

207  
1148  
Verfasser:

Aktennotiz

Über die Besprechung über  
Oxo-Synthese in Ohls.-Holten.

Durchdruck an: Dr. Landgraf

In am 19  
Ohls.-Holten 7. u. 8. 1. 45

Herrn Prof. Dr. Martin  
Herrn Dir. von Asboth  
Herrn Dr. Roelen

- Anwesend:
- Dir. Dr. Ruppe I. G. Indw. (8. 1.)
  - Dr. Schuster " " "
  - Dr. Biehe " " "
  - Dr. Eilbracht " " "
  - Dr. Wentzel " Leuna
  - Dr. Gemassner " "
  - Dr. Mandtner " "
- mitw.
- Dir. von Asboth Ruhrzeis
  - Dr. Roelen " "
  - Dr. Landgraf Oxo
  - Dipl.-Ing. Temme "

Zeichen: Datum:  
Ldf./VB. 26.1.1945

Betrifft: Oxo-Synthese, Technikerbesprechung.

Am 7.1. wurde eine ausführliche Besichtigung der im Bau befindlichen Oxo-Anlage vorgenommen, desgleichen sind an diesen Tage von dem Bau der I. G. verschiedene Zeichnungsunterlagen eingesehen worden. Der 8.1. war vornehmlich der Erörterung über die beiden kontinuierlichen Verfahren (Leuna und Ludwigshafen) vorbehalten.

1.) Leuna-Verfahren.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise Leuna wurde nochmals eingehend durchgesprochen und es wurde festgestellt, dass die Reaktionsrohre der kontinuierlichen Arbeitsweise Leuna als ein Stück einzubauen sind.

Der Frischgaszusatz (Wassergas und Wasserstoff) soll jeweils den Umlaufpumpen nachgeschaltet sein. Dies hat auch Geltung für die kontinuierliche Arbeitsweise. Die Produktabnahme aus den Reaktionsstufen Ia und Ib geschieht zweckmäßig durch ein Tauchrohr, welches am oberen Ende der betreffenden Reaktionsrohre ein Gasglocken gesetzt wird.

Bei der Verwendung der von Schneider gelieferten Reaktionsrohre für die kontinuierliche Arbeitsweise interessiert vor allem die Verteilung der Reaktion in den Stufen a und b. Leuna wird nach dieser Verteilung über diese Verteilung machen.

Vorteilhaft wird die Waschung unter Druck vorgenommen, wobei der in Frage kommende Druckwischer über dem Syntheserohr I b als Maßstab

und im Gaslaufkühler ohne weiteres vor sich. Bei höheren Oerufen ist es notwendig, eine Oleinspritzung von Vor- und Nachprodukt in den Gaslaufkühler bzw. in den Rücklaufkühler vorzuschieben, damit die Auswaschung des Kohl-Karbenyls unter Kühlung vor sich gehen kann.

Als Einspritzvorrichtung reichen Bosch-Pumpen aus. Das Kohl-Karbenyl muß aus dem Gasstromlauf rechtlich entfernt werden, da sonst eine Ablagerung insbesondere in den Gasrührern stattfindet, die zu einer Verstopfung führen muß.

Als Waschkolonne für das entspannte Gas nach der Oxo-Stufe wird sich eine Raschig-Kolonne nicht eignen, da eine gewisse Flüssigkeitsmenge in der Kolonne gehalten werden muß. Infolgedessen kommt hierfür nur eine Glockenhöhenkolonne in Frage. Man hat so bei sehr guter Ausnutzung nur eine geringe Menge Waschflüssigkeit notwendig. Möglicherweise ist auch diese Waschung unter Druck durchzuführen. Da befürchtet wird, daß Karbenyl eine Isomerisierung der Oerufe herbeiführt, muß evtl. Rohalkohol statt Rohöl als Waschflüssigkeit Verwendung finden. Das karbenylhaltige Waschöl wird zweckmäßig der Hydrierung zugeleitet.

Die Durchsatzmenge für die kontinuierliche Fahrweise wird bei Verwendung ungerer großer Syntheseröhre mit 400 mm I.W. mit rd. 700 l Std. angegeben. Die Einspritzpumpen müssen entsprechend dimensioniert sein und eine Temperatur von ca. 125°C vertragen.

Man stimmt darin überein, daß die Stufe I (Oxo-Synthese) in zwei Einzelröhre (a und b) unterteilt wird. Über die in Hydriergasstromlauf einschaltende Methanisierung soll ROH noch genauere Angaben machen. Die Hydrierung selbst wird, wie schon früher erwähnt, durch CO stark beeinträchtigt. Diese Empfindlichkeit der Hydrierung steigt mit dem Kontaktalter.

