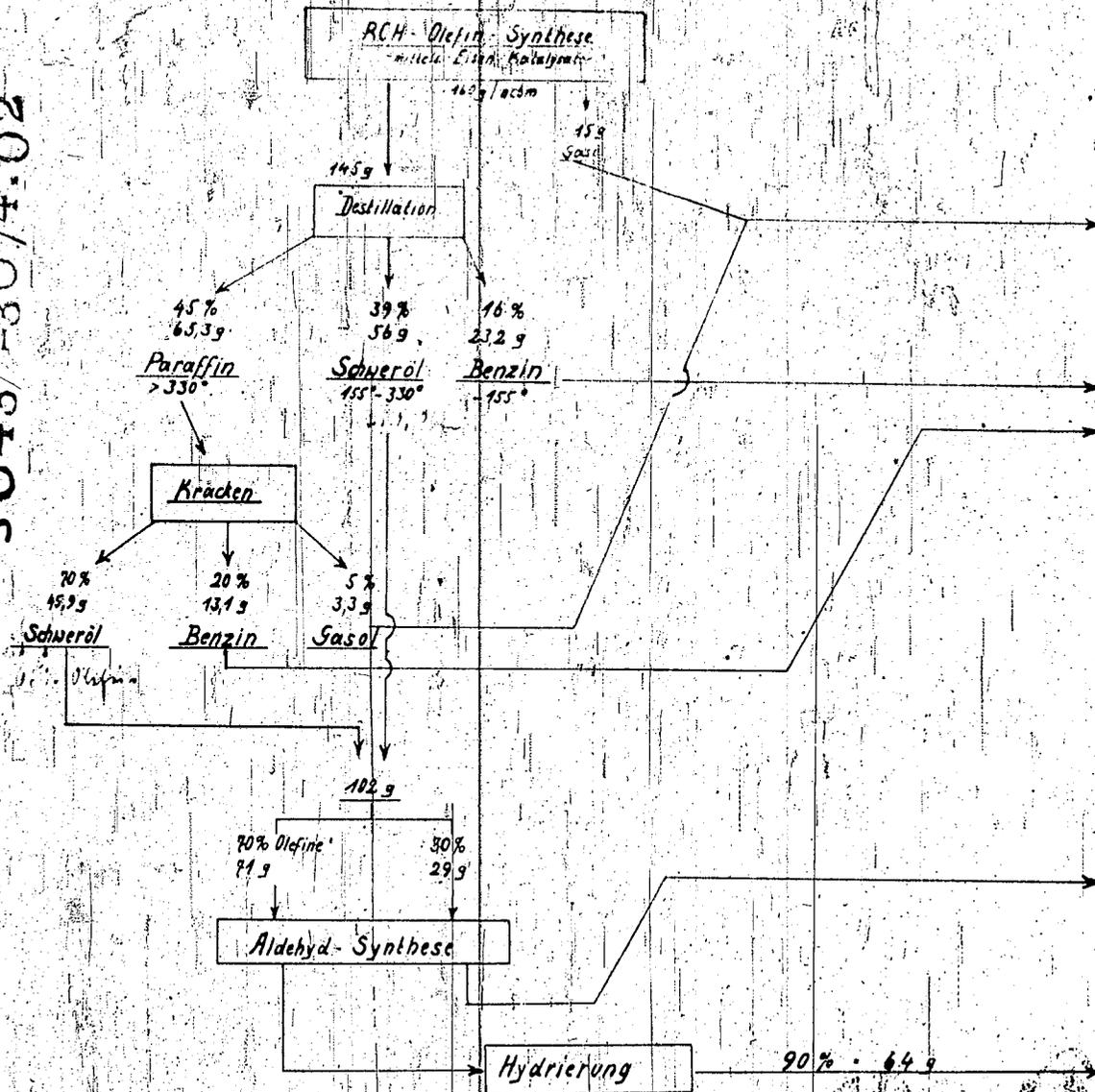


00600

Bag Target
3043/-30/4.02



Produkte:	g/acbm	%	Jahrestonnis
Primär-Kohlenwasserstoffe	160	100	200 000
Treibgas	15,3	11,9	
Primär-Benzin	23,2	16,5	
Krack-Benzin	13,1	8,2	
Sasmit-Benzin	36,2	22,7	
Dieseltreibstoff	29,0	18,1	
Fettalkohole (C ₁₂ -C ₂₀)	84	40	100 000

Russell D. Herold Me Anl. 3

I.G. Farbenindustrie A.G.
Ludwigshafen/Rhein

00000479

den 19. Februar 1940 / Fr.

