

VII. 24.

Aktennotiz

über Besprechung in Leuna am 25.4.40
betr.: Planung des Oxo-Verfahrens

Anwesend:	Dr. Roelen	Ruhrchemie Oberhausen-Holtien
	Dipl. Ing. v. Asboth	"
	Dir. Dr. v. Staden	Leuna
	Dr. Herold	"
	Dir. Dr. Strombeck	" zeitweise
	Dr. Smeykal	"
	Obering. Hasselblatt	"
	Dr. Elbel	"
	Dr. Asinger	"
	Dr. Markus	"
	Dr. Eckhardt	"
	Dr. Gemassner	"

Zur Diskussion stand die Planung der Ruhrchemie für die Errichtung einer Fettalkoholsyntheseanlage nach dem Oxo-Verfahren

1. Beschaffung der Ausgangsolefine für das Oxo-Verfahren

Es ist sehr schwer die erforderlichen Olefinmengen zu beschaffen und das Produkt aus anderen Verwendungszwecken entnommen werden (z. B. dem Dieselsektor). Die R. Ch. ist der Meinung, daß im Ruhrgebiet aus verschiedenen Fischer-Synthese-Anlagen genügend Mengen Primärolefine und Krackolefine zu bekommen wären, sodaß man damit eine 15 COO Jato-Anlage versorgen könnte.

Die Möglichkeit, Olefine durch Krackung von Paraffin herzustellen, erscheint wirtschaftlich nicht gegeben. Braunkohlenparaffin ist in der Planung bereits für die Paraffinoxydation eingesetzt. Für die Synthese würde es genügen, mit 50 Tigen Olefinen zu arbeiten und die später beschriebene Anlage ist auch für 50 Tiges Olefin gedacht. Die Möglichkeit, aus dem Koggen das für die Mepasinherstellung in Leuna vorgeehen ist, durch SO₂-Extraktion die Olefine zu gewinnen (Olefingehalt ca. 10 %) soll mit Prof. Terres besprochen werden.

Es ist noch nicht untersucht worden, ob Fischer-Primärolefine sich zu wasser-technisch geeigneten Fettalkoholsulfonaten weiter verarbeiten lassen. Nach theoretischen Überlegungen müßte die Doppelbindung in diesen Olefinen endständig sein und daher gute Waschmittel ergeben. Proben aus Krackolefinen der Ruhrchemie wurden über das Oxo-Verfahren in Alkohole umgewandelt, und die daraus hergestellten Fettalkoholsulfonate wasser-technisch von Hinkel untersucht und für gut befunden. Als unklarartig erweist es sich, daß alle greifbaren olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemische in dem für Wasserschwängung günstigen Molekulargewichtsbereich von C₉ - C₁₈ nur sehr wenig olefinhaltig sind.

enthalten, während die niedrigeren Fraktionen $C_{10} - C_{13}$ reich an Olefinen sind.

Projekt der 15.000 Tons-Anlage für das Oxo-Verfahren.

Nach dem Plan der R.Ch. soll die erste Großanlage für das Oxo-Verfahren als diskontinuierliche Anlage gebaut werden. Die Gründe hierfür sind folgende: Das Rohmaterial für eine technische Oxo-Anlage ist nur dann erhältlich, wenn dafür Fertigerzeugnisse abgeliefert werden. Die Anlage muß daher sofort vollproduktionsfähig sein und das kann nach dem heutigen Stand der Untersuchungen, für eine kontinuierlich arbeitende Anlage nicht bestimmt voraus sagen. Außerdem stellt sich die vorgeschlagene periodische Arbeitsweise kaum teurer als kontinuierliches Arbeiten. Die einzelnen Teile der Anlage sind so einfach, daß die Beschaffung und der Bau rasch möglich wäre. Nach dieser einleitenden Debatte verliest Hr. Rouhen eine Niederschrift über die geplante Arbeitsweise und gibt gemeinsam mit Dipl. Ing. v. Astoth nähere Erklärungen.

Man trennt das olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch durch fraktionsartige Destillation in enge Fraktionen, die in der Oxo-Anlage umgesetzt werden. Der Hochdruckteil der geplanten Anlage besteht einfach aus aufrechtstehenden Hochdruckrohren von 6 m Länge und ca. 135 - 200 mm Durchmesser. Die Hochdruckrohre sind von Druckwassermanteln umgeben. Der erste Ofen dient zur Anlagerung von CO und H_2 an die Doppelbindung (Aldehydbildung) und in anschließenden Ofen erfolgt die Reduktion des gebildeten Aldehyds zum Alkohol.