Während es für Oxo-Stufe nach Aussage der Herren aus Lima bedeutunglos ist, ob in Gleichstrom oder anders gearbeitet wird, muß bei der Hydrierung in Stufe II b die Gaszuführung unter der die Methanisierung des Produktes aus Stufe II a oben vorgenommen werden. Die Gase allgemein zwischen Oerufen und Hydrierung die reibungslos einströmen und Leitungen möglichst klein gehalten werden, damit durch Aufstauung großer Produktmengen dort keine unkontrollierbare Nebenreaktion eintritt. Daher soll zwischen Methanisierung und Einspritzung für Hydrierung kein Zwischenbehälter im Strom vorhanden sein.

1227A

№ 110

1110

nov 1951

Blatt

Die Maßnahmen für die Entfernung des Kobalt-Karboxyls aus dem  
 Dämpfen und dem Restgas der Oxidation sowie des Kohlenoxyds  
 bei der Hydrierung sind auch bei der diskontinuierlichen Verfahren  
 vorzusehen.

Im Laufe der Besprechung wurden noch Bedenken gegen die nunmehr  
 vorgesehenen Rippenrührer geäußert. Es steht zu befürchten,  
 daß hierdurch der Kontaktsatz erleichtert wird und das eine  
 starke Beeinträchtigung des Wärmeüberganges stattfindet.

**2. Ludwigshafener Verfahren**

Dr. R e p p e gab an Hand eines Schemas, das als Anlage beige-  
 druckt ist, eine eingehende Darstellung der kontinuierlichen Fahr-  
 weise, wie sie in Ludwigshafen ausgearbeitet wurde. Nach diesen  
 Ausführungen ist das Verfahren so weit darzubilden, daß es ins-  
 technische übertragen werden kann. Die Versuchsanlage in Ludwig-  
 shafen hat ein Volumen von 7 l Rauminhalt. Die Oxo-Synthese wird  
 kombiniert homogen/heterogen durchgeführt. Der flüssige Teil des  
 Kontaktes wird in Form von fettsaurem Kobalt in Kohlenäther gelöst.  
 diese Lösung wird über einen festen Kobaltkontakt, der auf Bism-  
 stein als Trägersubstanz niedergeschlagen ist, geleitet.

Der flüssige Kontakt wird so hergestellt, daß man Verlauffettsäu-  
 ren als Kontaktlösungsmittel mit Kobaltacetat vermischt und in  
 einem Vakuumrührkessel zu fettsaurem Kobalt umsetzt. Die frei wer-  
 dende Essigsäure wird durch einen Kühler abgeschieden. In Misch-  
 behältern von je 25 m<sup>3</sup> Inhalt wird das Kohlenäther mit der Kobalt-  
 lösung versetzt, so daß eine Konzentration von 0,02 - 0,05% Kobalt  
 entsteht. Dieses Gemisch wird durch eine Presspumpe über einen Vor-  
 wärmer dem Ofen I und in gleicher Weise dem Ofen II von oben zu-  
 geführt und rieselt über den fest angeordneten Kobaltkontakt, der  
 auf Bismstein als Trägersubstanz niedergeschlagen ist. In gleich-  
 streng hierzu tritt von oben in das Reaktionsrohr Wasser gas mit ho-  
 her Geschwindigkeit ein und geht mit dem Produkt nach unten. In  
 nachgeschalteten Hochdruckabscheidern erfolgt die Trennung des  
 Gases von der Reaktionsflüssigkeit, die nach Entspannung der Ent-  
 kobaltung sukzessive. Der Gasstrom wird über einen Wärmeaustauscher  
 und einen Kühler mit Abscheider mittels Umwälzpumpen mit der hohen  
 Leistung von 20 000 Nm<sup>3</sup> über einen Wärmeaustauscher und einen  
 Kühler mit Abscheider.

Spätkontakts mit der Reaktions Temperatur von rd. 130 - 135°  
 in das Reaktionsgefäß wieder eingeführt. Im Abscheider abgetrennte

