptlaboratorium

Herr Dir.Dr. Ambros

Dr.Schu/Ri.

23.3.42

Entwurf einer Schätzung der Kosten einer Anlage für die
Herstellung von 6000 Jato Alkoholen C₇ bis C₁₀ nach dem
Oxo-Verfahren.

I. Grundsätzliches.

Bei dem nachstehenden Entwurf wird ausgegangen von einem Synthesebenzin, wie es hier in Lu aus der Anlage von Herrn Dr. MICHAEL zur Verfügung steht; dieses Benzin besitzt einen durchschnittlichen Olefingehalt von 66 %. Es ist anzunehmen, dass sich die Kosten der Anlage bei dem hier zu Grunde gelegten Rieselfverfahren nicht wesentlich ändern, wenn der Olefingehalt des Benzins bis etwa 50 % zurückgeht.

Die Schätzung baut sich auf der Ausführung der Oxo-Synthese nach dem kontinuierlichen Riesel- oder Sumpffverfahren auf, wie es in Lu 115 bearbeitet wird. Das Ofenvolumen beträgt bei diesen Versuchen in Lu 115 25 Liter. Wenn auch diese Versuche zu einer günstigen Beurteilung der Weiterentwicklung berechtigen, so muss doch bemerkt werden, dass für die Übertragung in einen grosstechnischen Massstab noch Versuche mit einer Apparatedimension von mindestens 250 Ltr. Kontaktvolumen nötig wären.

Es wird vorausgesetzt, dass das Synthesebenzin in 2 in gleichen Mengen zur Verfügung stehenden Fraktionen im nachfolgenden als M.S.-Benzin A und M.S.-Benzin B bez. angeliefert wird.

M.S.-Benzin A Kp₇₆₀ : 50 - 100°. C₆ u. C₇.

M.S.-Benzin B Kp₇₆₀ : 100 - 150°. C₈ u. C₉.

Eine Vordestillation des Ausgangsmaterials ist nicht vorgesehen, da in den Benzinsynthese-Anlagen die geeigneten Fraktionen bei der dort ohnehin notwendigen Destillation abgetrennt werden können. Es werden zwei getrennte Anlagen für die Bearbeitung der beiden Benzinfraktionen M.S.-Benzin A und M.S.-Benzin B vorgesehen, die völlig gleich gebaut sind und sich wechselseitig ersetzen können. Die Kapazität einer solchen Anlage beträgt 3000 Tonnen, insgesamt

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.
Hauptlaboratorium

Dr. Schu/Ri.

23.3.42

2

für M.S.-Benzin A und M.S.-Benzin B würde sich also aus zwei solchen Anlagen eine Jahresproduktion von 6000 Tonnen ergeben.

Bei einer Jahresproduktion von 3000 Tonnen der gewünschten Alkohole (Alkohol I) müssen 5000 Tonnen Benzin verarbeitet werden, dabei werden als Nebenprodukte ca. 950 Tonnen höhere Alkohole (Alkohol II) durch Sekundärreaktionen erhalten, ausserdem 1530 Tonnen Rückbenzin (Paraffine). Diese Zahlen gelten in gleicher Weise für M.S.-Benzin A und M.S.-Benzin B.

II. Beschreibung des Verfahrens.

Das Verfahren besteht aus

1. Oxo-Stufe,
2. Hydrierung und
3. Schlussdestillation.

Das Benzin wird über einen Vorwärmer dem Oxo-Ofen zugespresst. Zur Abführung der Reaktionswärme dient umgepumptes Kreisgas. Das Umpumpen muss mit Rücksicht auf den hohen Dampfdruck des Ausgangsmaterials heiss erfolgen. Das Produkt aus der Oxo-Stufe wird über eine Pumpe heiss der Hydrierung zugeführt. Weitere Untersuchungen müssen noch zeigen, ob die Entfernung des in Lösung gegangenen Kobalts unbedingt notwendig ist, ob sie zweckmässigerweise vor der Hydrierung bzw. im 1. Teil des Hydrierofens erfolgen muss. Der Rohaustrag nach der Hydrierung wird einer drucklosen Kolonne zugeführt, in der die Paraffine abgetrieben werden. Der Blaseninhalt geht zu einer Vakuumkolonne, die zur Trennung der Alkohole I und II dient. Die höheren Alkohole beider Benzinfraktionen werden vereinigt und in einer WECKER-Destillation weiterverarbeitet.