Vorbereitung

Reduzierter Ethylen-Contact wird mit dem zu untersuchenden Olefin vermischt und mittels eines Reagenzglas oder einer Druckpumpe in die erste Hochdruckrohr verbracht. Die in der Rohr verbleibende Gasmenge durch die Vorwärmung verflüchtigt werden. Nach Austritt aus dem ersten langen Rohr des Hochdruckrohres die Temperatur sehr rasch auf das eingestetzte Produkt. Das Rohr wird bis zur halben Höhe mit Olefin-Contactaufschlämme gefüllt und durch eine an unteren Ende des Rohres angebrachte Düse das Gasgemisch Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Verhältnis 1:1 eingeströmt. Die Anlage ist für einen Betriebsdruck von 80 - 200 Atm. gedacht. Das Gas wird in einem Überschuss durchgeleiteten. Damit gute Mischung erzielt wird. Ein Versuch den Rührer Effekt in einer gleich dimensionierten Glasapparatur zu überprüfen, ergab ausgezeichnete Durchmischung. Das Gas kann entweder verflüchtigt werden oder einfach in eine abgeschlossene Fischer-Synthesen Anlage geleitet werden. Die Temperatur im Aldehyden Ofen wird auf 110 - 130°C gehalten. Bei dieser Temperatur verläuft die Reaktion so rasch, daß nach 15 bis längstens 30 Minuten die Umsetzung vollständig beendet ist. Für 1 kg eingestetztes olefinhaltiges Produkt werden 100 ccn Contact eingesetzt was einer Kobaltmenge von 10 g entspricht. Der Contact wird hinsichtlich nur grob gemahlen und mit 1% nichtholender Abtrennung durch Filtration nicht erschwert wird.

Im die Umsetzung im Aldehyden Ofen beendet so wird das Produkt mit Contact in den nachfolgenden Hydrolysen Ofen geleitet. Bei dieser Hydrolyse wird bei 170°C gearbeitet und bei 170 - 175°C

15.000 Tons Anlage in der Stunde

der entstandene Aldehyd zum Alkohol reduziert und gleichzeitig der Kontakt regeneriert. Die Hydrierung verläuft langsamer als die Oxo-Reaktion und erfordert die Zeit von 1 h, so daß 2 Hydrierungsöfen für jeden Oxo-Ofen vorgesehen werden müssen. Nach erfolgter Hydrierung in der 2. Stufe wird der Ofen auf ca. 20 atü entspannt und dann das Produkt durch eine Porzellanfilterkerze vom Kontakt getrennt. In der Aldehydstufe bilden sich immer erhebliche Mengen Kobaltcarbonyl, daß in der zweiten Stufe wieder zum Metall reduziert wird. Eisencarbonyl wird unter den Bedingungen der Reduktionsstufe nicht zerstört und muß daher nachträglich noch eine Reinigung vorgenommen werden.

Unter den angeführten Arbeitsbedingungen erhält man nur 5 % höher siedende Anteile, was einen bedeutenden Fortschritt darstellt. Auf die Reinheit des Gases ist anscheinend besonderer Wert zu legen. Die R.Ch. konnte bei öftmaliger nacheinanderfolgender Benutzung desselben Kontaktes kein Abklingen der Aktivität feststellen können und es scheint daher möglich zu sein, den Kontakt beliebig oft einsetzen zu können, wenn die Gase rein genug sind.

Als Endprodukte der Gesamtreaktion entstehen aus den Ausgangs-olefinen um 1 C reichere Alkohole. Die Erhöhung des Siedepunktes beträgt (Olefin gegen Alkohol) ungefähr 60°.

Da reine Olefine nicht erhältlich sind, so sieht der Plan der Ruhrchemie vor, das olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch vor Durchführung der Oxo-Reaktion in enge Fraktionen zu zerlegen. Bei den Molekülgrößen bis C₁₄ genügen Fraktionen von ca. 30° Siedebereich, während bei den höhermolekularen Anteilen engere Fraktionen gemacht werden müssen. Vorgesehen ist eine diskontinuierliche Blasendestillation, die das Ausgangsprodukt in 6 Fraktionen zerlegt. Für jede Fraktion ist eine getrennte Hochdruckanlage zur Durchführung der Reaktion vorgesehen und anschließend für jede Fraktion, also insgesamt 6 kleine Destillationsanlagen, die das Neutralöl vom Alkohol trennen. Es ist nicht vorgesehen, daß der Alkohol destilliert wird. Da der Alkohol jedoch gelblich gefärbt ist, so soll durch Auswaschen mit Säure und Nachbehandlung mit Tonsil der Alkohol geschönt werden.

