

Erfahrungsaustausch über Rohisobutyl-Destillation

am 25. Januar 1944.

V. 2

sendt:

von Oppau	Herr Dr. H a a r e r
von Heydebreck	" Dr. R u n g e
von Anschwitz	" Dr. F u l c k
	" Dr. H e p p e
von Launa	" Dir. Dr. G i e s e n
	" Dr. W i n t e r s e n
	" Dr. H o l t m a n n
	" Dr. L a n g e
	" Dr. v. B a u m b a c h
	" Dr. W e i s s e n b e r g
	" Dr. H e i n r i c h

Herr Dir. Dr. Giesen gibt in einer kurzen Einleitung als Zweck der Besprechung an, daß erstmalig mit der heutigen Besprechung ein Erfahrungsaustausch für die sich mit der Destillation von Rohisobutyl befassender Stellen eingeleitet werden soll, um auf diese Weise die größtmögliche technische und betriebsmäßige Vollkommenheit der Destillationsanlagen zu erreichen. Zunächst schildert Herr Dr. v. Baumbach die Zusammensetzung des in Launa zur Destillation gelangender Rohisobutyls auf Grund der Ergebnisse des Jahres 1943. Nachstehende Tabelle gibt die von den einzelnen Werken bisher bekannt gewordenen Zahlen an.

	<u>Launa</u>	<u>Oppau</u>	<u>Heydebreck</u>
a) Dimethylether	3,0	2,2	5,6
b) Vorlauföl	0,2		1,5
c) Methanol	51,0	52-53	55-60
d) C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> Fraktion	0,4		
e) Propanol-Vorlauf	0,5		1-2
f) Propanol roh	1,0		
g) Isobutylalkohol roh	11,0		
h) Isobutylalkohol Nachlauf	0,5	11-11,5	10 (9-11%)
i) Isomylalkohol	1,1	ebenso wie Launa	
j) ES - Vorlauf	0,1		
k) ES - Alkohole 145-163°	2,6		5,0
l) Fraktion 160-200°	1,0		
m) Fraktion 200-270°	0,75		
n) Rückstand über 270° aus der Isobutyronfraktion	0,15		
o) Fraktion 95-110°	0,25		
p) K-Fraktion 60-70° Isobutyron	0,8		1,5
q) Rückstand	0,3		
r) Wasser und Verluste	24,15		22-23

Es ist daraus zu ersehen, daß die wichtigste Zahl, nämlich der Gehalt des Isobutylalkohols, in Oppau und in Leuna nahezu auf gleicher Höhe liegt, während Heydtbreck vorläufig die beabsichtigten Zahlen noch nicht ganz erreicht hat. Herr Dr. Haarer will die Isobutylausbeute dadurch erhöhen, daß er die in Rohöl enthaltenen Ester mit Pottasche verseift. Er glaubt, daß er so einige zehntel Prozent Isobutylalkohol mehr gewinnen könne. Diese Angabe soll durch Versuche auch in Leuna erhärtet werden. Im folgenden schildert Herr Dr. v. Baumbach anhand von Betriebsunterlagen, denen eine Produktion von 20 t/ste zugrunde gelegt ist, und die in der Anlage als Kontofote beigelegt sind, den in Leuna z. Zt. ausgeübten Verfahrensgang. Aus den Darstellungen ist zu ersehen, wie sich die einzelnen Produkte auf die verschiedenen Kolonnen verteilen. Zu den einzelnen Destillationen ist folgendes zu sagen:

Dimethyläther-Kolonnen sind in allen Destillationswerken vorhanden. Heydtbreck gewinnt den Äther flüssig. Im Seitenstrom wird bei dieser Destillation, die in einer Glockenboden-Kolonnen mit ca. 55 Böden ausgeübt wird, ein verhältnismäßig reichliches Vorlaufmethanol mit 30-35 % C1 gewonnen. Die Einspritzung geschieht am Boden 10. Das Vorlauföl wird am Boden 24 abgezogen. 30 Böden stehen für die Trennung Äther - Vorlaufmethanol zur Verfügung. Durch dieses hoch angereicherte Vorlaufmethanol gelingt es, an der Hauptkolonne ein Isomethanol mit der Benzolzahl 30 zu erreichen, während in Leuna, wo diese Destillation nicht möglich ist, ein Isomethanol mit der Benzolzahl 50-70 erreicht wird, da die Leunaer Kolonne nur 30 Böden aufweist und wegen fehlerhafter Schwabungen nicht mit dem gewünschten hohen Druck von 10 atü gefahren werden kann. Der Energieverbrauch ist in Heydtbreck noch nicht festgestellt worden. Die Einstellung dieses Energieverbrauchs und der anderen für die einzelnen Destillationsstufen benötigter Energien wird als Aufgabe für den nächsten Erfahrungsaustausch gestellt. Auch Oppau hat nicht die Einrichtung, den Äther flüssig zu gewinnen. Auschwitz wird dagegen über diese Einrichtung verfügen. Die Qualität des aus dem Rohisobutyl gewonnenen Dimethyläthers (Isöther genannt) ist nicht so, daß für dieses Produkt ohne besondere unständliche Reinigung eine Verwendungszweck gefunden werden kann. Es ist CO<sub>2</sub>-haltig und durch 5-10 % Kohlenwasserstoffe verunreinigt. Unlangfristig, von Herrn Dr. Dally ausgeführte Versuche haben gezeigt, daß ohne unständliche Wäsche eine Reinigung des Isöthers nicht möglich ist. Herr Dr. Haarer vermutet, den Äther in 65 %iger Phosphorsäure zu absorbieren, wobei Glycerin nicht und Kohlensäure nur wenig absorbiert werden. Aus der Phosphorsäure wird nach der Absorption der Äther in der Hitze abgetrieben und verhältnismäßig rein gewonnen, nur mit etwas Kohlensäure verunreinigt. Ferner wird auf die Einspritzung des Isöthers in den Rohisobutyl-Synthesekreislauf verwiesen. Herr Dr. Frack behauptet, daß der Äthergehalt sich bei ca. 6 % hält, wie nach früheren Versuchen in Leuna festgestellt wurde, daß eine Steigerung dieses Äthergehalts nicht möglich gewesen wäre, weil seinerzeit die Destillationskapazität nicht ausgereicht hatte. Es wird beschlossen, daß die Rohisobutylfabrik in Leuna die Versuche wiederholen soll. Der Versuch ist in Leuna allerdings nur als Methanoläther durchzuführen, da nur dieser flüssig gewonnen wird. Isomethanol wird überall im Seitenstrom abgezogen. Heydtbreck klagt darüber, daß seine Destillationskolonnen nicht angefahren werden könnten, da die Leistung der Kühler zu klein sei. An sich reicht die Dimensionierung der Kolonne: 4 m Ø, 70 Böden, 30 cm Bodenabstand ohne Zwischenschicht, zur Trennung großer Mengen Rohisobutyl aus.

Es wird überlegt, ob es zweckmäßig ist, den in großer Menge in den Ost-Werken in Zukunft anfallenden Dimethyläther durch Hydrolyse mit Wasserdampf wieder in Methanol zu verwandeln. Die überschlägige Rechnung ergibt, daß energiemäßig dabei kein Vorteil herauskommt, jedoch wird diese Untersuchung mit

