

Die Direktoxydation von Aethylen
zu Aethylenoxyd

Referat Dr. Christ / I.G. Ludwigshafen

gehalten auf der Gesellschafterversammlung der
Chemischen Fabrik Holten G.m.b.H. am 23.3.1939

3452-30/501-10

3452-30/501

L.K.-Abt. 1
Dr. Chr./Be. 3. April 39

-10

Die Direktoxydation von Äthylen
zu Äthylenoxyd

Am 27. März 1931 wurde von einer kleinen französischen Erfindergruppe, der Société Française de Catalyse Généralisée in Frankreich das erste Patent, welches die direkte Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd mit Luft in Gegenwart von Katalysatoren zum Gegenstand hat, eingereicht (F.P. 729 952). Das Verfahren wurde uns Ende 1931 angeboten; die Verhandlungen führten jedoch damals wegen der außerordentlich hohen Forderungen der französischen Erfinder zu keinem Ergebnis.

In den folgenden Jahren wurde die Verbindung mit den Erfindern aufrecht erhalten und die Entwicklung des Verfahrens beobachtet.

Nachdem vor etwa 2 Jahren die deutsche Anmeldung (S 103 905 IVc/129) zur Auslegung gekommen war, wurden auch unsererseits Versuche in verstärktem Maße aufgenommen. In der deutschen Anmeldung wird als Katalysator für die Oxydation aktiviertes Silber beansprucht. Die Aktivierung soll durch Zusatz von anderen Metallen, insbesondere Gold, Kupfer und Eisen erfolgen. Die Nachprüfung des Verfahrens war anfangs schwierig, da keine Vorschriften für die Herstellung der Katalysatoren gegeben wurden, und wir daher zunächst die Herstellung von wirksamen Katalysatoren ausarbeiten mußten.

Unsere Versuche ergaben schließlich, daß man mit auf bestimmte Weise hergestellten Silber-Katalysatoren die Oxydation

L.K.-abt.
Dr. Chr/Es. 3.4.39

2

von Athylen zu Athylenoxyd mit Luft in einer Ausbeute von etwa 60% d. Th. im Bauerversuch ausführen kann, wenn man mit reinen Gasen arbeitet und für gute Ableitung der Reaktionswärme sorgt.

Die günstigen Versuchsergebnisse sowie uns gleichzeitig zugegangene Berichte über eine größere Entwicklung des neuen Verfahrens im Ausland veranlaßten uns, die Verhandlungen mit den französischen Erfindern erneut aufzunehmen. Diese haben Ende vorigen Jahres zu einem uns günstig erscheinenden Abschluß geführt.

Nach dem am 14.12.1938 geschlossenen Vertrag nehmen wir gegen Zahlung von ffrs. 250 000.- zunächst eine Option auf das Verfahren auf die Dauer von höchstens 2 Jahren. Während dieser Zeit prüfen wir das Verfahren in einer 0,5-tato-Versuchsanlage, für die uns bereits die technischen Unterlagen zur Verfügung gestellt wurden, nach. Entspricht das Verfahren unseren Erwartungen, so erwerben wir sämtliche Rechte für Deutschland mit dem Recht, Unterlizenzen zu erteilen. Außer der Zahlung für die Option zahlen wir bei Ausbau bis zu 2 tato weitere ffrs. 350 000.-, bei beliebigem Ausbau insgesamt ffrs. 1 200 000.-, entsprechend etwa RM 82 000.- nach derzeitigem Kurs. Es werden uns sämtliche bis zum 1.9.1938 vorliegenden technischen Erfahrungen zur Verfügung gestellt. Nach dem 1.9.1938 findet lediglich ein Lizenztausch auf etwaige weitere Schutzrechte jedoch kein Austausch von technischen Erfahrungen statt. Eine Einschränkung erfolgt bezüglich des Exports insofern, als das nach dem neuen Verfahren hergestellte Athylenoxyd oder daraus gewonnene Produkte in Europa nicht nach Ländern ausgeführt werden dürfen, in denen die französische Gesellschaft Lizenzverträge hat, das sind Frankreich, England, Schweden und Italien.

Durchschlag

L.K.-Abt. 3.4.39
Dr. Chr/Be.

Versuchsanlage der Distillers Co.

Nach dem Abschluss des Vertrags wurde uns eine Beschreibung der in England erstellten 0.5 tate-Versuchsanlage der Distillers Co. sowie ein Schema derselben und Konstruktionszeichnungen der einzelnen Apparate übergeben. Besonders interessieren wird der schematische Gang des Verfahrens und die Bauweise des Ofens. (Anlage I)

Athylen (aus Spiritus gewonnen) wird aus einem Gasometer entnommen und mittels Gebläse über eine Vorreinigung, Messuhr, Mischvorrichtung zwecks Mischung mit Luft ohne besondere Vorwärmung direkt dem Ofen zugeführt. Die Vorreinigung des Athylens bezweckt die Entfernung aller Verunreinigungen desselben, die den Katalysator schädigen können, wie Spuren von Schwefelverbindungen, Acetylen, Aldehyden und dgl. und erfolgt bei 250° in 2 wechsellweise einschaltbaren Röhrenöfen, die jeweils 5 Röhre zu 100 mm Durchmesser enthalten und mit Kupferdrahtnetzen gefüllt sind. Die Reinigungsöfen werden mittels Heißluftumwälzung beheizt. Das Athylen wird hierauf mit Wasser gewaschen und gelangt über ein Aktiv-Kohle-Filter zur Mischung mit Luft. Auch die Luft wird vor der Mischung mit Athylen mittels Aktiv-Kohle vorgereinigt. Für die Reinigung von Luft bzw. Athylen wird eine billige "Desodorisierungskohle" verwendet, die nicht regenerierbar ist und nach Verbrauch durch eine neue Füllung ersetzt wird. Nach der Vorreinigung werden Athylen und Luft in einer besonderen Mischvorrichtung gemischt, wobei eine Sicherheitsvorrichtung eingeschaltet ist, um Explosionen durch zu hohen Athylongehalt zu vermeiden.

In dem Ofen treten stündlich 21 cbm Athylen in 5 figer Mischung mit Luft ein. Der Ofen ist ein liegender Röhrenofen mit

Durchschlag

L.F.-Abt. 3.4.39
Dr. Chr/Be.

4

Ofenbad vom Durchmesser 2 100 mm mit 3 000 Rohren l. v. 20 mm und Länge 1 000 mm (Hersteller Kostner Evaporators Co.). In die Rohre werden als Kontaktträger Aluminiumstäbe vom Durchmesser 11 mm gebracht, die an den Enden abgestützt sind, sodaß ein gleichmäßiger Zwischenraum zwischen Kontaktstab und Rohrwandung vorhanden ist. Die Aluminiumstäbe sind nur auf 300 mm Länge mit einer 1.5 mm starken Katalysatorschicht von Silber bedeckt, sodaß der eigentliche Katalysatorraum aus einem Ringraum von 3 mm l. v. und nur 300 mm Länge besteht. Der übrige Teil, d. h. etwa $\frac{2}{3}$ des Ofens sind nicht mit Katalysator beschickt und dienen lediglich zum Vorwärmen der in den Ofen eintretenden Frischgase. Diese treten tangential ein und werden mittels einer Platte, die mit 3 000 Löchern von 2 mm Durchmesser versehen ist und eine gewisse Stauwirkung hervorruft, auf den gesamten Querschnitt gleichmäßig verteilt.