26.1.1943

1930  
E01150

1228

Olantelle gehen, da sie mit gelöstem Kobalt-Karboxyl angereichert sind, direkt in die Mischbehälter zurück. Durch den hohen Gaskreislauf gelingt es, die Reaktionswärme restlos abzuführen. Um eine gleichmäßige Arbeitstemperatur über die gesamte Reaktionshöhe zu erhalten, wird das Gas an mehreren Stellen des Ofens abseitlich seitlich eingeführt (in dem Schema nicht angegeben). Die Reduktion des Kontaktes in den Reaktionsrohren ist ein Niederdruckverfahren vorgesehen, der für Temperaturen bis 400° gebaut ist. Die Ausführung dieses Niederdruckverfahrens kann transportabel gestaltet sein, so daß er an anderer Stelle ohne weiteres Verwendung finden kann. Sind die Hochdruckspitzenwärmer aus vergütetem Stahl gefertigt, so kann auf einen besonderen Niederdruckwärmer verzichtet werden. Das Rohrprodukt wird über einen weiteren Wärmer zum Entkohlungsrohr angeführt, das mit Binseinstücken beschießt. In die Entkohlung wird im Gleichstrom Wasserstoff bei Reduktionstemperatur eingeführt. Hierbei schlägt sich das reduzierte Kobalt auf dem Binsestein nieder. Das Produkt ist nunmehr kobaltfrei und kann über ein Vorratsgefäß der Hydrierung angeführt werden. Die Erneuerung des fest angeordneten Kontaktes in Stufe Oxo I und Oxo II wird erst nach mehrmonatigen Betrieb vorgenommen und zwar so, daß das Rohr geöffnet wird und neuer Kontakt eingebracht werden muß. In Entkohlungsrohr lassen sich bei den angegebenen Dimensionen Mengen von ungefähr 1000 kg Kobalt im Laufe einiger Monate stapeln. Die Regenerierung erfolgt hier unter Zutritt von Spülgas bei erhöhter Temperatur durch CO. Das gebildete Kobalt-Karboxyl wird mit dem Lösungsmittel für Kobaltregenerierung unter Anwesenheit und über einen nachgeschalteten Hochdruckaschbehälter zum Vorratsgefäß abgeführt. Dieses Kobaltregenerat dient für die weiteren Rohrproduktmengen als Kontaktflüssigkeit, so daß auf eine erneute Herstellung von Kobalt aus Kobaltsäure verzichtet werden kann.

In Indigofabrik sind Olefine im Siedebereich des Benzins auf die vorstehend beschriebene Weise verarbeitet worden. Durch den erhöhten Gaskreislauf in Verbindung mit der dadurch hervorgerufenen Verdampfung des Produktes ist es gelungen, die Reaktionswärme restlos abzuführen, obwohl die Olefingehalte über 60% lagen. Bei der Verwendung von höher siedenden Olefinen sind an sich die Olefingehalte und damit die Reaktionswärme geringer. Der Gaskreislauf ist jedoch

1228A

11. Aktennotiz vom

es hoch, daß auch ohne zusätzliche Verdampfung des Reaktionsgutes die Abfuhr der Reaktionswärme vollständig ist. Man wird auch hier zur Beseitigung des Kobalt-Karbonyls aus dem Gasstrom auf eine Einspritzung von Öl in die Schlusskühler notwendig sein, um das Karbonyl in Lösung wegzuführen.

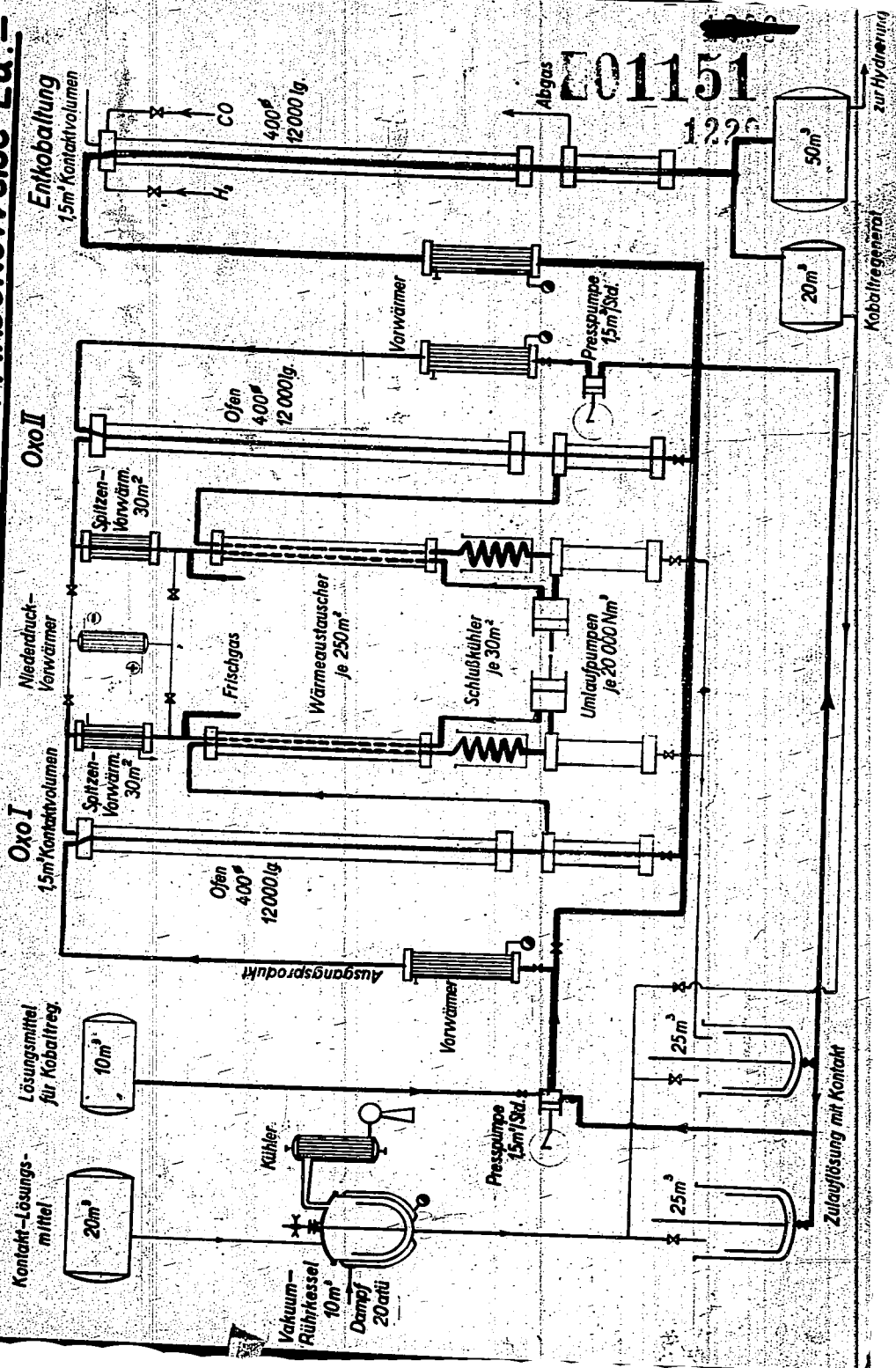
Die Hydrierung geht in gleicher Weise wie die Oxidierung nach dem beigefügten Hydrierungsschema vor sich, nur das als Kontakt ein kupferhaltiger Spezialhydrierkontakt zur Verwendung kommt.