Man kann Zahlen noch einmal vorgenommen werden. Die Isobutyron-Kolonne ist bei allen Anlagen in der in Leuna entwickelten Anordnung vorhanden. Die Entwässerung des wasserhaltigen Öls geschieht in Leuna mit einer Olefinfraktion aus dem Vorlauföl. Oppau und Heydebreck haben dagegen die Entwässerung mit Benzol gewählt und entwässern das Öl wasserhaltig durch Zusatz von Benzol im Verhältnis 1 : 1. Das Wasser haltig und das Wasser aus der Benzolentwässerung wird zur Vervollkommenung der Wasserabscheidung mit Rückstand über 110° in einem Turm gewaschen. Dabei ist das Verhältnis so, daß im oberen Teil des Waschturms 4 Teile Wasser, im unteren Teil 1 Teil Rückstand über 110° aufgegeben werden. Am Kopf des Waschturms werden die Alkohole mit dem Rückstand und einem Wassergehalt von 2-3 % abgezogen. In dem Trennturm ist die Öl-schicht wesentlich höher als die Wasserschicht. Am Fuße des Waschturms geht das Wasser zur Entlüftung. Es wird sich vielleicht in Zukunft empfehlen, zum Herausdrücken des Wassers den Rückstand über 140° zu verwenden, damit der Wassergehalt des Kopfproduktes des Waschturms unter 2 % gehalten werden kann. Herr Dr. Dally will diese Entwässerung in Orifix-Mischer vornehmen. Die Verwendung von Benzol zur Entwässerung ist von Oppau vorgenommen worden, um das Propanol von Olefinen rein zu halten und aus der Überlegung heraus, daß Benzol als Wasserträger mehr Wasser fortschaffen als das Benzin. Je niedriger das Benzin siedet, umso weniger Wasser nimmt es als Azeotrop bzw. Pseudoazeotrop mit. Merseburg hat früher ebenfalls mit Benzol entwässert, hat diesen Hilfsstoff aber aufgegeben, da zu große Verluste aufgetreten waren.

Nach Angabe von Herrn Dr. Laves unterscheidet sich der Propylalkohol von Leuna und Oppau nur unwesentlich. Das Propanol wird überall nicht am Kopf der Kolonne sondern als Seitenstrom abgezogen. Heydebreck legt besonderen Wert auf Reinheit des Propanols für die Glycerin-Synthese, bei der insbesondere keine C<sub>4</sub>-Alkohole vorhanden sein dürfen. Die Bromzahl des Propanols in Heydebreck liegt bei ca. 100, in Merseburg bei ca. 150-160. Während Oppau der Ansicht ist, daß im Propanol wesentliche Mengen Isobutylalkohol enthalten seien, weisen die Herren von Leuna darauf hin, daß es sich vorwiegend um Sekundärpropanol handeln müsse. Das Rücklaufverhältnis beträgt in Merseburg etwa 15, in Oppau dagegen etwa 10. Die Einspritzung geschieht in Merseburg im 49. Boden, in Oppau wesentlich tiefer.

Gewisse Unterschiede haben sich im Isobutylalkohol zwischen Oppau und Merseburg herausgestellt. Der Schwefelsäuretest ist in Merseburg 4-5; Heydebreck und Oppau haben ihn noch nicht bestimmt. Die Bromzahl beträgt in Merseburg 40-60, in Oppau 10-20; die Ketonzahl in Merseburg 0,4, Oppau 3-4 und Heydebreck 1,5. Das Siedeintervall ist bei allen Anlagen ungefähr um 1-2°, wobei die Hauptmenge überall zwischen 107-108° übergeht. Gelegentliche Unterschiede im Isobutylalkohol von Oppau und Leuna gehen vielleicht darauf zurück, daß Leuna das Isobutanol über Kopf destilliert, während Oppau und Heydebreck bis 5 % als Vorlauf am Kopf und die Hauptmenge einige Böden unterhalb des Kopfes abziehen. Aus diesen Unterschieden in der Qualität erklärt es sich wahrscheinlich, daß die Oppanolfabriken in Oppau und Frose wohl das Isobutanol aus Heydebreck und Oppau ohne besondere Reinigung übernehmen können, während das Isobutanol aus Leuna einer Hydrierung und einer nochmaligen Destillation unterworfen werden muß. In Zukunft wird Leuna versuchen, seine Arbeitsweise der Oppauer Arbeitsweise anzupassen, um eine Hydrierung und nochmalige Destillation u.U. zu sparen. Ferner wurde darauf hingewiesen, daß als wichtiger Test zu gelten habe, daß sich das Isobutanol beim Versetzen mit einer zur völligen Lösung ausreichenden Menge Wasser vollkommen ohne Trübung löst.