Me 6

Target
3043 - 30/4.02

Besprechung 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.

I. Die Herstellung der Olefine mit Co-Kontakt.

1) Nach dem alten Fischer-Niederdruckverfahren enthält die Benzinfraktion (C₂ bis C₉) Siedepunkt bis 155° 30 % Olefine, die Dieselölfraktion (C₁₀ bis C₁₉) 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 P₂O₅-H₂SO₄. 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).

Die Werte steigen mit wachsendem Gehalt der Kohlenstoffzahl an.

1.

4) Die Gewinnung von Olefinen durch Paraffinkrackung.

Martin führt diese Krackung rein thermisch unter milden Bedingungen mit 85 % Olefinausbeute bei nur 5 % Verlust bereits großtechnisch durch. Hier wäre eine Methode gegeben, um zu reinen Olefinen zu gelangen. In gleicher Richtung arbeitet, wie wir daraufhin sofort betonten, 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 $200-325^{\circ}$ 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 $105-115^{\circ}$. 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/H_2 behandelt. Reaktionsdauer wenige Stunden, CO/H_2 wird dann abgelassen und der Inhalt bei 180° mit reinem H_2 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 Henkel ca. 40.000 to Fettalkohole für den Sektor der synthetischen Waschmittel (Persil; Gardinol, Cyclanon) brauchen würde. Er rechnet dann mit der Notwendigkeit

120.000 to 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 im 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 to 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 Pfg., 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 Betriebsofen 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 im 10-Ltr. Rührautoklaven (gewöhnliches Eisenrohr) gearbeitet. Ein Ofen für kontinuierliche Arbeitsweise mit aufgeschlammtem 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 in 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 Heßwesen der Anlagen.

lh

Anl. 4

Oberh.-Holten, den 21. Februar 1940
RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

3043/30/4-02
 Bas Target

0000434

A r b e i t s v o r s c h r i f t
 für die versuchsweise Durchführung der Aldehyd-Synthese
 am aufgeschlämmten Katalysator.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium
 der Ruhrbenzin A.-G. Oberh.-Holten.)

A) Katalysator.

Am einfachsten verwendet man den für die Kohlenoxyd-Hydrierung hergestellten Kobalt-Katalysator (Co-ThO₂-MgO-Kgr), weil dieser Katalysator stets in beliebiger Menge zur Verfügung steht und auch sehr wirksam ist.

Dieser Kobalt-Katalysator wird in körniger Form und mit Kohlensäure getränkt in reduziertem Zustande geliefert. Er ist trotz der Kohlensäuretränkung luftempfindlich und muss daher unter Schutzgas umgefüllt werden.

Die Katalysatormasse wird zunächst mit einer Flüssigkeit getränkt, welche sich nach dem jeweils zu verarbeitenden Olefin richtet (siehe weiter unten). Die getränkte körnige Masse kann ohne weiteres in den Rührautoklaven eingefüllt werden, wobei zum Einfüllen mit der gleichen Flüssigkeit nachgespült werden kann. Man kann aber auch die getränkte Masse zunächst mahlen oder auf andere Weise zerkleinern und dadurch das Einfüllen erleichtern.

Die Menge des zuzusetzenden Katalysators beträgt 150 bis 400 ccm der trockenen, körnigen Masse je kg Einsatz.

B) Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
 an Propylen.

Da die Katalysatormasse nicht in Propylen aufgeschlämmt werden kann, so verwendet man für die ersten Versuche irgend-

EINLAGE
 No 003

ein indifferentes hochsiedendes Öl. Als sehr geeignet hierfür hat sich beispielsweise Cetan erwiesen. Bei den späteren Versuchen kann man dann die Aufschlammung mittels der Reaktionsprodukte aus den vorhergehenden Versuchen vornehmen, bzw. mittels einzelner besonders geeigneter Fraktionen daraus.