Nachstehend sind die Abmessungen der hauptsächlich benötigten Apparaturen und Maschinen angegeben. Unter Zugrundelegung der in Lu 115 gemessenen Raum-Zeit-Ausbeuten (4,3 kg/Liter Kontaktraum und Tag für Oxo-Stufe und 6,1 kg/Liter Kontaktraum und Tag für Hydrierstufe, bezogen auf Rohaustrag) ergibt sich für die Oxo-Stufe ein notwendiges Kontaktvolumen von 3,84 m³ und für die Hydrierstufe ein Kontaktvolumen von 2,71 m³. Dies entspricht für die Oxo-Stufe einem Hochdruckofen von 600 mm Ø und 14 m Länge und für die Hydrierung einem

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.
Hauptlaboratorium

Dr. Schu/Ri.

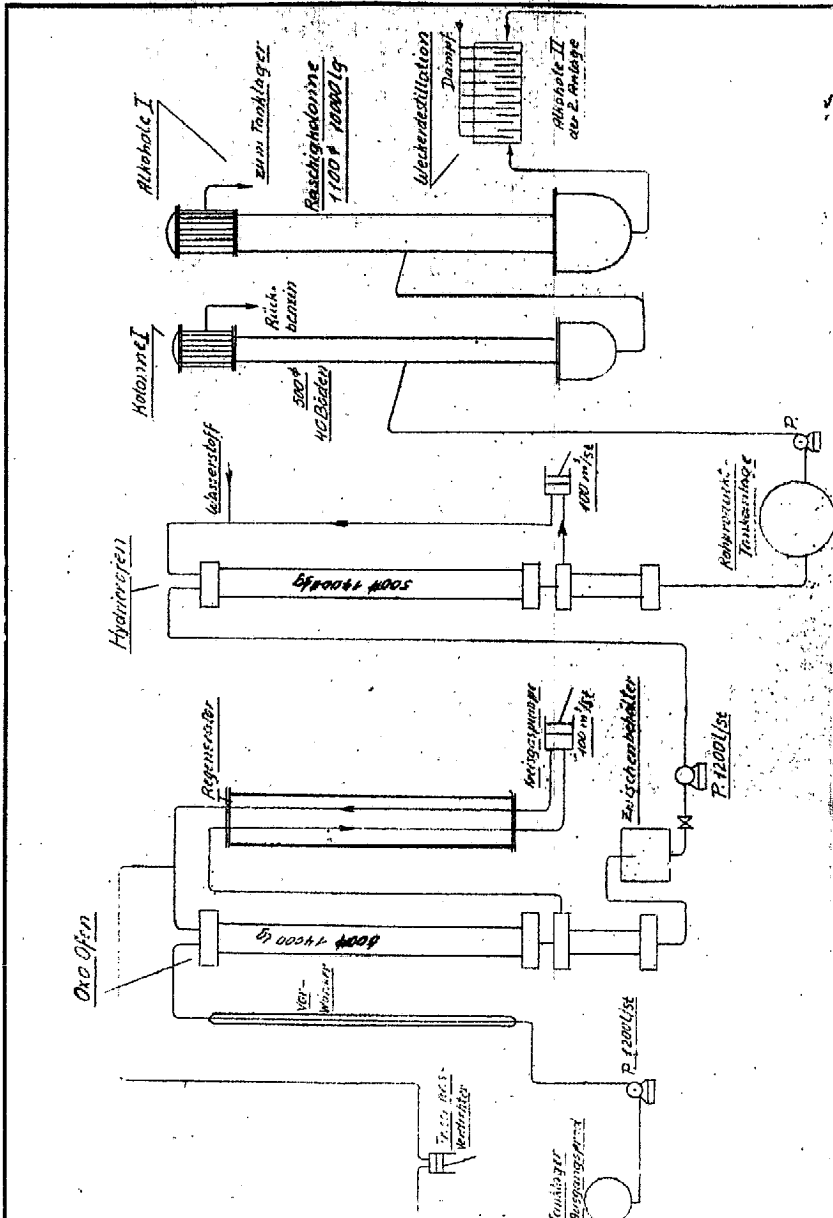
23.3.42

solchen von 500 mm \varnothing und 14 m Länge. Mit Rücksicht auf die Betriebs-
sicherheit sind für die Gesamtanlage von 6000 Tajo Kapazität
6 Presspumpen von 1200 Liter. / Std. und 6 Kreislaufpumpen von je
100 m³ Hubvolumen/Std. vorgesehen. Als Betriebsdruck sind 200 Atm.
angenommen. Die Normaldruckkolonne hat einen \varnothing von 500 mm, die
Vakuunkolonnen einen solchen von 1100 mm.