Unter Zugrundelegung der Erfahrungen mit Benzinolefinen wird eine Jahresleistung für die auf den Überichtszeichnungen angegebenen Dimensionen von 8000 Tajo angegeben. Hierfür werden 5 Hochdruckrohre mit je 400 mm  $\phi$  und 12 m l.H. verwendet, so daß bei Einsatz einer entsprechenden Menge Rohre eine erhebliche Erhöhung der Kapazität der Oxo-Anlage erwartet werden kann. Die Beschaffung der notwendigen Gasumlaufpumpen und Wärmeaustauscher kann allerdings nicht sofort erwartet werden: auch eine noch größere Mengen zusätzlicher Meßinstrumente, z.B. Schwagen notwendig. Als besonderen Vorteil schildert Dr. P. Regge, daß der Wegfall der Filtration sowie der konstruktiven Schwierigkeiten beim Einbau der Kühleinrichtungen in den Röhren. Die Arbeitsweise sei denkbar einfach. Das Bedienungspersonal braucht nur das Augenmerk auf ungefähre Konzentration des Kontaktes in der Lösung richten und kann sich fast ausschließlich der Beobachtung der Meßinstrumente widmen.

Bei einer Produktion von 8000 Tajo Tetraätholen ist mit einem Kobaltverlust von 100-150 kg zu rechnen. Da sich in der Katalytungs ca. 1 to Kobalt stapeln läßt, liegt die Kobaltkonzentration in ungefähr dieser Höhe.