Zunächst füllt man eine bestimmte Menge Katalysator-Aufschlammung in das Druckgefäß ein. Dann wird der Autoklav geschlossen. Dann wird die ganze für die Verarbeitung vorgesehene Menge Propylen in den Autoklaven hineingegeben. Bei den allerersten Versuchen, bei denen Reaktionstemperatur und Druckanstieg noch nicht genügend bekannt sind, heist man zunächst mit einem kleinen Wassergasdruck auf. Bei steigender Temperatur muss dann der Druckanstieg genau verfolgt werden. Den Beginn der Wassergasaufnahme muss man rechnerisch aus dem Verlauf der Druckkurve entnehmen (Umrechnung auf Normaltemperatur). Sobald die Wassergasaufnahme eintritt, kann man mit dem Wassergasdruck bis zur Belastbarkeit des Druckgefäßes heraufgehen. Hierbei ist unter Umständen vorsichtig zu verfahren, da infolge der Reaktionswärme ein zusätzlicher Anstieg von Temperatur und Druck eintreten kann.

Bei Verwendung des Co-ThO₂-Mg-Kgr-Katalysators beginnt eine errechenbare Wassergasaufnahme bereits bei Temperaturen unterhalb von 80°. Befriedigende Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt man bei 95° bis 110°.

Zur Erzielung einer genügend schnellen Wassergasaufnahme ist kräftiges Rühren erforderlich. Die Zeitdauer der Aufnahme beträgt je nach den Bedingungen etwa 1 bis 7 Stunden.

Nach Beendigung der Wassergasaufnahme kann man die Reaktionsprodukte aus dem Druckgefäß entfernen und ausserhalb desselben durch Filtration vom Katalysator trennen und anschliessen destillieren. Bei der Filtration ist der Zutritt von Luft sorgfältig auszuschliessen, da das Aldehyd-Katalysator-Gemisch begierig Sauerstoff aufnimmt und ausserdem selbstentzündlich ist! Bei so niedrig siedenden Reaktionsprodukten, wie Butyraldehyd kann man aber auch das Hauptprodukt unmittelbar aus dem heissen Autoklaven heraus abdestillieren, erneut Propylen einfüllen und auf diese Weise ohne Herausnahme der Katalysatoraufschlammung mehrere Chargen hintereinander fahren, bis die Menge der höher-

siedenden Destillationsrückstände im Autoklaven zu gross geworden ist.

Die Reingewinnung der Butyraldehyde erfolgt am einfachsten durch fraktionierte Destillation des vom Katalysator befreiten Rohproduktes. Das Rohprodukt enthält gelöstes Kobalt. Diese gelösten Kobaltverbindungen werden während der Destillation zersetzt, wobei sich das Kobalt im Destillationsrückstand als Metall ausscheidet.

Die Reaktionsprodukte enthalten ferner Wasser, welches zweckmässig vor Durchführung der fraktionierten Destillation weitgehend entfernt wird, beispielsweise mittels Natriumsulfat. Auch dann können noch verbleibende geringe Wassermengen die destillative Zerlegung durch Bildung von Hydraten, bzw. azeotropen Gemischen mit etwa entstandenen Alkoholen stören.

Will man nicht die Aldehyde, sondern die C₄-Alkohole herstellen, so wird ebenfalls zunächst, wie vorstehend beschrieben, an Propylen Wassergas angelagert. Nach Beendigung der Wassergasaufnahme wird der Autoklav abgekühlt. Dann wird das Wassergas abgelassen und Wasserstoff aufgepresst, beispielsweise 100 atü. Dann wird bis auf ca. 180° aufgeheizt und die Temperatur bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme belassen. Anschliessend wird unter Druck abgekühlt.

Nach Beendigung der Wasserstoffbehandlung sind die Reaktionsprodukte frei von gelöstem Kobalt. Man erhält daher nach dem Abfiltrieren der Katalysatormasse ein farbloses Produkt, aus welchem durch fraktionierte Destillation die reinen Butyr-Alkohole gewonnen werden können.