Die Kosten der Anlage für eine Jahresproduktion von 6000 Tonnen
Alkohole C₇ bis C₁₀ betragen nach einer vorläufigen Schätzung:

Oxo- und Hydrieranlage einschliesslich Bauten, Baugeländeerschliessung, Büro, Laboratorien usw.	RM - 4 800000.--
Destillationsanlage einschliesslich Tanklager	RM 700000.--
insgesamt	RM 5 500000.--
	=====

gez. C. Schuster
" Büche
" R(eppe)



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein Tag 30.3.42 Name <u>Flueber</u>	Model -	Apparateschem. Urheberrechtsschutz nach D.R.G. 34	HL 2770
--	------------	--	---------

AMMONIAKWERK MERSEBURG

000048

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

LEUNA WERKE (KREIS MERSEBURG)

3, 043

POSTANSCHRIFT DES ABSENDERS Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Leuna Werke (Kr. Merseburg)

DRAHTWORT
Ammoniakwerk
Merseburg

FERNMUF
Merseburg
3831

GESCHÄFTSZEIT 7^{1/2}-16^{1/2} Uhr
Sonntabend 7^{1/2}-13 Uhr
BESUCHE 9-12 Uhr außer Sonntagen

Ruhrchemie Aktiengesellschaft.

Oberhausen-Holten

RUHRCHEMIE
- 7 FEB 42 V -
Beantwortet

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen

LEUNA WERKE
(Kr. Merseburg)

Stickstoff-Abt.
S.-B./Hd./Gem.

5. Febr. 1942 Ul.

Oxo-Verfahren

Auf die vorgestrige fernmündliche Anfrage Ihres Herrn Dir. v. Asboth bei unserem Herrn Dr. Herold, übersenden wir Ihnen als Anlage einen kurzen Bericht mit den gewünschten Angaben über den Versuch, der in Gegenwart Ihrer Herren Dr. Roelen und Dr. Landgraf am 17.1.42. in unserer halbtechnischen Oxo-Versuchsanlage begonnen und ohne sie zu Ende geführt wurde.

Dem anliegenden Versuchsbericht entnehmen Sie eine Beschreibung der Apparatur, sowie Angaben über Ausgangsprodukte und Versuchsbedingungen. Aus dem beiliegenden Zeit-Temperaturdiagramm können Sie den Ablauf des Versuches genau verfolgen.

Die wesentlichen Ergebnisse des Versuches sind folgende:

1. Es ist möglich, das Durchgehen der Reaktion zu verhindern, wenn aus dem Heizsystem Dampf entspannt wird.
2. Man muß die Entspannung vorsichtig vornehmen, da die Reaktion sonst leicht im unteren Teil des Ofens zum Stillstand kommt.
3. Es ist nicht möglich, eine gleichmäßige Verteilung der Temperaturen im Ofen zu erwirken. Die Temperaturdifferenz zwischen Element "Oben" und Element "Unten" erreichte während der Kühlung der Reaktion durch Dampfentspannung ca. 15°C.
4. Durch das Kühlen erlischt im unteren Teil des Ofens die Reaktion; durch die dadurch bedingte Verzögerung war es nicht möglich, die Reaktion in der geplanten Zeit von etwa 20 Minuten zu Ende zu bringen.
5. Trotz der langen Verweilzeit von 65 Minuten im Oxo-Ofen unter Gasströmung erreichte der Umsatz lediglich 80% (Nach Destillation ermittelt). Etwa 30% des umgesetzten Olefins waren in hochsiedende Produkte (Dicköl) umgewandelt.

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Stickstoff-Abteilung

000049

~~5, 044~~

Tag
5.2.42

Blatt
2

Ruhrchemie-Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holtent

6. Bemerkenswert erscheint der Temperaturanstieg im Ofen nach Unterbrechung der Gasströmung, obwohl auch das Frischdampfventil geschlossen war (Anscheinend Nach-Reaktion gelöster Gasanteile).

Zusammenfassend kann nach diesem Versuch gesagt werden, daß es u.E. gelingen wird, die Oxo-Reaktion in den geplanten großen Öfen in Holtent durch die vorgesehene Kühlung zu beherrschen.

Es wird jedoch nicht möglich sein, die Temperaturen im Ofen einander weitgehend anzugleichen, und es dürfte daher schwierig sein, die richtige Meßstelle zur Steuerung des Siemens-Reglers zu finden.

Nach unseren Erfahrungen erscheint es zweckmäßig, die Gase vorgewärmt in den Ofen zu bringen, weil sonst dem unteren Teil des Ofens zu viel Wärme entzogen wird. Dadurch dürfte die Temperaturangleichung leichter zu bewirken sein. Wir bezweifeln, ob es möglich sein wird, die vorgesehenen Leistungen der Öfen mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der gleichmäßigen Temperaturhaltung zu erzielen.