An den Ofen sind seitlich 2 elektrisch heizbare Vorwärmer angeschlossen, darunter befindet sich eine Umpumpevorrichtung für das Öl, die dasselbe von unten her durch den Ofen hindurchdrückt. Die Ölfüllung besteht aus einer Mischung eines besonderen Mineralöls und Benzol als verdampfendem Mittel zwecks Abführung der Reaktionswärme in einen über dem Ofen befindlichen Rückflusskühler. Die Vorwärmer werden lediglich zum Anheizen des Ofens benötigt. Die Temperatur wird nur im Öl gemessen und beträgt dort 200 - 210°; man glaubt, daß die Temperatur im Kontakt-
raum wesentlich höher (4 - 500°) liegt.

Nach dem Ofen werden die Gase mittels Wasserberieselung unter Umpumpen des Kühlwassers in einem mit Raschig-Ringen gefüllten Turm direkt zunächst auf 50° dann indirekt mittels Röhrenkühler auf 18° abgekühlt. Die Apparate bestehen wegen Korrosion durch geringe Mengen Ameisensäure z. T. aus Kupfer.

Durchschnitt

L.K.-Abt. 3.4.39
Dr. Chr./Be.

Aus den kalten Reaktionsgasen mit 2,5 % Äthylenoxyd, 4 % Kohlensäure und 0 - 0,4 % Äthylen wird das Äthylenoxyd mit 5 A-Kohle-Absorbern zu je 300 Ltr herausgenommen. Zwei Absorber sind in Absorption begriffen, einer wird ausgegast, einer getrocknet, einer steht in Reserve bereit. Die Kohle vermag je Ltr 20 - 60 g Äthylenoxyd zu absorbieren. Absorption, Desorption, Trocknung (mit Luft von 200°) und Abkühlung erfordern jeweils 40 Minuten. Die Kohle sollfrei von Alkali und stets gut trocken sein, da andernfalls Glykolbildung und starke Verminderung der Absorptionskraft eintritt. Es ist dann ein wüständlicher Waschprozeß erforderlich, um das Glykol aus der Kohle zu entfernen und dieselbe zu reaktivieren.

Die Desorption erfolgt mit direktem Dampf; das Äthylenoxyd gelangt über einen Röhrenkühler, worin der Wasserdampf verflüssigt wird, in einen Wasserturm mit Raschig-Ringfüllung, durch den Wasser ungepumpt wird, bis eine Sättigung von 15 - 20 Gew.% erreicht ist.

Alle 2 Stunden wird das Wasser gewechselt und die Äthylenoxydlösung über einen Zwischenbehälter einer kontinuierlich arbeitenden Destilliervorrichtung zugeleitet, worin dasselbe mit direktem Dampf unter schwachem Überdruck von 0,7 atü angetrieben und mittels Wasserkühlung verflüssigt wird. Es wird mit einer Kolonne mit Raschig-Ringfüllung gearbeitet und unter 2-fachem Rücklauf abdestilliert. Die Übergangstemperatur in der Kolonne oben beträgt 24°, die Temperatur des Kühlwassers höchstens 18°, darf jedoch andererseits nicht zu tief sein, da sich sonst angeblich ein festes Hydrat des Äthylenoxyds bildet, das bei +12° schmilzt und bei tieferen Temperaturen durch Verstopfung der Leitungen zu Betriebsstörungen Veranlassung gibt. Das Oxyd wird in einer Ausbeute von 55 % d.Th., bezogen auf das angewandte Äthylen, erhalten.

Durchschlag

L.K.-Abt.
Dr. Chr./Be.

3.4.39

Unsererseits beabsichtigte Versuche

Wir beabsichtigen, in Ludwigshafen die gleiche Anlage, wie sie sich bei der Distillers Co. offenbar bereits im Dauerbetrieb bewährt hat und für die gleiche Leistung von 0,5 tauto aufzustellen, um das Verfahren nachzuprüfen. Bei günstigen Ergebnissen wollen wir die Option ausüben und das Verfahren erwerben.

Katalysator der Distillers Co.

Von Interesse dürfte noch die Herstellung und das Aufbringen des Katalysators auf die als Träger dienenden Al-Stäbe sein. Früher wurde der Katalysator durch Mahlen von dünnen Blätchen von 0,005 bis 0,009 mm Dicke, wie diese bei der Fabrikation von Blattsilber anfallen, mit einer Lösung von Gummi arabicum zu einer dicken und homogenen Paste, Auswaschen des Gummis durch Dekantieren und Absaugen, Trocknen und Sieben des Pulvers durch ein Seidensieb hergestellt.

Das so erhaltene feine Silberpulver wurde sodann kurze Zeit auf 400° erwärmt, um eine gewisse Verfilzung zu erzielen und mit einer Cellitlösung in Athyllactat auf den Al-Träger gebracht.

Neuerdings wird der Silberkatalysator hergestellt, indem man reines Silberkarbonat unter Zusatz von feinstem Korundpulver mit einer 1%igen Lösung von reinem Tragant-Gummi in einer

Durchschlag

L.A.-Abt. 3.4.39
Dr. Chr/Be.

Kugelmühle aus Porzellan mahlt und diese Mischung auf die als Träger dienenden Al-Stäbe im Tauchverfahren aufbringt. Es ist ein zweimaliger Tauchprozeß mit bestimmter Geschwindigkeit und nachfolgender Trocknung bei 100 - 150° erforderlich. Nach dem Trocknen werden die Stäbe bei 400° 30 Minuten in einem elektrisch heizbaren Ofen gebrannt und sind hierauf betriebsfertig zum Einbringen in den Ofen.

Weiterer Ausbau bei der Distillers Co.

Zu der Ausführung des Verfahrens im technischen Versuch bei der Distillers Co. ist noch folgendes nachzutragen:

Der Ofen läßt sich nach deren Ansicht aus konstruktiven Gründen nicht größer bauen, auch die Kontaktschicht läßt sich nicht verlängern, und es stellt demnach die Tagesleistung von 500 kg etwa die obere Grenze eines Ofens dar. Distillers bauen z.Zt. eine größere Anlage, indem sie mehrere Ofen zu einem System zusammenfassen. Wie uns berichtet wurde, läßt die Distillers Co. für diese Anlage jetzt 18 000 Kontaktstäbe herstellen, wovon die Hälfte als Reserve dienen soll.

Leistung und Gasdurchsätze des Ofens der Distillers Co.