Wird die Katalysatormasse nach der Alkoholherstellung beim Entleeren und Filtrieren vor der Einwirkung von Luft geschützt, was infolge der Alkoholtränkung leicht möglich ist, so kann dieselbe Masse zur Herstellung von Alkohol wiederholt erneut verwendet werden.

Nachstehend sind die wichtigsten Daten der aus den Reaktionsprodukten des Propylens zu gewinnenden Stoffe, bzw. deren Hydrate, aufgeführt:

	Kp.:	Dichte:	n_{20}^D :
1) n-Butyraldehyd	75,7	0,817/20°	1,3843
2) i-Butyraldehyd	63/64	0,794/20°	1,3730
3) n-Butanol	117	0,810/20°	1,3991
3a) " , Hydrat, 38 % W.	92,4	-	-
4) 2 Methyl-Propanol-1	107/108	0,805/17,5°	1,3968/17,5°
4a) " " " Hydrat, 33 % W.	89,9	-	-

C) Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen, welche unter normalen Bedingungen flüssig sind.

Man füllt eine bestimmte Menge Katalysator ab und tränkt diese mit dem zum Einsatz gelangenden Olefin. Dann füllt man den getränkten Katalysator und das Einsatz-Olefin in den Autoklaven ein und drückt nach dem Verschliessen desselben Wassergas auf. Dann wird der Autoklav unter Rühren aufgeheizt bis zum Eintritt der Reaktion. Für die Beobachtung von Temperatur und Druck gilt sinngemäss das gleiche, wie es für Propylen geschildert wurde. Wichtig ist, dass man rechtzeitig mit dem weiteren Aufheizen aufhört, sobald der Reaktionsbeginn eingesetzt hat, bzw. schon vorher, da andernfalls die Reaktionswärme eine zu hohe Temperatursteigerung verursachen kann.

Bei der Verarbeitung von flüssigen Olefinen lässt sich im Gegensatz zum Propylen die Temperatur des Reaktionsbeginns genau bestimmen. Sie liegt bei Verwendung des $\text{Ti Co-ThO}_2\text{-Mg}$ -

Katalysators bei 45° bis 65° . Die Arbeitstemperatur wird zweckmässig auch bei den flüssigen Olefinen auf 95 bis 110° gehalten

Die Zeitdauer der Wassergasbehandlung richtet sich nach der Natur des eingesetzten Olefins, nach der Menge des Katalysators und danach, wie weit man die eingesetzten Olefine aufarbeiten will.

Nach Beendigung der Wassergasaufnahme wird die Katalysatormasse durch Filtrieren abgetrennt und das aldehydische Rohprodukt durch Destillation zerlegt. Hierbei treten infolge der ausserordentlich leichten Veränderlichkeit der Aldehyde zumeist Ausbeuteverminderungen auf, so dass man gezwungen ist, die Produkte äusserst vorsichtig zu behandeln. Ausserdem können bei der Destillation, insbesondere unter vermindertem Druck, Schwierigkeiten durch gewisse Nebenprodukte entstehen (Schaumbildung). In vielen Fällen, insbesondere bei den hochmolekularen Aldehyden, wie z.B. C_{10} bis C_{20} , hat es sich als zweckmässig erwiesen aus den aldehydischen Rohprodukten zunächst die Metallverbindungen zu entfernen. Zu diesem Zweck behandelt man das vom Katalysator abfiltrierte Rohprodukt unter Luftabschluss einige Zeit lang bei ca. 40° mit 5 %iger Schwefelsäure und wäscht anschliessend mit Wasser säurefrei. Danach lassen sich die Aldehyde im Vakuum glatt destillieren. Bei den niederen Aldehyden z.B. Butyraldehyd kann man diese Säurewäsche nicht anwenden, weil sie eine mehr oder weniger weitgehende Aldolbildung bewirkt. Höhere Aldehyde dagegen verändern sich unter den angegebenen Bedingungen nicht.