*Handwritten signature*

# Oxo-Verfahren nach der kontinuierlichen Arbeitsweise Lu. =

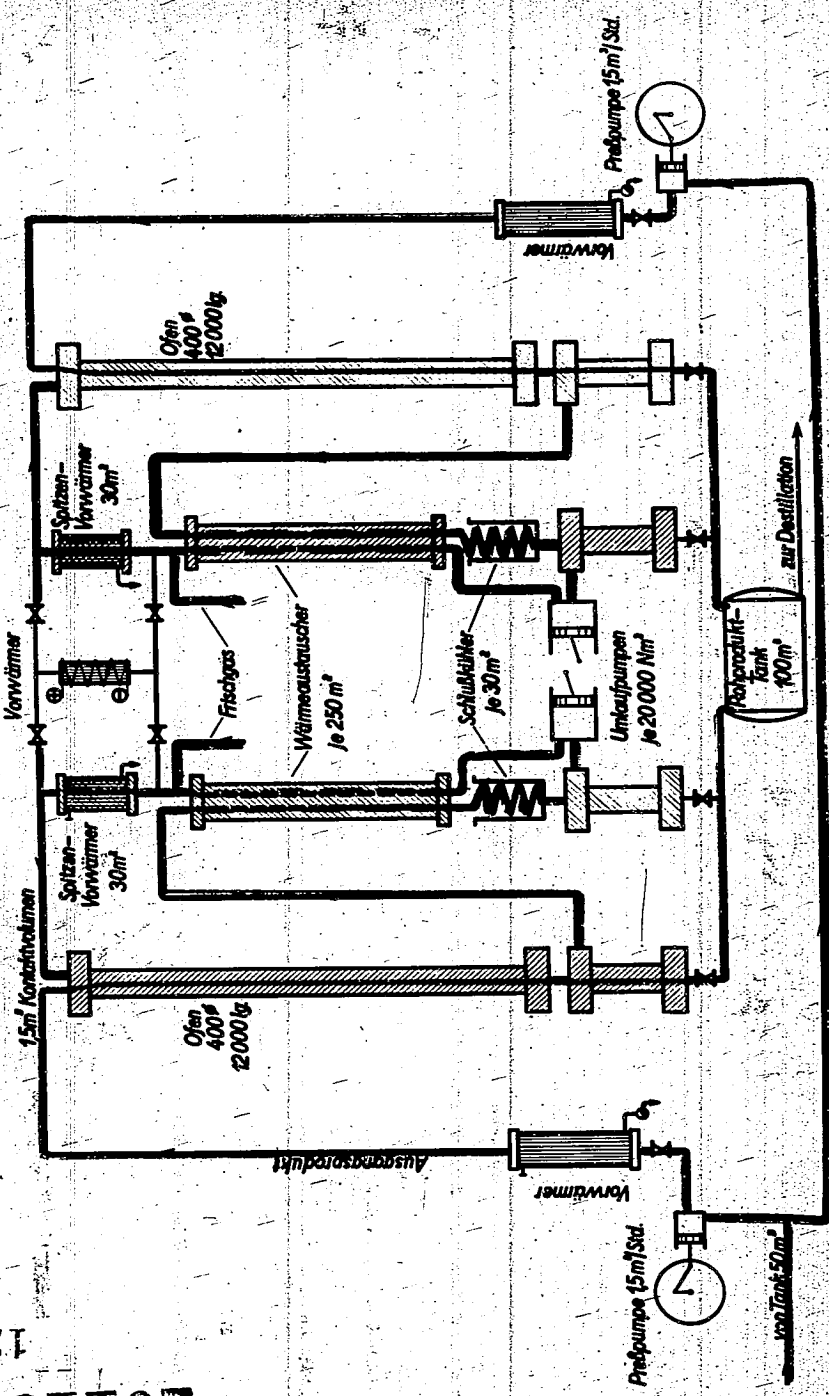


# ≡ Oxo-Versahren nach der kontinuierlichen Arbeitsweise Lu. ≡

1230  
E01152

## Hydrierung I.

## Hydrierung II.



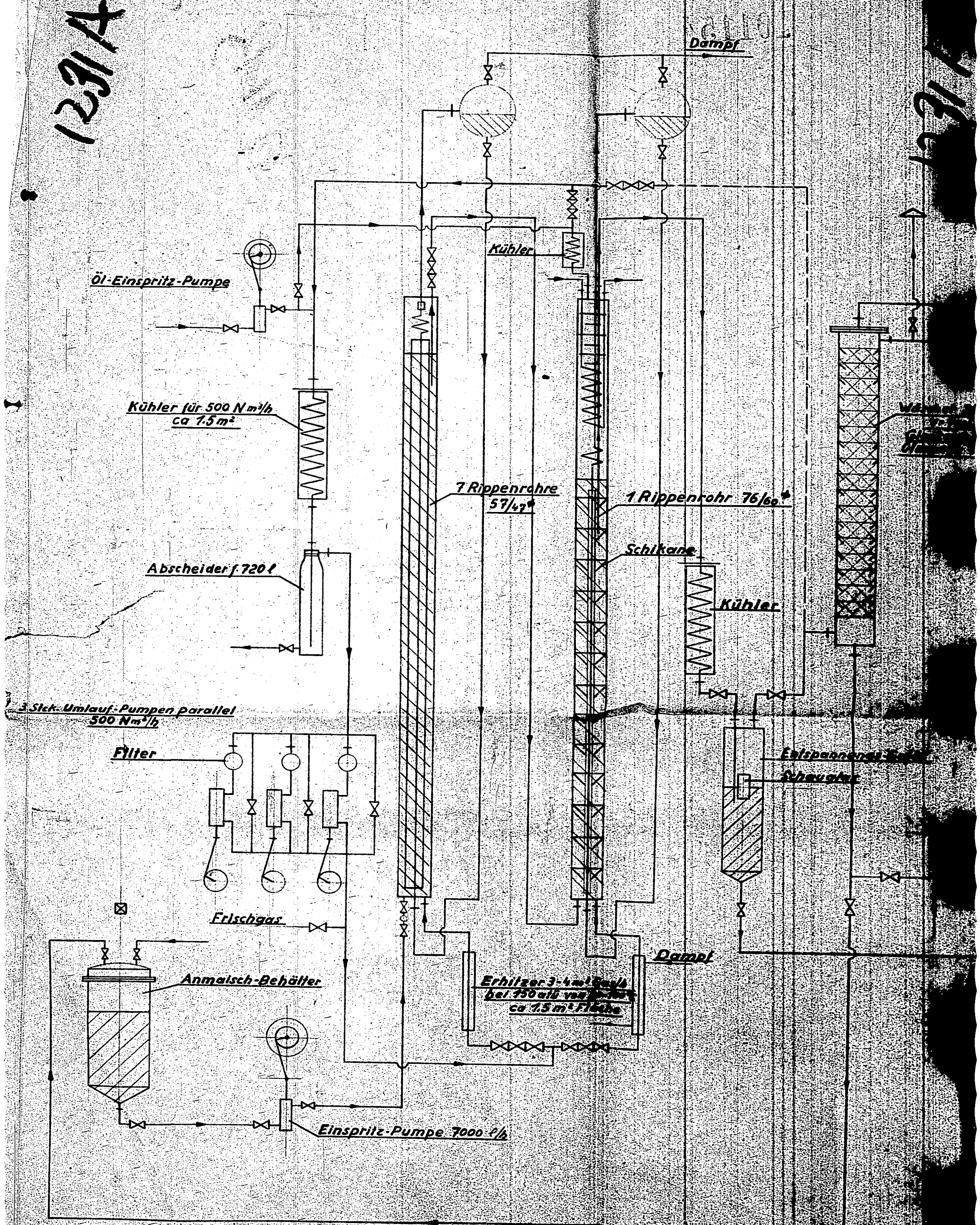
