

A k t e n n o t i z

über die Besprechung betr. Oxo-Synthese am 7. und 8.1.1943
in Oberhausen-Holtten.

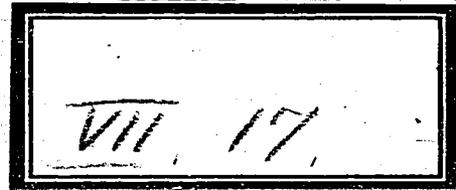
Anwesend die Herren:

Dir. Dr. Reppe I.G.Ludw.(S.I.)
Dr. Schuster " "
Dr. Büche " "
Dr. Eilbracht " "
Dr. Wentzel " Leuna
Dr. Gemassmer " "
Dr. Maudtner " "
zeitw. Dir. von Asboth Ruhrchemie
" Dr. Roelen "
" Dr. Landgraf Oxo "
" Dipl.-Ing. Temme "

Verfasser:

Dr. Landgraf

Durchdr. an Anwesende.



Betr.: Oxo-Synthese, Technikerbesprechung.

Am 7.1. wurde eine ausführliche Besichtigung der im Bau befindlichen Oxo-Anlage vorgenommen, desgleichen sind an diesem Tage von den Herren 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.

Das vom T.B. Ruhrchemie angefertigte Schema der kontinuierlichen Arbeitsweise Leuna wurde nochmals eingehend durchgesprochen und folgende Einzelheiten besonders erörtert:

Der Frischgaszusatz (Wassergas und Wasserstoff) soll jeweils den Umlaufpumpen nachgeschaltet sein. Dies hat auch Geltung für die diskontinuierliche Arbeitsweise. Die Produktabnahme aus den Reaktionsstufen Ia und IIa geschieht zweckmäßig durch ein Tauchrohr, wodurch am oberen Ende der betreffenden Reaktionsrohre ein Gaspolster gebildet 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 noch nähere Mitteilung über diese Verteilung machen.

Vorteilhaft wird die Waschung unter Druck vorgenommen, wobei der in Frage kommende Druckwäscher über dem Syntheserohr Ib als Rücklaufkühler

anzuordnen ist. Das Öl hat dabei Gelegenheit, in das Syntheserohr zurückzufließen. Werden niedere Olefine der Oxo-Synthese unterworfen, so geht die Auswaschung des Karbonyls im Rücklaufkühler und in Gaskreislauf ohne weiteres vor sich. Bei höheren Olefinen ist es notwendig, eine Oleinspritzung von Vor- oder Rohrprodukt in den Gaslaufkühler bzw. in den Rückflußkühler vorzunehmen, damit die Auswaschung des Kobalt-Karbonyls unter Kühlwirkung vor sich gehen kann. Als Einspritzvorrichtung reichen Bosch-Pumpen aus. Das Kobalt-Karbonyl muß aus dem Gaskreislauf restlos entfernt werden, da sonst eine Ablagerung insbesondere in den Gaserhitzern 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 Glockenbödenkolonne 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 Karbonyl eine Isomerisierung der Olefine herbeiführt, muß evtl. Rohalkohol statt Rohöl als Waschflüssigkeit Verwendung finden. Das karbonylhaltige Washöl wird zweckmäßig der Hydrierung zugeleitet.

Die Durchsatzmenge für die kontinuierliche Fahrweise wird bei Verwendung unserer großen Syntheserohre mit 400 mm l.W. mit rd 7000 l je 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 Einzelrohre (a und b) unterteilt wird.

Über die im Hydriergaskreislauf einzuschaltende Methanisierung wird RCH noch genauere Angaben machen. Die Hydrierung selbst wird, wie schon früher erörtert, durch CO stark beeinträchtigt. Diese Empfindlichkeit der Hydrierung steigt mit dem Kontaktalter.