Will man nicht Aldehyde sondern Alkohole herstellen, so wird anschliessend an die Wassergasanlagerung in der gleichen Weise eine Wasserstoffbehandlung vorgenommen, wie dies für Propylen beschrieben wurde.

gez. Roelen.

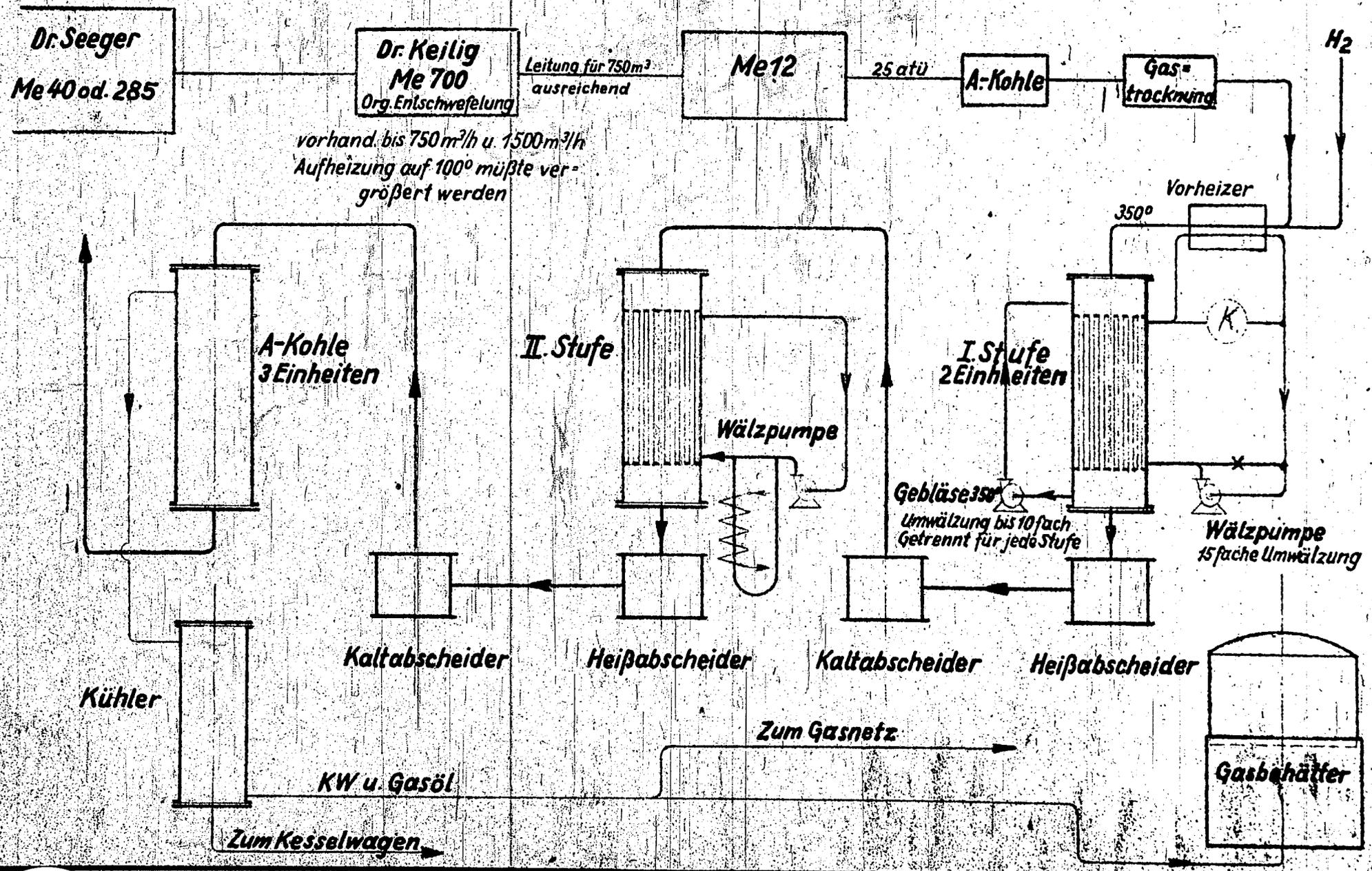
0000100

DIN-Formel A 4

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