# LARGE DOCUMENT

3 section



1231A

1231A



Dampf

12313

Wassergas-Restgas

zum Gasometer

Wäscher 250 Nm<sup>3</sup>/h, 5000 h

v = 1 m/sec

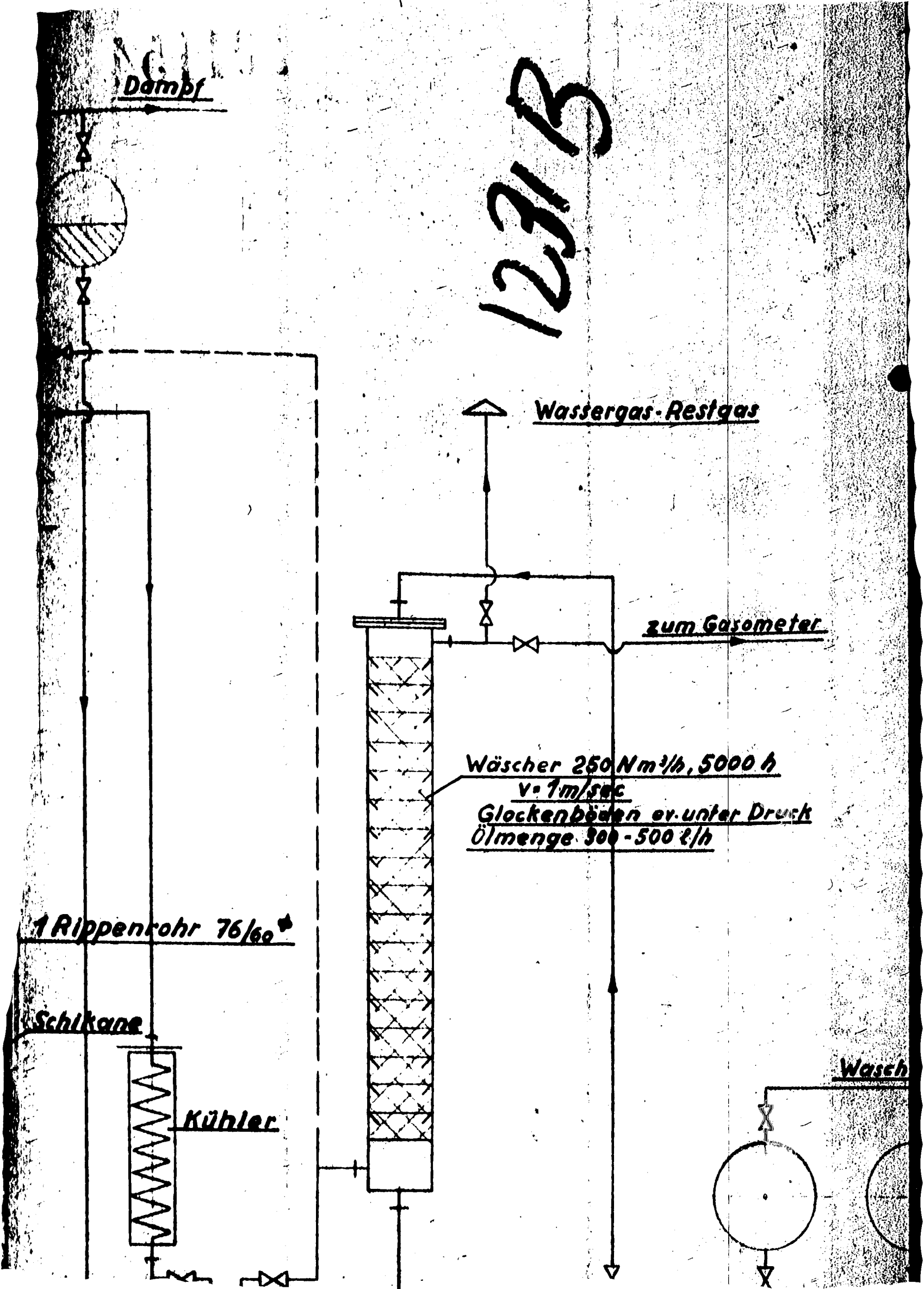
Glockenböden ev. unter Druck  
Ölmenge 300 - 500 l/h