Während es für Oxo-Stufe nach Aussage der Herren aus Leuna bedeutungslos ist, ob im Gleichstrom oder anders gearbeitet wird, muß bei der Hydrierung in Stufe II b die Gaszuführung unten, die Produkteinzuführung oben (Gegenstrom) und die Ausführung des Produktes aus Stufe II a oben vorgenommen werden. (Gleichstrom)

Ganz allgemein müssen zwischen Oxidierung und Hydrierung die Toträume einschließlich Behälter und Leitungen möglichst klein gehalten werden, damit durch Aufenthalt größerer Produktmengen dort keine unkontrollierbare Nebenreaktion eintritt. Daher soll zwischen

Entspannungsgefäß und Einspritzpumpe für Hydrierung kein Zwischenbehälter für Produkt vorhanden sein.

Die Maßnahmen für die Entfernung des Kobalt-Karbonyls aus dem Umlaufgas und dem Restgas der Oxidierung sowie des Kohlenoxyds bei der Hydrierung sind auch bei der diskontinuierlichen Fahrweise vorzusehen.

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

2.) Ludwigshafener Verfahren.

Dr. R e p p e gab an Hand eines Schemas, das als Anlage beige-fügt ist, eine eingehende Darstellung der Anwendung der in Ludwigshafen, wie geschildert, allgemein üblichen Fahrweise der verschiedensten Synthesen. Nach den Ausführungen von Dr. Reppe wäre es unter Übertragung dieser Erfahrungen ohne weiteres möglich, auch die Oxidierung und Hydrierung mit zum Teil flüssigem, zum Teil fest angeordnetem Kontakt und einem vielfachen Gasumlauf der Reaktionswärme vorzunehmen. Die Versuchsanlage in Ludwigshafen 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 im Roholefin gelöst. Diese Lösung wird über einen festen Kobalt-Kontakt, der auf Bimsstein als Trägersubstanz niedergeschlagen ist, geleitet.

Der flüssige Kontakt wird so hergestellt, daß man Vorlauftettsäuren als Kontaktlösungsmittel mit Kobaltacetat vermischt und in einem Vakuumrührkessel mit fettsaurem Kobalt umsetzt. Die frei werdende Essigsäure wird durch einen Kühler ausgeschieden. In Mischbehältern von je 25 m³ Rauminhalt wird das Roholefin mit der Kobaltlösung versetzt, so daß eine Konzentration von 0,02 - 0,05% Kobalt entsteht. Dieses Gemisch wird durch eine Proßpumpe über einen Vorwärmer dem Ofenpaar I und II von oben zugeführt und rieselt über den fest angeordneten Kobalt-Kontakt, der auf Bimsstein als Trägersubstanz niedergeschlagen ist. Im Gleichstrom hierzu tritt von oben in das Reaktionsrohr Wassergas mit hoher Geschwindigkeit ein und geht mit dem Produkt nach unten. In nachgeschalteten Hochdruckabscheidern erfolgt die Trennung des Gases von der Reaktionsflüssigkeit, die der Entkobaltung zuläuft. Der Gasstrom