Zur Klärung der Oxidierung niedriger prozentiger Olefine (30 - 40 % Olefingehalt) haben wir Versuche vorgesehen. Wir hoffen, über deren Ergebnis in einigen Wochen berichten zu können.

Durch Vornahme verschiedener Änderungen in unserer Versuchsanlage konnten wir in den letzten Wochen nicht kontinuierlich fahren. In der nächsten Zeit werden wir die kontinuierliche Arbeitsweise wieder aufnehmen und werden Sie, sobald weitere Erfahrungen vorliegen, zu einer Besichtigung und Aussprache einladen.

Heil Hitler!

[Signature]

W. Thropp

Anlagen
Einschreiben

Bericht über den Versuch am 17.1.1942

in Me 458a, Ofen 5.

1.) Technische Einzelheiten:

Ofen:

Hochdruckrohr 200 mm Innendurchmesser 8 m lang (ca. 4000 kg Eisen mit aufgeschweißtem Dampfmantel, der bis zum Überlauf mit ca. 250 l Wasser gefüllt ist.

Kühlsystem:

- a) Heizmantel mit 210 cm² Kühlfläche/Liter Füllung.
 b) Eingebautes Rohrbündel 150 cm² Kühlfläche/Liter Füllung.
 Gesamte Kühlfläche 360 cm² Kühlfläche/Liter Füllung.

Dampfentspannung:

Die Entspannung des Dampfes ins Freie erfolgt durch eine Leitung von 3/4 Zoll mit einem Klingerventil von 20 mm Nennweite. Die Stutzen am Dampfmantel haben 20 mm Nennweite und das eingebaute Hochdruckrohrbündel 16 mm Nennweite (Hochdruckrohr 16/23). Die Durchführungen durch die Hochdruckdeckel haben eine l.W. von 16 mm.

Temperaturmessung:

3 Widerstandsthermometer im Ofen in den Abständen 0,5, 2,5 und 4 m vom unteren Flansch an gemessen.
 1 Widerstandsthermometer im Heizmantel in 2 m vom unteren Flansch entfernt.

2.) Gas und Gaszusammensetzung:

Verwendetes Gas: Winkler-O-Wassergas, das über Spezial-Grude feinstentschwefelt wurde (unter 2 mg S/m³ Gas).

Zusammensetzung des Gases: 42 % CO
 52 % H₂
 4,5 % CO₂
 1 - 2 % N₂ + CH₄

3.) Maische:

C₁₂ - Olefinfraktion mit folgenden analytischen Kennzahlen:
 d₄²⁰ = 0,762; Siedebereich: 206 - 216°/760 mm. S.P.L.: 67 %;
 Olefingehalt ca. 65 %, Kontakt: R.Ch.-Kontakt.

Die Maische enthielt 4 % Kontakt, d.h. 4 kg Kontakt auf 100 l Öl.

3046

4.) Füllen des Ofens:

Der Ofen wurde mit 140 l Maische durch Einspritzen von unten gegen den Netzdruck von ca. 200 Atm. gefüllt. Die Maische gelangt kalt in den Ofen und wird erst durch den Heizmantel auf Reaktionstemperatur gebracht.

5.) Durchführung des Versuches:

Nachdem der Ofen gefüllt war, wurde der Druck auf Wunsch von Herrn Dr. Landgraf auf 150 Atm. erniedrigt und durch Regulierung von Hand aus während des Ablaufes der Hauptreaktion auf ca. 150 Atm. gehalten. Die Gasströmung durch den Ofen wurde auf 60 m³/h gehalten = 190 Normalliter/cm² Ofenquerschnitt/h. Die Temperaturhaltung geschah durch Entspannen von Dampf und teilweise auch durch Kondensation von Dampf im aufgesetzten Kühler. Das eintretende Gas wurde vorgewärmt, doch wirkt sich die Vorwärmung bei periodischem Betrieb nur geringfügig aus. Die Zeit, in der der Ofen unter Gasströmung stand, betrug 65 Minuten. Wegen einer Versetzung in der Umfilleitung zum Hydrierofen verblieb die Maische noch weitere 45' im Ofen ohne Gasströmung.

Gastkennung angelehnt

Zeit-Temperaturkurve Ofen 5 458a
Vorbereitung 17. I. 42. für R. Gf.

Gastkennung angelehnt



- = Feingemahl
- = Eisenpulver
- = "Mittel"
- = "Klein"

3. 8. 42

1700

160

150

140

130

120

110

100

Temp °C

0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110

Zeit in Minuten

000052

Abkühlung im Ofen