Die Durchrechnung des Ofens der Distillers ergibt folgendes:

Durchschlag

L.K.-Abt. 3.4.39
 - Dr. Chr/Be.

Das Gesamtvolumen der 3 000 Rohre beträgt ohne Berücksichtigung des Volumens der 3 000 Stäbe in-leeren Zustand berechnet 940 Ltr. Bei einer Leistung von 500 kg/Tag ergibt sich demnach etwa eine Leistung des Ofens von $\frac{1}{2}$ des Ofenvolumens pro Tag. Für den Ringraum zwischen Kontaktstäben und Wandung, der den eigentlichen Kontaktraum darstellt, errechnet sich bei einem Gesamtquerschnitt von 48 qdcm und bei einer Länge von 300 mm das Volumen des eigentlichen Kontaktringraumes zu 144 Ltr. Bei einem stündlichen Durchsatz von 21 cbm in 5 facher Verdünnung mit Luft beträgt die Verweilzeit etwa $\frac{1}{2}$ Sekunde und die Gasgeschwindigkeit $\frac{1}{2}$ m/sec. in dem eigentlichen Kontaktringraum des Ofens der Destillers Co.

Technische Ausführung der Äthylenoxyd-Katalyse

Zur Frage der technischen Lösung der Äthylenoxydation ist noch folgendes zu bemerken:

Der Explosionsbereich von Äthylen-Luft-Gemischen liegt bei einem Äthylengehalt von 3.4 bis ~14.2 Vol.-% Äthylen. In Anfangsstadium der Laboratoriumsversuche wurde innerhalb der Explosionsgrenze gearbeitet und durch Zugabe von Wasserdampf die Explosion vermieden. Die neue Arbeitsweise mit 5 % Äthylen ist angeblich auch ohne Zugabe von Wasserdampf völlig betriebssicher, wenn durch Sicherheitseinrichtungen Vorsorge getroffen wird, daß eine Überschreitung des Äthylengehalts vermieden wird. In den üblichen kleinen Laboratoriumsöfen kann man bei guter Wärmeabfuhr bei den niedrigen Reaktionstemperaturen von 200 - 250° auch innerhalb der Explosionsgrenze ohne Wasserdampf fahren, da die Zündtemperatur wesentlich höher, bei ca 540°, liegt, wenn man für

Durchschlag

L.K.-Abt.
Dr. Chr./Be. 3.4.39

gute Abfuhr sorgt.

Die Abscheidung des Äthylens-
oxyds läßt sich auch aus niedrigprozentigen Gasen von nur
etwa 1 Vol.-% mittels A-Kohle recht befriedigend ausführen, und
das Oxyd kann mit Wasserdampf völlig ausgetrieben und anschlie-
ßend nach Abtrennung des Wasserdampfes verflüssigt werden. Die
Reinheit des durch Direktoxydation gewonnenen Oxyds entspricht
etwa der Holtener Reinware, lediglich der Wassergehalt liegt
noch etwas höher (Wasser: 1.5 Gew.-%, Acetaldehyd: 0.25 Gew.-%).

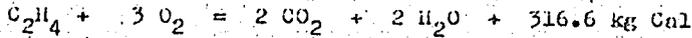
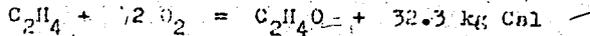
Die technische Lösung der Äthylenoxy-
dation ist in erster Linie eine Frage des Katalysators
und des Ofens bzw. der Abfuhrung der Reak-
tionswärme aus dem Kontaktraum.

Metallisches Silber in aktivierter
Form ist der beste, man kann wohl sagen der einzige Katalysator,
der nach allen bisher vorliegenden Kenntnissen die technische
Ausführung des Verfahrens auf wirtschaftliche Weise ermöglicht.
Die Lebensdauer der Katalysatoren ist mit reinen Gasen sehr groß
und beträgt mindestens mehrere Monate. Auch die Leistung der
Katalysatoren befriedigt. Bei unseren Äthyleneisen beeinflus-
sen jedoch die Ausbeuteverluste durch die Teilverbrennung die
Wirtschaftlichkeit noch in ungünstigen Sinne. Ferner ist noch
nicht geklärt, wie hoch sich die Kontaktkosten stellen werden.
Bei der offenbar sehr langen Lebensdauer lassen sich diese je-
doch wahrscheinlich auf das übliche Maß herabdrücken. Die Aus-
beuten betragen bei dem Ofen der Destilliers 55 % des in den Ofen
eintretenden Äthylens, nach unseren Versuchen ist anzunehmen,
daß man eine Ausbeute von 60 % im Dauerbetrieb erreichen kann.

L.K.-Abt. 3.4.39
 Dr. Chr./Be.

Reaktionswärmen

Bei der Athylenoxyd - Katalyse treten folgende Reaktionswärmen auf:



Die Reaktionswärme ist demnach für die Bildung des Oxyds nicht erheblich; erst durch die Teilverbrennung zu Kohlensäure werden große Wärmemengen frei. Die pro Grammol Athylen bei der Umsetzung zu Athylenoxyd und Kohlensäure entstehende Wärme stellt sich in Abhängigkeit vom Umsatz bildlich folgendermaßen dar: (Tafel 1) 1 Mol Athylen zu Oxyd umgesetzt = +32.3 kg Cal, mit zunehmenden Umsatz zu Kohlensäure ein steiler Anstieg der freiwerdenden Wärme bis zu 316.6 kg Cal pro Mol Athylenumsatz bei völliger Verbrennung. Bei 60 % Ausbeute pro Mol Athylenumsatz nur 19 Cal Anteil für die Oxydbildung und 126 Cal für die Teilverbrennung zu Kohlensäure und Wasserdampf, d.h. nur 13 % der entstehenden Gesamtwärme für das gewünschte Produkt und 87 % für die unerwünschte Nebenreaktion. Daraus ist zu ersehen, daß man bei gleicher Wärmeentwicklung rechnergemäß die Leistung eines Ofens an Oxyd in wärmetechnischer Hinsicht um 100 % steigern kann, wenn man die Verbrennung um 10 % vermindert.

Trägt man die Reaktionswärme pro kg gebildetes Athylenoxyd in Abhängigkeit von der Ausbeute auf, so zeigt sich die steigende Wärmeentwicklung mit abnehmender Ausbeute an Oxyd in besonders starkem Maße: (Tafel 2)

| | |
|----------------------------|------------------------|
| Bei theoretischer Ausbeute | 734 kg Cal/kg Oxyd |
| " 60 % d.Th. | 5 500 " " / " " |
| " 50 % d.Th. | nahezu 8 000 " " / " " |

Durchschlag

L.K.-Abt. 4.4.39
Dr. Chr./Be.

Bei weniger als 50 % Ausbeute weiterer sehr starker Anstieg der pro kg Oxyd frei werdenden Wärmemengen.