wird über einen Wärmeaustauscher und einen Spitzenvorwärmer mit der Reaktionstemperatur von rd. 130 - 135° in das Reaktionsgefäß wieder eingeführt. Im Gasabscheider abgetrennte Ölanteile gehen, da sie mit gelöstem Kobalt-Karbonyl angereichert sind, direkt in die Mischbehälter zurück. Durch den hohen Gaskreislauf gelingt es, die Reaktionswärme restlos abzuführen. Um eine gleichmäßige Arbeitstemperatur über die gesamte Reaktionsrohrhöhe zu erhalten, wird das Gas an mehreren Stellen des Ofens zusätzlich seitlich eingeführt (in dem Schema nicht angegeben). Zur Reduktion des Kontaktes in den Reaktionsrohren ist ein Niederdruckvorwärmer vorgesehen, der für Temperaturen bis 400° gebaut ist. Die Ausführung dieses Niederdruckwärmers kann transportabel gestaltet sein, so daß er an anderer Stelle ohne weiteres Verwendung finden kann. Sind die Hochdruckspitzenvorwärmer aus vergütetem Stahl gefertigt, so kann auf einen besonderen Niederdruckwärmer verzichtet werden. Das Rohprodukt wird über einen weiteren Vorwärmer dem Entkobaltingrohr zugeführt, das mit Bimssteinstücken beschickt ist. In die Entkobaltung wird im Gleichstrom Wasserstoff eingeführt. Hierbei schlägt sich das reduzierte Kobalt auf dem Bimsstein nieder. Das Produkt ist nunmehr kobaltfrei und kann über ein Vorratsgefäß der Hydrierung zugeführt werden. Die Erneuerung des fest angeordneten Kontaktes in Stufe Oxo I und Oxo II wird erst nach mehrmonatigem Betrieb vorgenommen und zwar so, daß das Rohr geöffnet wird und neuer Kontakt eingebracht werden muß.

Im Entkobaltingrohr lassen sich bei den angegebenen Dimensionen Mengen von ungefähr 1000 kg Kobalt im Laufe einiger Monate stapeln. Die Regenerierung erfolgt hier unter Zulauf von Spülöl bei erhöhter Temperatur durch CO. Das gebildete Kobalt-Karbonyl wird mit dem Lösungsmittel für Kobaltregenerierung unten ausgetragen und über einen nachgeschalteten Hochdruckgasabscheider einem Vorratsgefäß zugeführt.

Dieses Kobaltregenerat dient für die weiteren Rohproduktmengen als Kontaktflüssigkeit, so daß auf eine erneute Herstellung von Kobalt aus Kobaltdiäctat verzichtet werden kann.

In Ludwigshafen sind Olefine im Siedebereich des Benzins (100-115°) zur die vorstehend beschriebene Weise bearbeitet 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 Olefin-

gehalten und damit die Reaktionswärme geringer. Der Gaskreislauf ist jedoch so hoch, daß auch ohne zusätzliche Verdampfung des Reaktionsgutes die Abfuhr der Reaktionswärme vollständig ist. Nur wird auch hier 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 daß als Kontakt ein kupferhaltiger Spezialhydrierkontakt zur Verwendung kommt.

Unter Zugrundelegung der Erfahrungen mit Benzinolefinen wird eine Jahresleistung für die auf den Übersichtszeichnungen angeführten Dimensionen von 8000 Tajo angegeben. Hierfür wurden 5 Hochdruckrohre mit je 400 mm ϕ 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 könnte allerdings nicht sofort erwartet werden. Auch sind noch größere Mengen zusätzlicher Meßinstrumente, z.B. Gaswagen notwendig. Als besonderen Vorteil schildert Dr. Roppe den Wegfall der Filtration sowie der konstruktiven Schwierigkeiten beim Einbau der Kühleinrichtungen in den Rohren. 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 Fettalkoholen ist mit einem Kobaltverlust von 100 - 150 kg zu rechnen. Da sich in der Entkobaltung ca. 1 to Kobalt stapeln läßt, liegt die Kobaltinvestition in ungefähr dieser Höhe.