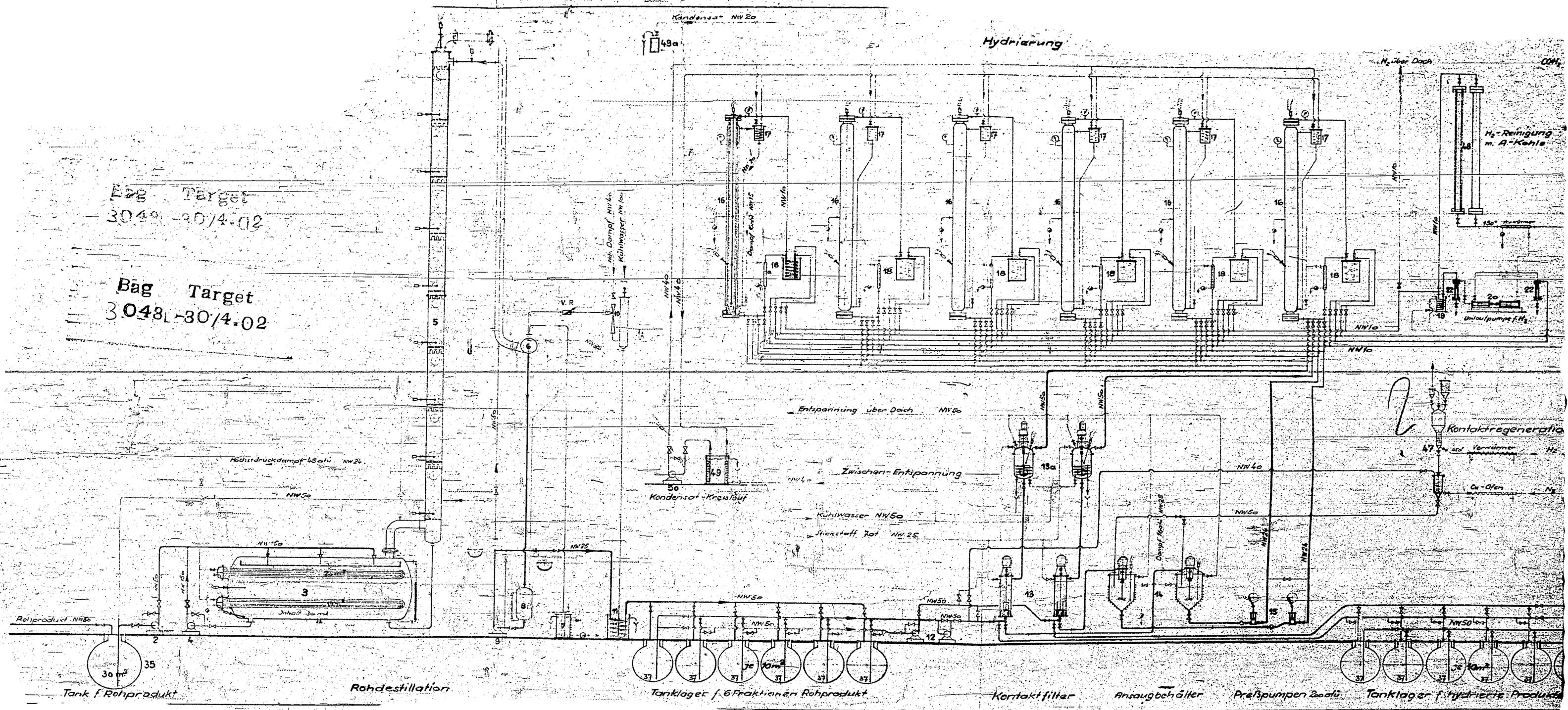
Schema der Oxo-Versuche

M 3458-16
15.1940 SR



Bag Target
3048-30/4-02

Bag Target
3048-30/4-02



Kondensat NW 20

Hydrierung

H₂-Reinigung
m. A-Kohle

Umlaufpumpe f. H₂

Entspannung über Dach NW 50

Zwischen-Entspannung

Kondensat-Kreislauf

Kühlwasser NW 50

Stickstoff Tot NW 25