Über die Möglichkeit die entstandenen Alkohole durch Extraktion zu gewinnen, wodurch die ganze Destillationsarbeit wegfallen könnte, soll Prof. Terres befragt werden.

Die Umsetzung der Olefine nach dem Oxo-Verfahren ist fast vollständig 95 - 98 %. Destilliert man die Alkohole, so sind diese nach Acetylzahlbestimmung, zu 95 - 98 % reine Alkohole.

Kontakt

Die Beschaffung der nötigen Menge Kobalt für eine 15 000 Jato-Analge ist für die Ruhrchemie eine Leichtigkeit. Es sind nur geringe Mengen Kontakt nötig (ca. 250 Liter Kontakt für die Aldehydstufe, 500 Liter Kontakt für die Alkoholstufe). Es besteht kein Anreiz auf Eisenkontakt überzugehen, da Eisencarbonyl in der Alkoholstufe nicht reduziert wird. Versuche zu einem nicht carbonylbildenden Kontakt zu kommen, gehen weiter.

Bisher ist der Fischer-Synthese-Kontakt der Ruhrchemie immer noch der beste Katalysator für die Reaktion.

Erstellungskosten der Anlage

Durch die Einfachheit der Oxo-Reaktion ist die für die Durchführung des Hochdruckprozesses erforderliche Apparatur sehr einfach und billig. Den Hauptteil der Kosten für eine neu zu errichtende Anlage fällt auf die Erschließung des Geländes und die Errichtung der Lagertanks und Destillationen. Für die gesamte Anlage wurde eine Summe von ca. 10 Millionen genannt, während der Hochdruckteil nur ca. 1/2 Million kostet. Für die Anlage sind 2 große Lagertanks zu je 5 000 m³ vorgesehen und Zwischentanks für jede Fraktion von 300 m³.

Die Betriebskosten würden sich nach sehr vorsichtiger Berechnung wie folgt verteilen je kg Produkt:

Energie	0,04
Löhne, Gehälter	0,03
Laboratorium	0,01
Material	0,01
Gas	0,03
Amortisation	0,06

Die Ruhrchemie rechnet mit einem Einsatzpreis des Olefins von 43 Pfg., sodaß die Herstellungskosten für den Alkohol 60 - 65 Pfg. betragen würde.

Als Bedienungsmannschaft für die Anlage sind einschließlich Schlosser, ungefähr 50 Mann/Schicht erforderlich.

Da der Hochdruckteil der Anlage so klein ist, würde es kostenmäßig wenig Unterschied bedeuten, ob eine 5 000 Jato oder eine 15 000 Jato-Anlage erstellt wird. Durch die Einfachheit der Hochdruckapparatur ist es kostenmäßig völlig gleichgültig, ob kontinuierlich oder diskontinuierlich gearbeitet wird, obwohl auch die R.Ch. den Standpunkt von Leuna teilt, daß eine noch größere Anlage schon zweckmäßig kontinuierlich arbeiten wird. Der Synthesegasbedarf für die Anlage ist so gering, daß es preislich kaum ein Rolle spielen würde, die Gase ganz hoch zu reinigen oder einfach Elektrolytwasserstoff zu nehmen.

Auf die Frage von Dr. Herold, ob es der R.Ch. nicht auch gelingt die Aldehydstufe festzuhalten, bzw. zur Säure zu gelangen, erwidert Dr. Roelen:

Es ist der R.Ch. nun auch gelungen selbst niedere Aldehyde in den besprochenen "Steigrohröfen" in guter Ausbeute herzustellen. Die Arbeitsweise unterscheidet sich nur dadurch, daß in den oberen Teil des Reaktionsrohres ein Rückfluskkühler eingebaut wird. Das mit entstandene Carbonyl wird durch Wäsche mit verdünnter Säure bei 40 - 50° entfernt. Nach längeren Versuchen konnte die R.Ch. finden, daß die Herstellung von Fettsäuren über das Oxo-Verfahren leicht geht. Nähere Erläuterungen wurden von Dr. Roelen zu dieser Frage nicht gegeben mit dem Hinweis, sich an Prof. Martin zu wenden.

Verteiler siehe Rückseite

Versuchslaboratorium
Me 219

Dir. Dr. v. Staden
Dr. Herold
Dir. Dr. Strombeck
Dr. Smeykal
Obering. Hassalblatt
Dr. Elbel
Dr. Asinger
Dr. Markus
Dr. Eckhardt
Dr. Gemassmer
AWP
Dr. Giesen