Im Verlauf der weiteren Besprechung erläutert Herr Dr. Giesen die Verwendung der höheren Alkohole über 110°. Die Fraktion von 180-270° soll von sämtlichen Rohisobutylöl-Anlagen gemeinsam erfaßt und für die Esteröl-Fertstellung reserviert werden. Die Trennung der zwischen Isobutylalkohol und 180° liegenden Fraktionen, die zunächst nur in Leuna vorgenommen wird, soll zweckmäßig bei allen Destillationsstellen eingerichtet werden; denn es ist auf die Dauer nicht zu verantworten,

daß diese wertvollen Alkohole zu Benzin verarbeitet werden und nicht als chemische Rohstoffe Verwendung finden, wofür sie ihrer Konstitution nach vorbestimmt sind. An Amylalkohol könnten in der Fraktion 110-130° bis zu 10 000 t auf dem Lösungsmittelmarkt abgesetzt werden. Die Fraktion 110-180° wird z. St. in Heydebreck und Oppau zur CI-Benzin-Herstellung verbraucht. In Zukunft wird diese Fraktion zerlegt werden, um zunächst den Amylalkohol für Lösungsmittel und ferner die HS-Fraktion sowohl für Lösungsmittel als auch zur Herstellung der für Spezialzwecke der Wehrwirtschaft benötigten Amingenische herauszufractionieren. Die dafür notwendigen Kolonnen sind in Heydebreck bisher nur zum Teil vorhanden. Die Kontingentierung der Kolonne, die die Zerlegung der Fraktion 110-180° vornehmen soll, macht z. St. noch Schwierigkeiten. Angeliefert sind bisher nur die Kolonnen, die die Abtrennung der Gesamtfraktion bis 190° gestatten. Die Luftwaffe hat auf Anfrage sich grundsätzlich bereit erklärt, auf das CI-Benzin zu verzichten, soweit die dafür benötigten fremden Rohstoffe wichtigen anderen Zwecken der chemischen Verarbeitung zugeführt werden sollen. Nach Angabe von Herrn Dr. v. Baumbach ist Leuna in der Lage, z. St. 150 mto des Rückstandes über 110° zwecks weiterer Trennung von Heydebreck nach Leuna zu übernehmen, soweit nicht, wie weiter unten noch ausgeführt, das I-Produkt von Oppau hereingekommen werden muß. Sollen noch größere Mengen der Fraktion über 110° von Heydebreck oder Oppau nach Leuna überführt werden, so müssen die Leunaer Kolonnen 4, Nr. 490, und VIII. Nr. 417, zum Vakuumbetrieb hergerichtet werden. Die derzeitige Herstellung des CI-Benzins in Heydebreck geschieht so, daß die gesamte Fraktion 110-270° hydriert wird und nach der Hydrierung in CI-Benzin und ein höher siedendes, verhältnismäßig wertloses Grundbenzin aufdestilliert wird.

Die Gewinnung des Isobutyrons geschieht in Heydebreck grundsätzlich so wie in Leuna, nur wird bei der Isobutyron-Destillation anfallende obere Schicht ohne Wasserwäsche nicht mehr destilliert sondern nach Leuna geschickt. Bei 900 000 tato Rohisobutyl könnten 7 200 tato einer gewaschenen und eng destillierten K-Fraktion gewonnen werden. Dazu käme Dioprol als Vorlauf bei der HS-Destillation mit etwa 1/6 der K-Fraktion, das sind ca. 1200 tato. Für die Isamin-Herstellung ständen also ungefähr 700 mto K-Fraktion und Dioprol zur Verfügung.

Das gelbe CI wird, abgesehen von einem kleinen Bedarf für Treibstoffzwecke bei der Luftwaffe, in Leuna aufdestilliert, um eine lefinreichere Fraktion für die Herstellung der Oxo-Alkohole zu gewinnen. Vorläufig gehen in Heydebreck und Oppau diese Anteile größtenteils auf die Verarbeitung von CI-Benzin. Die bei der Rektifikation des Vorlauföls anfallenden höheren Anteile müssen in die Benzinhydrierung abgestoßen werden.