Kontaktregeneratio

Verdamer H₂

Cu-Ofen

Rohprodukt NW 50

NW 50

NW 25

NW 50

NW 50

NW 40

NW 50

NW 50

NW 50

Tank f. Rohprodukt

Rohdestillation

Tanklager f. 6 Fraktionen Rohprodukt

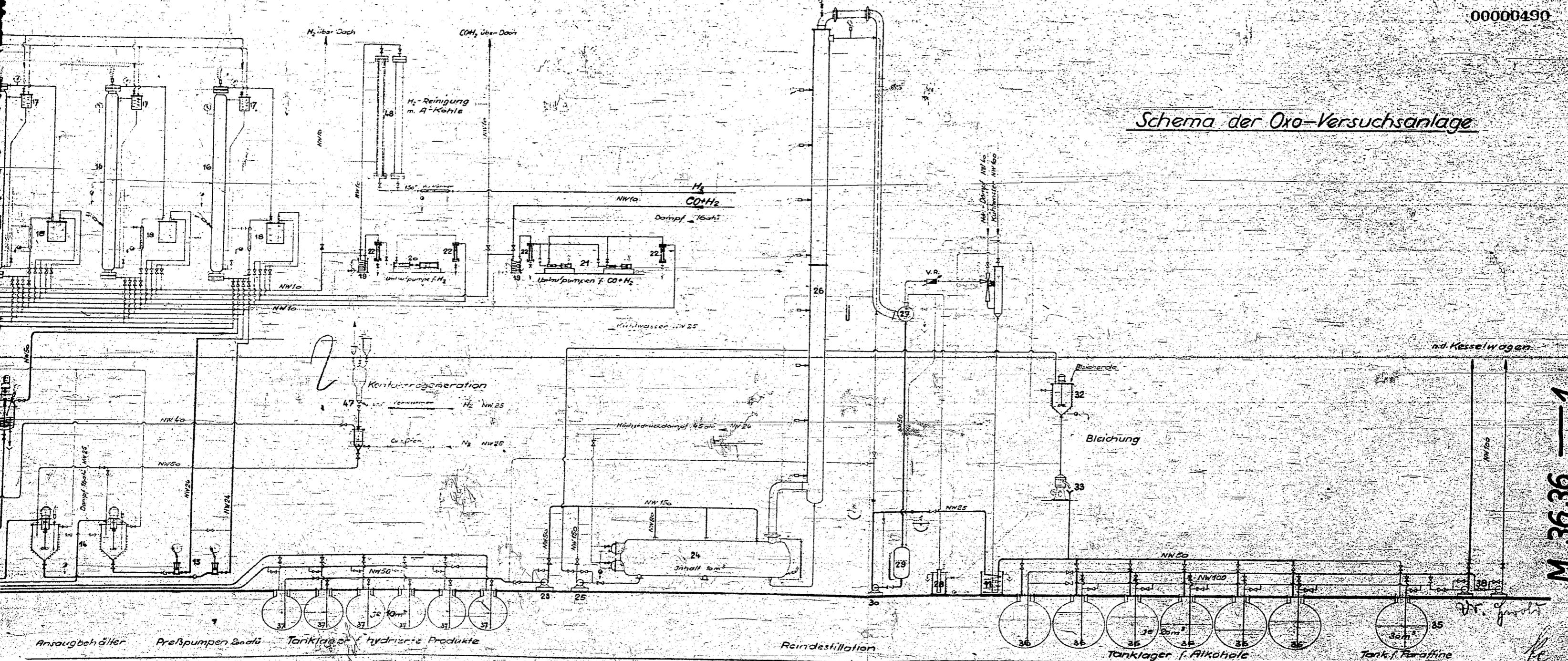
Kontaktfilter

Ansaugbehälter

Preßpumpen 2-stufig

Tanklager f. hydriertes Produkt