Ein Vergleich mit bekannten Oxydations- und Hydrierprozessen wie z.B. der Naphtalinoxidation zu Phthalsäureanhydrid, Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methan, der Ammoniaksynthese gibt folgendes Bild: (Tafel 3)

| | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| Athylenoxyd bei theoret. Ausbeute | 734 kg Cal/kg Produkt |
| " " 60 % " " | 5 500 " " /" " |
| Naphtalinoxidation zu Phthals.-Anh. | 4 000 " " /" " |
| Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methan | 3 200 " " /" " |
| Ammoniaksynthese | 700 " " /" " |

Die Wärmerzeugung der Athylenoxydation wäre demnach bei theoretischer Ausbeute bezogen auf 1 kg Reaktionsprodukt etwa von gleicher Größenordnung wie bei der Ammoniaksynthese. Infolge der Teilverbrennung zu Kohlensäure und Wasserdampf ist sie jedoch bei 60 % Ausbeute etwa das 8-fache, bei 50 % Ausbeute mehr als das 10-fache der Ammoniaksynthese, bezogen auf 1 kg Reaktionsprodukt.

Auf gute Ableitung der Reaktionswärme ist demnach bei der Athylenoxydation auch mit Rücksicht auf die Temperaturempfindlichkeit der Reaktion und der Katalysatoren besonderer Wert zu legen.

Entwicklung des Verfahrens im Ausland

Bzüglich der Entwicklung des Verfahrens im Ausland ist noch folgendes Nachzutragen:

./.

Durchschlag

L.F.-Abt. 4.4.39
Er.Chr./Be.

Auser der Distillers Co. in England hat die U. G. C. in Amerika das Verfahren betriebstechnisch variiert und entwickelt und soll bereits vor einem Jahr 3 tate Oxyd produziert haben. Sie arbeiten angeblich unter erhöhtem Druck von bis 10 At. Die in den Ofen eintretenden Frischgase enthalten nur 1 % Äthylen. Dieses kommt aus den Krackanlagen, wird vorgereinigt und in etwa 50 - 60 %iger Form angewandt. Die Ausbeuten sind geringer und betragen bis zu 45 - 50 % des angewandten Äthylens. Das Verfahren soll in Amerika wegen der niedrigen Äthylenpreise auch bei wesentlich geringerer Ausbeute noch wirtschaftlich sein. Das Oxyd wird angeblich aus den Reaktionsgasen durch Waschung mit Wasser unter Druck und nachfolgende Dampfdestillation gewonnen. Neuerdings wird auch in Italien eine 1 tate-Anlage aufgestellt (Vetrocoke, Mestre b. Venedig).

Kalkulationen

(s. Fließschema Anlage II)

Versucht man für das alte Verfahren mittels Chlor und das neue durch Direktoxydation v o r g l e i c h e n d e Kalkulationen aufzumachen, so ist hier vorauszuschicken, daß uns für das alte Verfahren sichere Unterlagen zur Verfügung stehen, während sie für das neue Verfahren fehlen.

Nach einer uns von der S.F. vertraulich mitgeteilten Kalkulation der Distillers Co. ergeben sich für eine Anlage von 1 tate Äthylenoxyd folgende Kosten:

./.

Durchschlag

L.K.-Abt. 4.4.39
Dr. Chr/Bg.

Kalkulation für 1 t Oxyd

(Distillers Co. v. 25.3.38)

1) Anlagekosten

| | | |
|-------------------------|-------------------|---------------------|
| Fabrikationsanlagen | £ 30 000.- | RM 360 000.- |
| Leitungen, Aufstellung | £ 6 000.- | " 72 000.- |
| Su. | £ 36 000.- | RM 432 000.- |
| Gebäude, Büro, Labor | £ 10 000.- | " 120 000.- |
| Bes. Einrichtungen | £ 2 000.- | " 24 000.- |
| Allgem. Gebäudearbeiten | £ 5 000.- | " 60 000.- |
| Gesamt-Sa. | £ 53 000.- | RM 636 000.- |

2) Kalkulation

| | | |
|---------------------------------|----------------|-----------------|
| Rohmaterialien | £ 30.- | RM 360.- |
| Fabrikationskosten: | | |
| Aufsicht u. Bedienung | £ 3.75 | |
| Energien | £ 8.- | |
| Katalysator | £ 1.- | |
| Abschreibung | £ 12.- | |
| Reparaturen | £ 3.- | |
| Steuer u. Versicherung | £ 1.- | |
| Verwaltung u. allgem. Unkosten | £ 2.- | |
| Sa. Fabrikationsunkosten | £ 30.75 | RM 369.- |
| Preis pro t Oxyd | £ 60.75 | RM 729.- |

./.

Durchschlag

Lfd.-Abt. 4.4.39
Dr. Chr/Se.

Ein gewisses Bild über die nach dem derteitigen technischen Stand des neuen Verfahrens zu erwartenden Ersparnisse läßt sich gewinnen, wenn man die bereits gelegentlich der ersten Verhandlungen, insbesondere auch von der Goldschmidt A.G. angestellten Überlegungen, die auch heute noch als richtig anzusehen sind, anwendet. Eine Ersparnis gegenüber dem alten Verfahren wird nur durch den Wegfall des Chlors erreicht. Da für 1 kg Athylenoxyd rund 2 kg Chlor benötigt werden, könnte man rechnermäßig die Aufwendungen für Chlor einsparen, wenn das neue Verfahren mit den gleichen Ausbeuten und Unkosten arbeiten würde wie das alte Verfahren mittels Chlor. Die Athylenausbeuten liegen jedoch um 20 - 25 % tiefer und die Fabrikationskosten werden voraussichtlich wegen der für den stark exothermen Oxydationsprozeß erheblich höheren Anlagekosten höher sein als bei dem alten Verfahren. Nur wenn für Neuanlagen auch eine Chlorerzeugung erstellt werden muß und man die Aufwendungen hierfür in die Kosten für die Oxyderzeugung einbezieht und die anfallende Natronlauge hiervon entlastet, ergeben sich für das neue Verfahren erheblich geringere Anlagekosten als für die alte Arbeitsweise mittels Chlor.

Überschlägig lassen sich die nach dem neuen Verfahren erzielbaren Ersparnisse etwa folgendermaßen schätzen:

Alte Arbeitsweise:

Pro kg Athylenoxyd erforderliche Menge Chlor 2 kg
Die Ersparnisse betragen bei Fortfall desselben
bei einem Chlorpreis von 15 Pfg/kg Ersparnis 26 Pfg/kg Oxyd.

Demgegenüber stehen bei dem neuen Verfahren bei 55 %
Theorieausbeute folgende Mehraufwendungen:

Pro kg Athylenoxyd sind erforderlich:

| | |
|---------------------------------------|------------------|
| Bei 80 % Ausbeute (alte Arbeitsweise) | 0.64 cbm Athylen |
| " 55 % " (Destilliers-Ofen) | 0.93 " " |
| Mehrbedarf bei neuem Verfahren | 0.29 cbm Athylen |

L.K.-Abt. 4.4.39
Hr. Chr./Be.