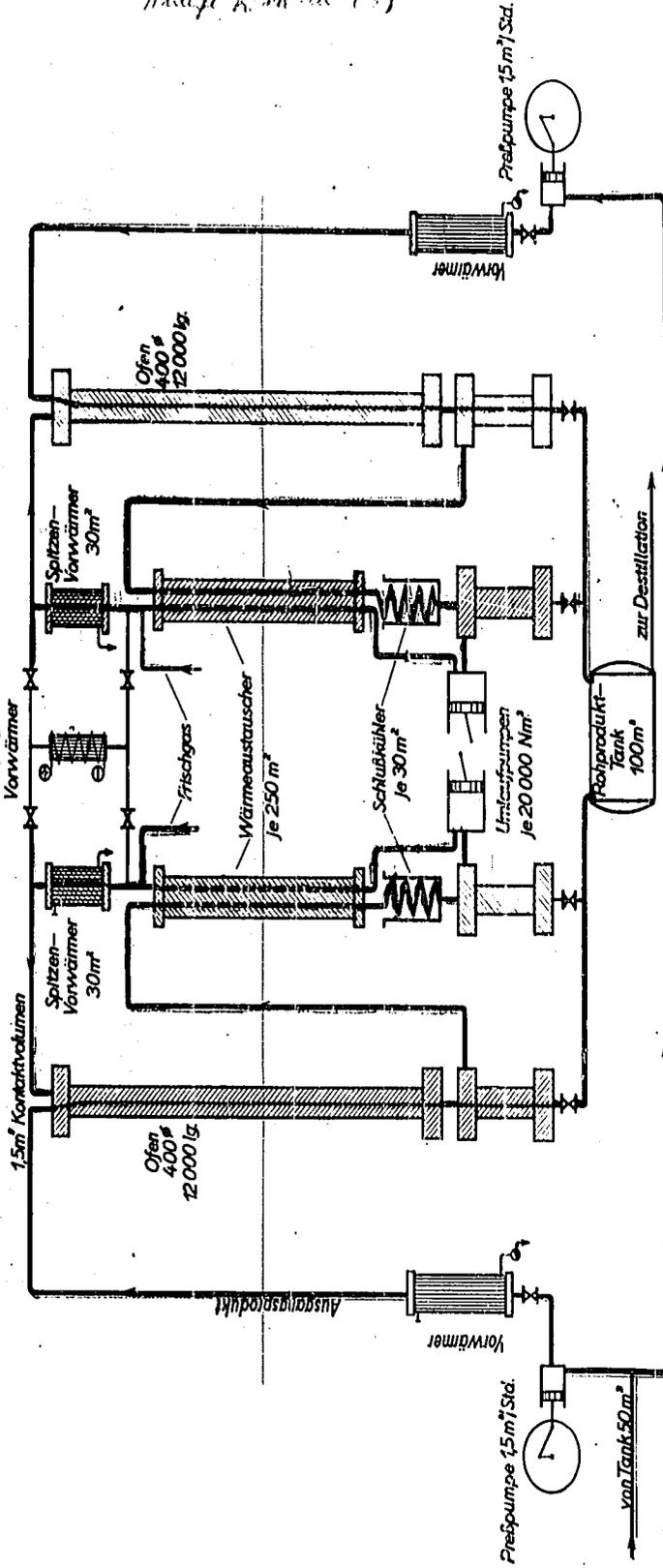
Heintz

≡ Oxo—Verfahren nach der kontinuierlichen Arbeitsweise Lu. ≡

Anlage Nr. 16. 16. 438

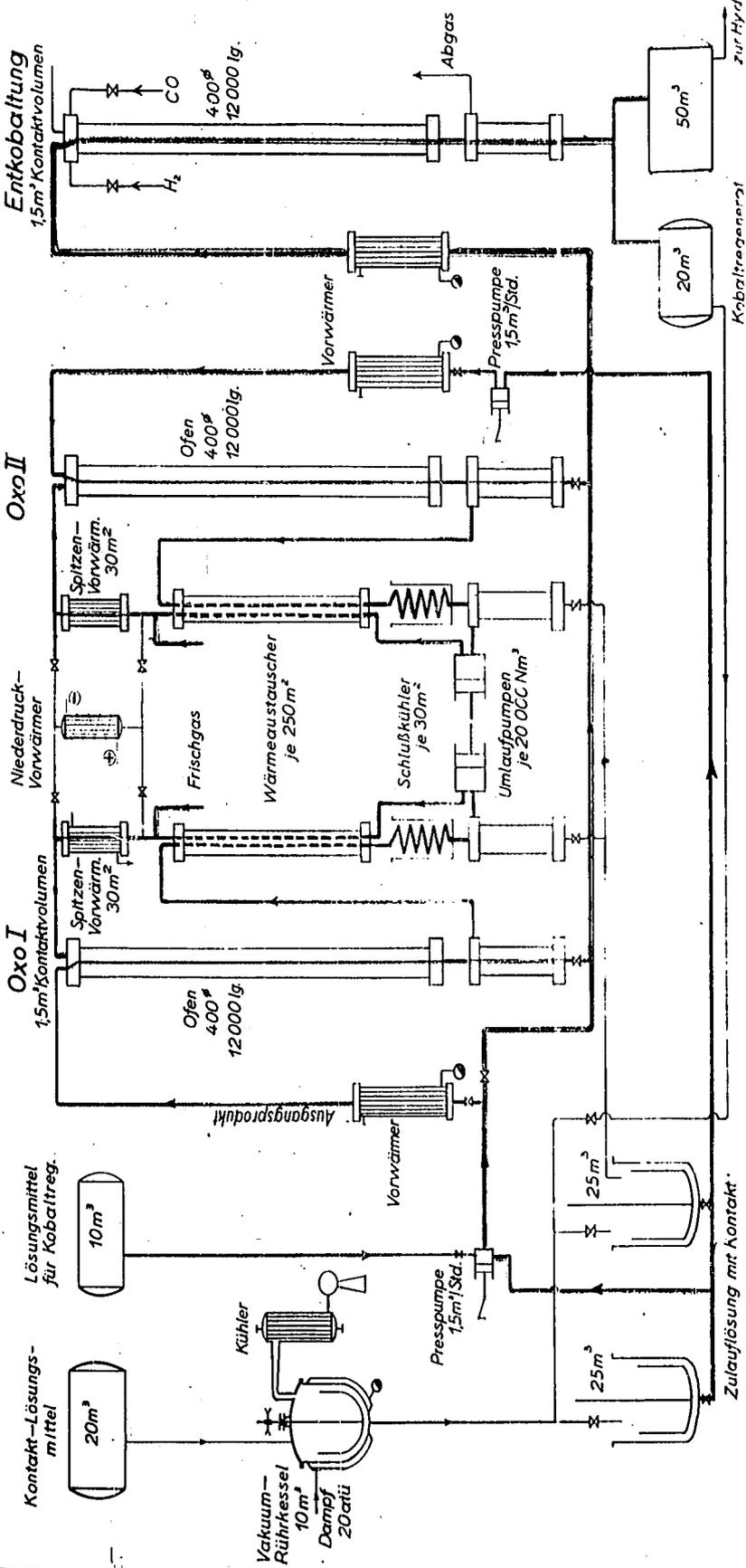
Hydrierung I.

Hydrierung II.



Oxo-Verfahren nach der kontinuierlichen Arbeitsweise Lu.≡

Anlage m. St. Nr. 439



Entkobaftung
1,5m³ Kontaktvolumen

Oxo II

Oxo I

Lösungsmittel
für Kobaltreg.

Kontakt-Lösungs-
mittel

CO
400°
12000lg.

Ofen
400°
12000lg.

Spitzen-
Vorwärmer.
30m²

Spitzen-
Vorwärmer.
30m²

Ofen
400°
12000lg.

10m³

20m³

Vakuum-
Rührkessel
10m³
Dampf
20atü

H₂

Abgas

Frischgas

Ausgangsprodukt

Vorwärmer

Kühler

Presspumpe
1,5m³/std.

50m³

20m³

Wärmeaustauscher
je 250m²

Schlußkühler
je 30m²

Umlaufpumpen
je 20000 Nm³

Presspumpe
1,5m³/std.

25m³

zur Hydrierung

Kobaltregenerat

Vorwärmer

Presspumpe
1,5m³/std.

25m³

Zulauflösung mit Kontakt

25m³