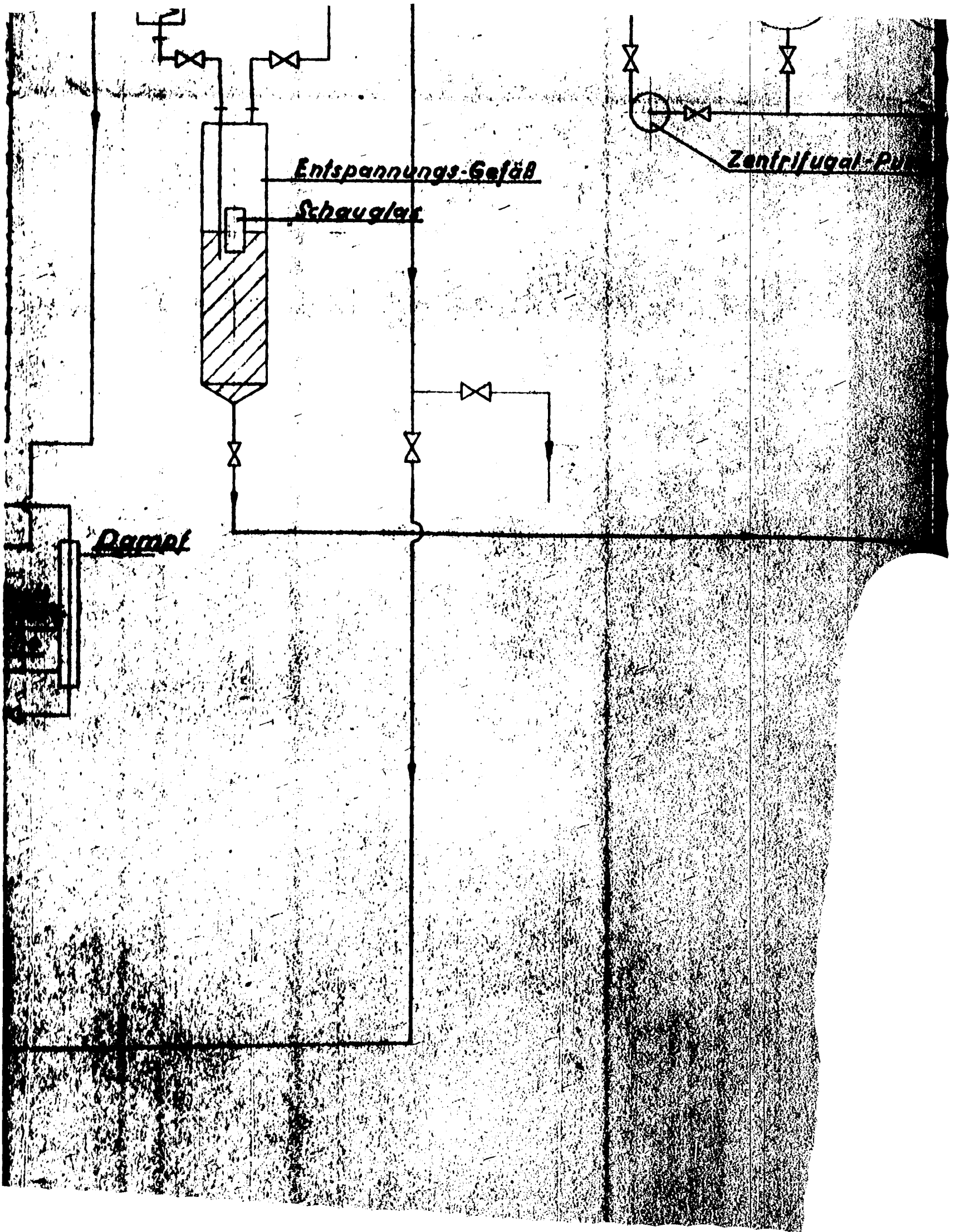
1 Rippenrohr 76/60

Schlacke

Kühler

Wash

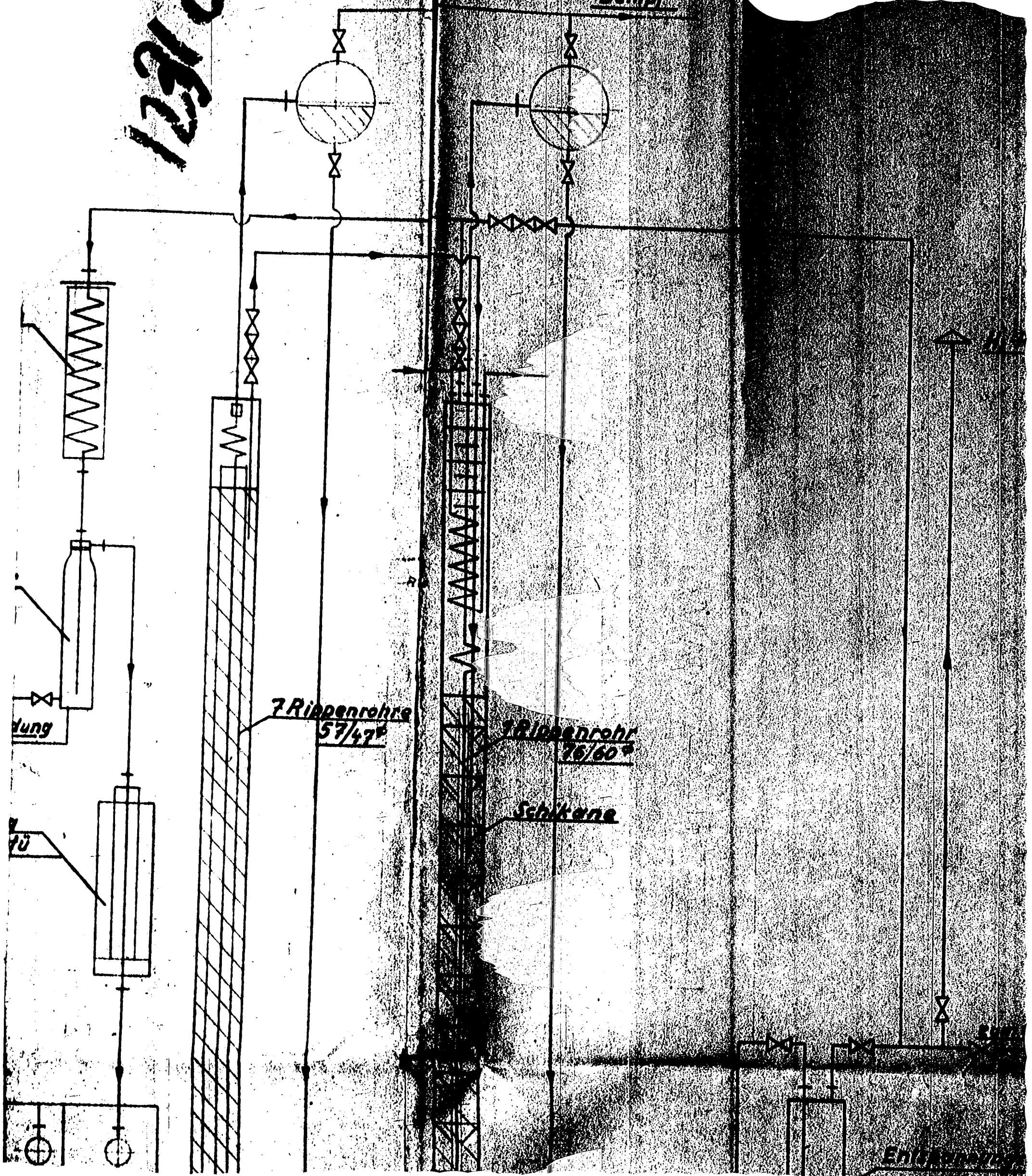




21621

10111

Dampf



7 Rippenrohre  
57/47

7 Rippenrohr  
76/60

Schikane

Entlüftung