Der Material-Mehranteil für Äthylen ist bei verschiedenen Äthylenpreisen:

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|---------|
| Äthylenpreis: | 5 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | Pfg/cbm |
| Materialmehranteil/kg Oxyd Äthylon: | 1.45 | 2.9 | 5.8 | 7.2 | 8.7 | 11.6 | |

Berücksichtigt man ferner die bei dem neuen Verfahren nach der Arbeitsweise der Distilliers höheren Unkosten von 20 Pfg/kg Äthylenoxyd, so ist zu ersehen, daß bei einem Chlorpreis von 13 Pfg/kg und einem Äthylenpreis von 25 Pfg/cbm mit dem neuen Verfahren nach dem jetzigen technischen Stand denselben sich keine Ersparnisse erzielen lassen. Eine gewisse Ersparnis erscheint möglich, wenn Äthylen unter 25 Pfg/cbm einsteht und sich die Fabrikationskosten wesentlich tiefer, als diese von der Distillers Co. eingeschätzt worden, herabsetzen lassen.

Die Betrachtungen zeigen, daß, von den wieder einzubringenden aufwendungen für die Versuche ganz abgesehen, nur dann größere Ersparnisse mit dem neuen Verfahren gegenüber der alten Arbeitsweise mit Chlor möglich sind, wenn wie z.B. in U.S.A. billiges Äthylen zur Verfügung steht bzw. sich das neue Verfahren über den derzeitigen technischen Stand wesentlich hinausentwickeln läßt.

Anlagekosten

Hinsichtlich der Anlagekosten unterscheiden sich die beiden Verfahren insofern, als bei Neuanlagen nach dem alten Verfahren außer den eigentlichen Erzeugungsanlagen für Äthylenoxyd noch Anlagen für Chlor und elektr. Energie erforderlich sind, während bei dem neuen Verfahren praktisch nur die eigentlichen Erzeugungsanlagen und ferner ein gewisser Kapitalaufwand für die Beschaffung des für den Katalysator erforderlichen Silbermetalls benötigt wird.

Durchschlag

./.

L.K.-Abt. 4.4.39
 Dr. Chr/Be.

Vergleichsweise ergeben sich für eine Anlage von 600
 m³ Athylenoxyd folgende Anlagekosten: (Tafel 4a)

| | Altes Verf. (Chlor) RM | Neues Verfahren (Direktoxydation) RM |
|---|------------------------------|--|
| Direkte Anlagekosten für 600 m ³ Oxyd | 2 000 000.- | 4 000 000.- |
| Indir. Anlagekosten für Chlorerzeugung | 6 000 000.- | - |

Die höheren Anlagekosten bei dem neuen Verfahren erklä-
 ren sich dadurch, daß man eine größere Anlage nicht durch belie-
 bige Vergrößerung der Apparatur erstellen kann sondern aus kon-
 struktiven Gründen durch Vervielfältigung kleiner Einheiten er-
 richten muß. Unter Einbeziehung der indirekten Anlagekosten er-
 gibt sich bei dem neuen Verfahren eine erhebliche Ersparnis, die
 sich jedoch auf etwa RM 1 000 000.- vermindert, falls man die
 Hälfte der für die Elektrolyse erforderlichen Anlagekosten für
 die Natronlauge in Rechnung stellt.

Energiebedarf

Der Energiebedarf läßt sich für das neue Verfahren für
 größere Anlagen noch nicht genau angeben. Schätzungsweise liegt
 der Dampfverbrauch etwas niedriger, der direkte Verbrauch an
 elektrischer Energie infolge der zu bewegendenden großen Gasmengen
 jedoch höher als bei dem alten Verfahren (Tafel 4b). Unter Einbe-
 ziehung der indirekten elektrischen Energien für die Chlorerzeu-
 gung ergibt sich bei dem neuen Verfahren eine erhebliche Ersparnis

Durchschlag

./.

L.K.-Abt.

Dr. Chr./Be.

4.4.39

an elektrischer Energie.

Aussichten des neuen Verfahrens

Versucht man nun, über die Aussichten des neuen Verfahrens der Direktoxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd sich Bild zu machen, so ist folgendes zu sagen:

Bei unseren Äthylenpreisen von etwa 20 - 30 Pfg/ einem Chlorpreis von 13 Pfg/kg ist eine merkliche Verbilligung des Einstandspreises von Äthylenoxyd durch das neue Verfahren bei der jetzigen Ausbeute von 50 - 60 % und dem derzeitigen technischen Stand desselben nicht zu erwarten. Die direkten Anlagekosten liegen bei dem neuen Verfahren voraussichtlich wesentlich höher als bei dem alten Chlorverfahren, und es werden noch sehr erhebliche Aufwendungen an Versuchskosten bis zur großtechnischen Durchbildung des neuen Verfahrens erforderlich sein.

Berücksichtigt man jedoch auch die bei Kewanlagen nach dem alten Verfahren erforderlichen Kosten für die Erzeugung von Chlor und elektrischer Energie für dieses, so erscheint durch das neue Verfahren bei Kewanlagen eine erhebliche Ersparnis an Anlagekosten für Chlor und elektrischer Energie möglich, wenn man die Chlorerzeugungsanlage allein für die Oxyderzeugung erstellen müßte und man die anfallende Natronlauge nicht anteilmäßig mit den Unkosten der Elektrolyse belasten könnte.