Schema der Oxo-Versuchsanlage

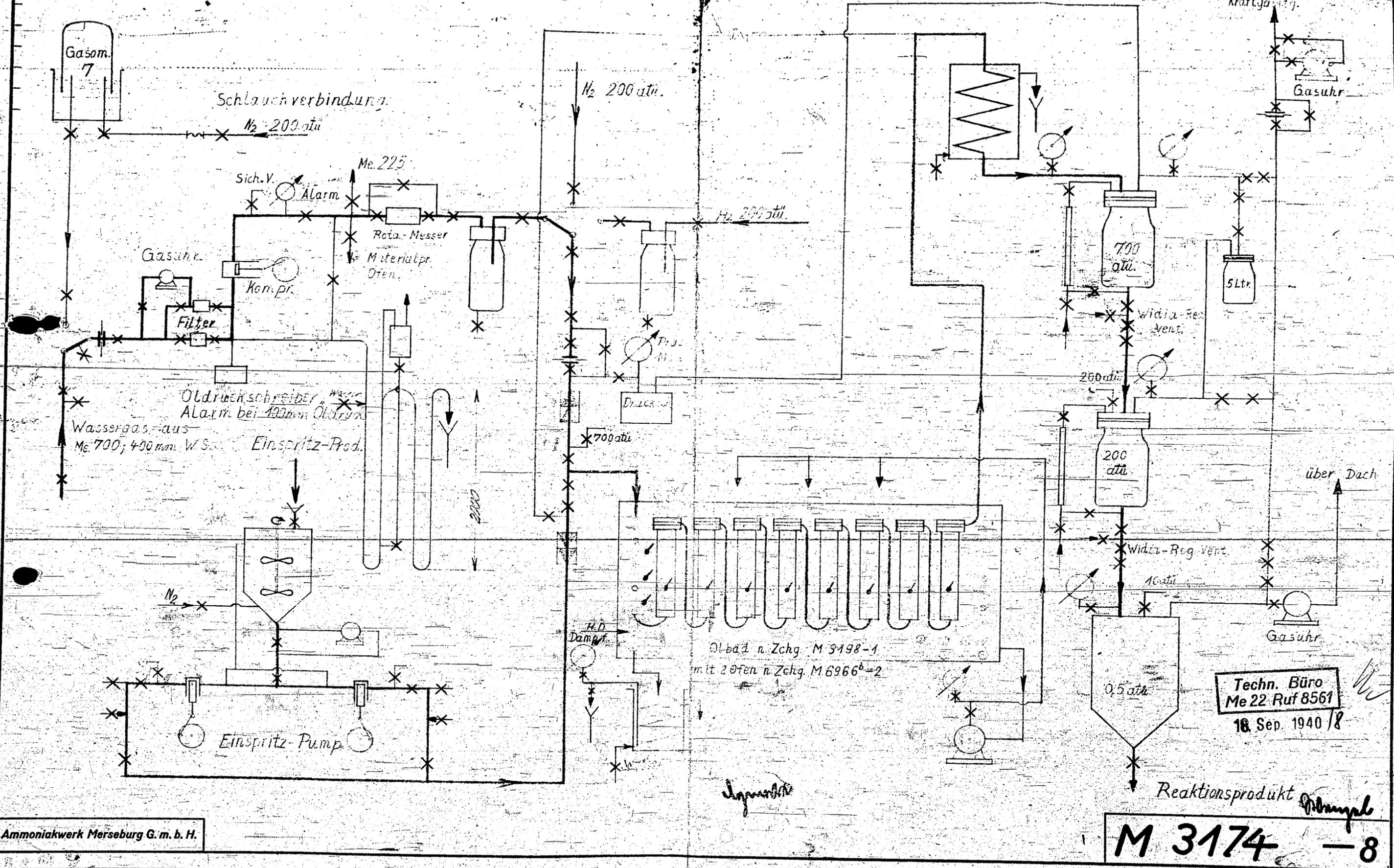


nd. Kesselwagen

M 3636 — 1

Dr. J. J. J.

PC



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

Techn. Büro
Me 22 Ruf 8561
18. Sep. 1940/8

M 3174 - 8

Schema der Oxo-Anlage Kammer 5.

Betrieb: Techn. Vers.

Fachgruppe: Bau-Nr. Me 393a

18. 9. 1940. DIN A 3