Schließlich wird noch über die Ausweichmaßnahmen bei Ausfall der einen oder anderen Destillationsanlage gesprochen. Insbesondere wird untersucht, ob Leuna in der Lage ist, die wasserfreie Alkoholfraktion von Oppau zu übernehmen, solange die Destillationsanlage in Oppau noch nicht wieder voll hergestellt ist, was etwa im Juni der Fall sein wird. Der Anfall von 300-350 tato Rohisobutylöl in Oppau entspricht einem Anfall von dieser Fraktion von 50 tato. Mersburg erklärt sich bereit, davon 25-30 tato zu übernehmen. In Zukunft soll von Fall zu Fall entschieden werden, wie die einzelnen Destillations- und Synthesanlagen einander ausbilden können. Falls die Leunaer Destillation ausfällt, kann Heydebreck den gesamten Leunaer Anfall an Rohöl übernehmen, allerdings kann es zunächst nur die Fraktionierung bis 110° vornehmen. Mit dem Anlaufen der Rohisobutyl-Destillation in Aussicht ist ab April zu rechnen. Am 1. April soll der erste Rohisobutylöfen, der auf der zweite in Betrieb genommen werden.

Anlagen

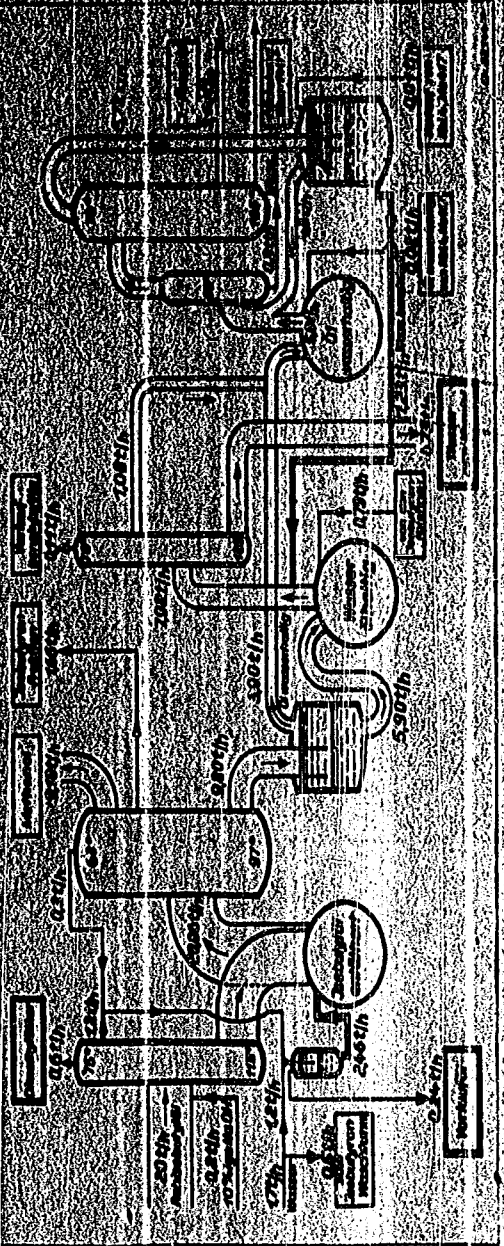
Verteilung:

Herrn Dir. Dr. v. Studon	Herrn Dr. Luvca
" Dir. Dr. Gieson	" Dr. v. Baumbach
" Dir. Dr. Müller-Conrad/Dr. Haarer, Opp.	CI. Dr. Sackmann/Dr. Wirth/Dr. Rottner
" Dr. Stautsch/Dr. Ruops, Hey	& W. P. 2 x (2. 1 x Dr. Weller)
" Dr. Braun/Dr. Frick/Dr. Kelly, Opp.	Dr. Harfisch

# Eledschema Sobajfossilation 1 Teil

Beschreibung der Inbetriebnahme- und Wasserfluss-Verfahren/Anordnung

Abmessung L. 1000mm x B. 1000mm  
 Baujahr 1957  
 Durchmesser 100mm  
 Zahn der Rollen 30  
 67







# Fließschema der Sublimation 3 Teil

Abtrennung von C<sub>2</sub>-Fraktion  
 Membran Nr. 4-Me-447  
 Durchmesser: 300  
 Zahl der Böden: 65

Methanol  
 Q Me: 447  
 1200  
 65

Substrat  
 Q: 40-600  
 600  
 50