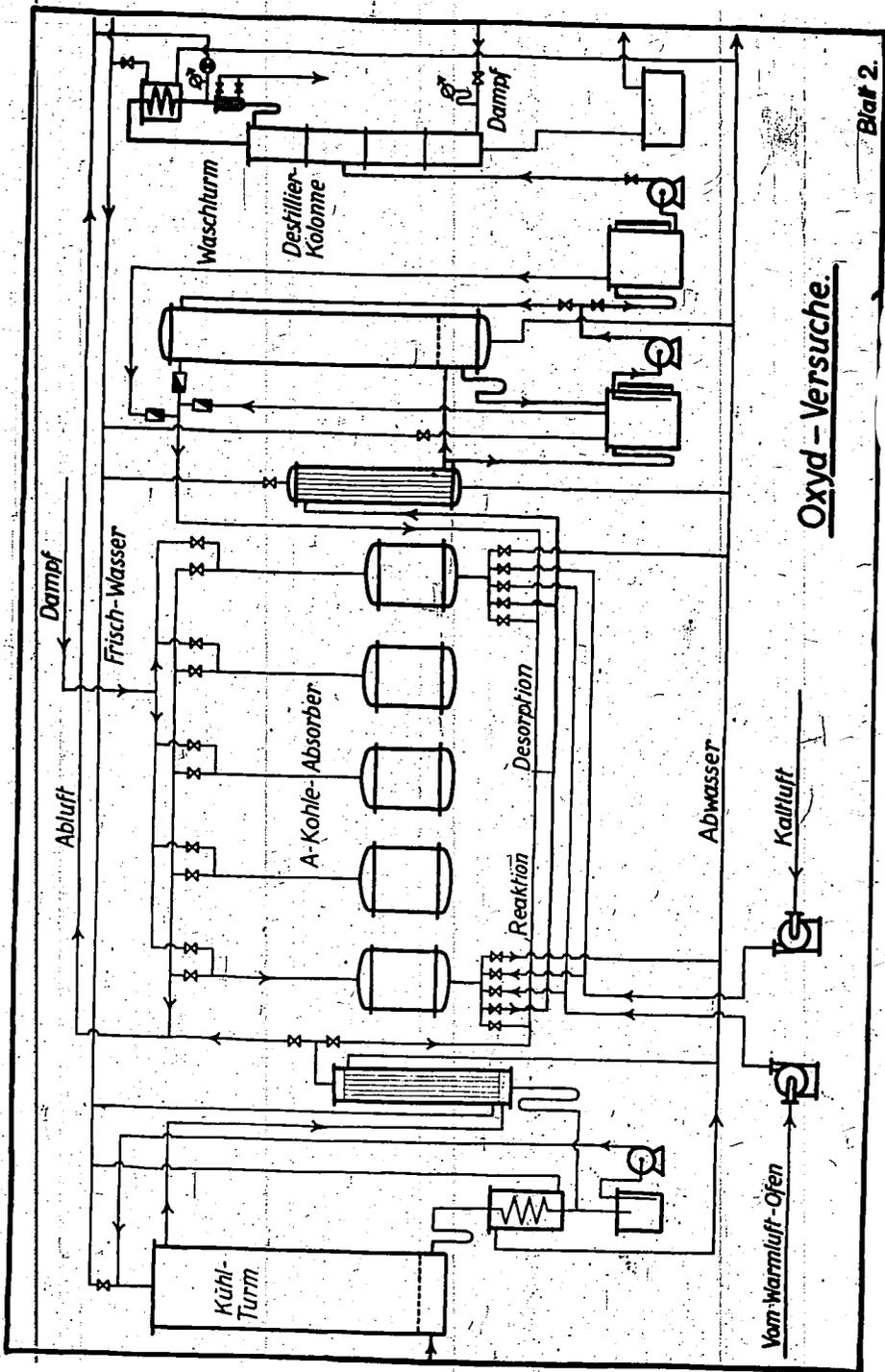
Zwar verleiht die Tatsache, das das neue Verfahren lediglich an eine Äthylenerzeugung gebunden ist, diesem gegenüber dem alten, das sowohl Äthylen als auch Chlor benötigt, günstige Aussichten.

E.K.-Abt.
Dr. Chr/De. 4.4.39

Von Wichtigkeit ist das neue Verfahren auch in wehrwirtschaftlicher Hinsicht. Es ist daher bei der heutigen Bedeutung des Äthylenoxyds erforderlich, dasselbe auszuarbeiten und die technischen und wirtschaftlichen Möglichkeiten zu prüfen, obgleich dies mit außerordentlich hohen Kosten verbunden und ein privatwirtschaftlicher Vorteil zunächst mit Sicherheit nicht zu erwarten ist. Vorläufig wird daher bei den geringeren Äthylenausbeuten des Direktverfahrens die alte Arbeitsweise mittels Chlor in der Äthylenoxydherzeugung dort ihre Bedeutung behalten, wo Chlor billig vorhanden ist und reines Äthylen, wie heute in Deutschland, verhältnismäßig teuer einsteht.

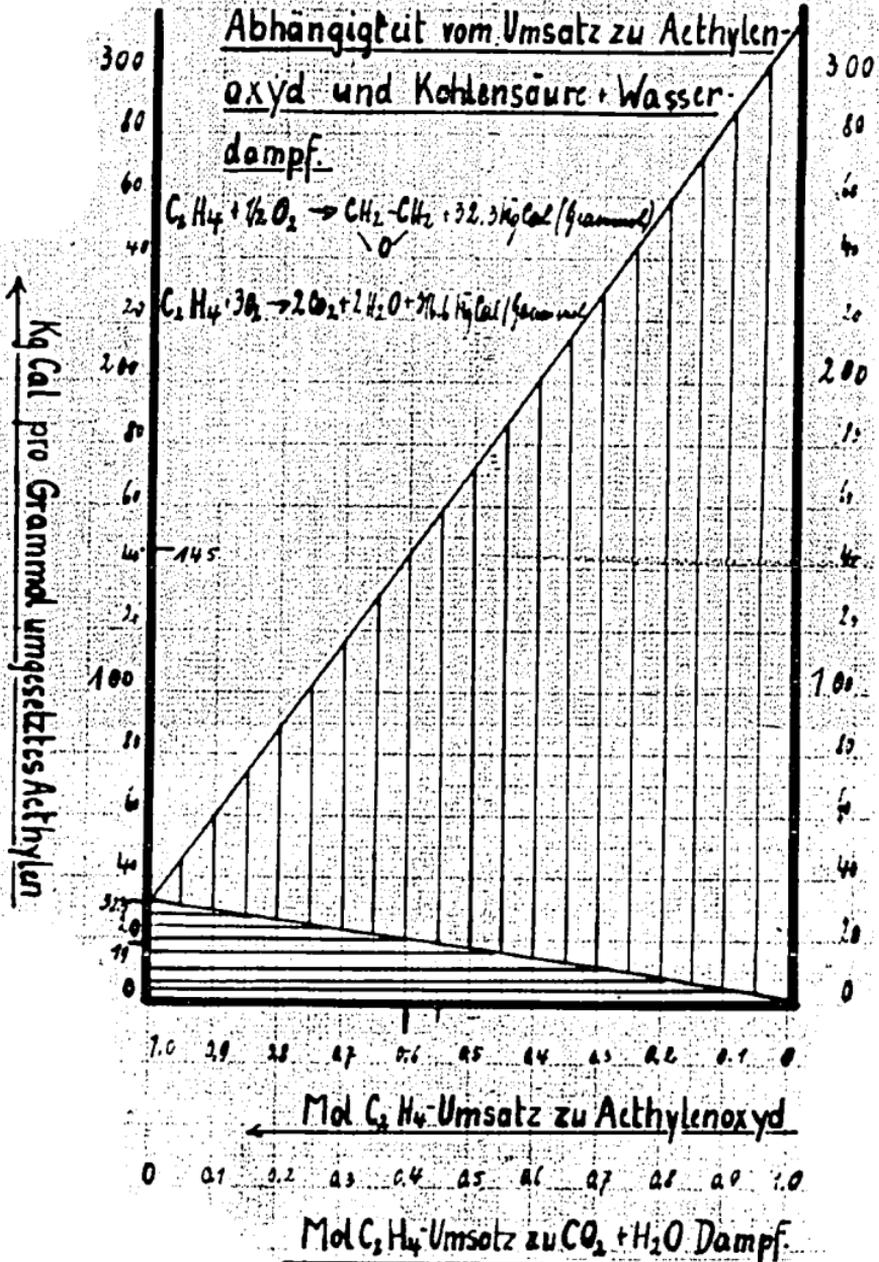
9/11/39

Durchschlag



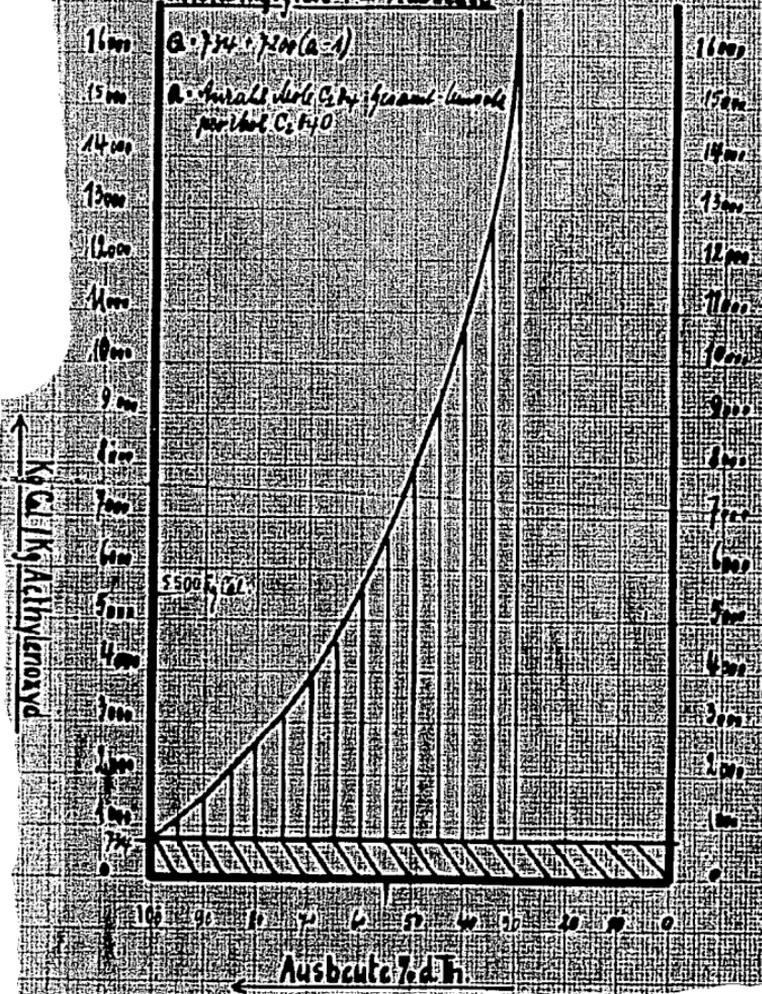
Tafel 1

Reaktionswärme pro Mol C_2H_4 in
Abhängigkeit vom Umsatz zu Äthylen-
oxyd und Kohlensäure + Wasser-
dampf.



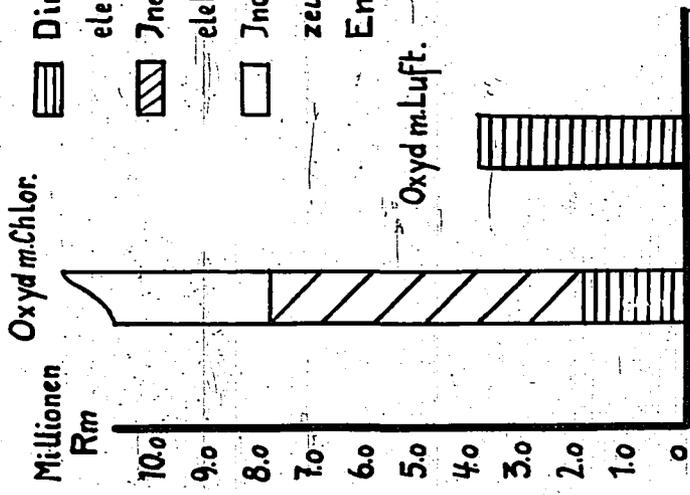
Tafel 2

Reaktionswärme pro Kg Acetylenoxyd in Abhängigkeit v.d. Ausbeute



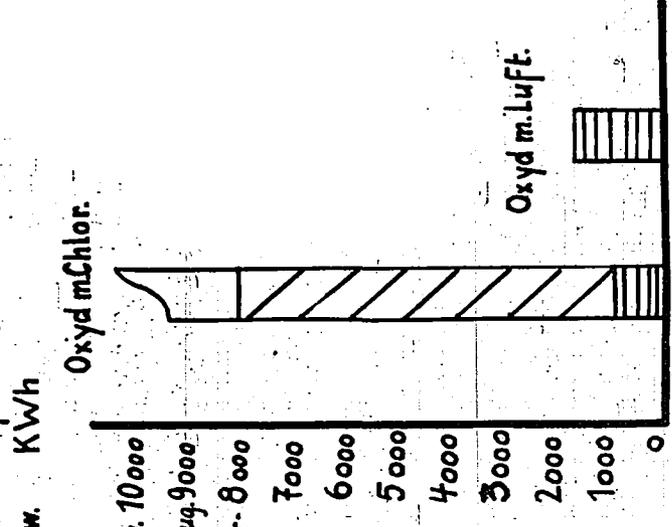
Tafel: 4 a

Direkte und indirekte Anlagekosten für
altes u. neues Verfahren für 600 Moto Oxyd



Tafel: 4 b

Direkte und indirekte Bedarfe an
elektr. Energie für altes u. neues Ver-
fahren pro Tonne (600 Moto)



CONTRAT DE CESSION DE LICENCE.

La "Société Française de Catalyse Généralisée", 26 rue Pierre Lhomme, Courbevoie (France), dénommée ci-après "S.F." par abréviation,

et

La "I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft", Francfort s/M. (Allemagne), dénommée ci-après par abréviation "I.G."

concluent par les présentes le contrat suivant:

S.F. possède un procédé pour la synthèse d'oxyde d'éthylène, respectivement de glycol, à partir du gaz d'éthylène par oxydation catalytique. Pour ce procédé S.F. est en possession de la demande de brevet Allemand S. 103 905 IVc/12 o ainsi que de la demande en Allemagne S. 127 818.

I.G. a fait opposition contre la demande de brevet Allemand S. 103 905 IVc/12 o. Ce litige sera réglé par les accords suivants.

I.

ACCORD SUR BREVETS.

I.G. retire son opposition contre la demande de brevet Allemand S. 103 905 IVc/12 o et fera tous ses efforts pour faire aboutir cette demande, ainsi que pour l'autre demande de brevet déposée en Allemagne, mentionnée ci-dessus. L'I.G. s'engage

également à n'entreprendre aucune action directe ou indirecte contre les brevets pour ce procédé d'oxydation catalytique de l'éthylène déposés en dehors de l'Allemagne, soit par S.F., soit par ses licenciés.

II.

OPTION.

S.F. cède à I.G., qui accepte, une option pour une cession de ses droits exclusifs à la demande de brevet Allemand S.105 905 IVc/12 o, ainsi qu'à toutes les autres demandes de brevet Allemand pour les procédés faisant l'objet du présent contrat, déposées par S.F. et existant à la signature du contrat.

Cette option aura une durée maximum de deux années. Il est cependant bien entendu, que dès la signature de l'option l'I.G. s'engage à mettre en chantier dans les délais les plus courts, une usine semi-industrielle de 500 kgs. par jour d'oxyde d'éthylène et que l'option prendra fin six mois après la mise en route de cette usine. Le délai ci-dessus indiqué, de deux années, est donc un maximum limite.

Dès la signature de l'option et pendant sa durée, S.F. fournira à I.G. tous les éléments nécessaires ou utiles pour la mise en application du procédé, compte tenu que les informations données par la Distillers CY. cessent à partir du 1er Septembre 1938. Les frais personnels de S.F. pour le service technique et les informations, y compris les frais de voyage, seront à la charge de I.G.

III.

PAYEMENT DE L'OPTION.

A la signature du présent contrat de cession d'option selon § II, une somme de Frs. 250.000.- payables à Paris, sera versée par I.G. à S.F.

En cas de non-lèvement de l'option par I.G. cette somme de F.F. 250.000.- restera définitivement acquise à S.F.

IV.

LEVÉE DE L'OPTION.

Dans le cas où I.G. décidera de lever l'option, I.G. obtiendra le droit d'industrialiser le procédé de S.F. jusqu'à une limite maxima de 2.000 Kgs. d'oxyde d'éthylène par jour, moyennant un versement supplémentaire de F.F. 350.000.-, que l'I.G. paiera à Paris à S.F.

V.

INDUSTRIALISATION POUR PLUS DE 2.000 KGS. PAR JOUR.

Dans le cas où I.G. désirera obtenir l'autorisation pour une industrialisation en quantité illimitée, elle versera à S.F. en dehors des F.F. 350.000.-, mentionnés dans le § IV, une somme supplémentaire de F.F. 350.000.- payables à Paris. Cette somme sera augmentée d'une somme supplémentaire de F.F. 250.000.- également payables à Paris au moment où le brevet Allemand sera délivré pour la demande de brevet Allemand S.103 905 IVc/12 o.

Le montant total de la somme versée par I.G. dans ce cas représentera donc F.F. 1.200.000.-. Il est bien entendu que cette restriction de F.F. 250.000.- relatifs à la délivrance du brevet Allemand S.103 905 IVc/12 b ne s'applique que dans le cas d'une industrialisation supérieure à 2.000 Kgs. par jour.

VI.

ASSISTANCE TECHNIQUE.

Dans le cas où I.G. lèvera l'option selon § II, S.F. continuera son assistance technique à I.G., comme pendant la durée de l'option et aux conditions qui y sont prévues. A cet effet I.G. est d'accord pour donner dès maintenant l'autorisation à S.F. de pouvoir visiter ses usines d'oxyde d'éthylène utilisant le procédé de S.F.

De plus S.F. s'engage à faire profiter gratuitement I.G. de tous les perfectionnements brevetés, que S.F. a acquis et pourrait acquérir par ses propres moyens ou de ses licenciés Anglais, Français, Suédois et Italiens. Ces perfectionnements pourront faire l'objet de demandes de brevet en Allemagne et qui seront déposés par I.G., à son nom et à ses frais et dont I.G. aura la jouissance exclusive gratuite dans son territoire.

D'autre part I.G. s'engage à faire bénéficier gratuitement S.F. et ses licenciés Anglais, Français, Suédois et Italiens de tous les perfectionnements de procédé de S.F., qu'elle possède à la date de la signature du contrat ou qu'elle pourrait trouver dans le futur.

Dans

Dans le cas où I.G. demandera des brevets pour ces perfectionnements dans d'autres pays que l'Allemagne, elle s'engage à donner des licences exclusives gratuites de ces brevets aux licenciés Anglais, Français, Suédois et Italiens de S.F. dans leurs territoires. Dans le cas où I.G. ne déposera pas elle-même ces demandes de brevets, S.F. ou ses licenciés Anglais, Français Suédois, et Italiens auront le droit de déposer eux-mêmes les demandes de brevet dans leur territoire et à leurs noms, et les parties sont d'accord pour se prévenir en temps voulu pour effectuer ces dépôts.

Dans le cas où l'I.G. ne lèverait pas l'option comme dit au § II, tous les brevets de perfectionnements déposés par I.G. dans cet intervalle et qui seraient devenus la propriété des licenciés de S.F. resteraient leur propriété dans leurs territoires respectifs.

VII.

DUREE DU CONTRAT DE CESSION.

S.F. fait à I.G. une cession exclusive et définitive de ses droits aux demandes de brevet Allemand et aux brevets Allemands qui peuvent en résulter et cela pour leur durée entière.

Le contrat commence à partir du 1er. Décembre 1938 et restera en vigueur jusqu'à l'expiration de celui des brevets délivrés aux demandes de brevet mentionnées en § I et § II, alinéa I, qui aura la plus longue durée. Les droits que les parties ou leurs licenciés auront acquis à ces brevets ou à ces demandes de brevet déposés pendant la durée du contrat, resteront en

vigueur

vigueur même après l'expiration du contrat pendant toute la durée de ces brevets et demandes de brevet.

VIII.

EXPORTATION.

Les produits fabriqués selon le procédé faisant l'objet de cette licence, ne peuvent être exportés dans les pays où S.F. a des licenciés et cela en vertu de la cession de droits exclusive. Néanmoins, S.F. s'engage à faire tous ses efforts pour mettre en contact ses différents licenciés, dans le but de leur donner la possibilité, le cas échéant, de faire entre-eux des accords amiables au sujet de leurs exportations et importations réciproques.

IX.

VALORISATION.

L'I.G. est d'accord pour que la valeur du franc Français entrant dans les sommes figurant au présent contrat, soit considérée en toutes circonstances, comme égale à celle qu'il a au moment de la signature du présent contrat.

X.

TRIBUNAL ARBITRAL.

Tous les litiges qui pourraient naître du présent contrat seront remis à la compétence exclusive d'un tribunal arbitral, dont la sentence sera définitive et qui jugera selon le règlement du tribunal arbitral de la Chambre Internationale de Commerce. Chaque parti désignera un juge, la Chambre Internationale de Commerce désignera le Président du Tribunal Arbitral, qui ne devra être de nationalité Allemande ou Française. La procédure

du tribunal arbitral sera exécutée selon le droit Allemand et
devra avoir lieu à Berlin.

Courbevoie, le 14 Décembre 1938

Société Française de Catalyse Généralisée

L'Administrateur
Directeur Général
gez. Françon

Paris, le 14 Décembre 1938

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
gez. Horstmann gez. Ambros