

VII. 13.

Herrn Dr. Dr. Bielefeld  
Dir. Dr. von Staden  
Dir. Dr. Herold

AWP.  
Oxo-Gesellschaft, Oberhausen-Holten

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Stickstoff-Abt. S. Juni 1945 Ul.  
S.-B./Ed/Gem.

Oxo-Synthese

Bei dem Besuch unserer Sachbearbeiter Dr. Mibel und Dr. Gemämer am 19. und 20.4.45 in Holten wurden verschiedene, die Durchführung der Oxo-Synthese betreffende Fragen besprochen. Unsere Herren behielten sich vor, eine eingehende Stellungnahme besonders zur kontinuierlichen Durchführung der Oxo-Reaktion als Katscheverfahren schriftlich vorzunehmen. Diese Stellungnahme ist nunmehr fertiggestellt und wir lassen Ihnen dieselbe als Anlage zu diesem Schreiben zugehen.

Falls Ihnen in diesen Darlegungen nicht alles verständlich sein sollte, oder sonst noch weitere Fragen für Sie im Zusammenhang mit der Konstruktion und Montage von Interesse sind, bitten wir Sie, entsprechende Rückfragen zu stellen.

Wir würden es begrüßen, wenn Sie den Herren der Oxo-Gesellschaft, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Gemme, Gelegenheit bieten würden, sich mit unseren Sachbearbeitern hier in Leuna zu treffen und an Hand unserer Versuchsanlage weitere spezielle Fragen zu besprechen, um dadurch die weitere Entwicklung des Oxo-Prozesses zu fördern.

Heil Hitler!

- Anlagen:
- 3 Schemata
  - 4 Gasbilanzen (Fliegschemata)
  - 1 Stellungnahme

*Z. Götter*

Abt.
Co.
Hy.
Kf.
KP.
Pa.
Wa.
Pat.
Ing.

*Dr. Mibel*  
*Dr. Gemämer*

## Kontinuierliche Oxidierung mit aufgeschlammtem Kontakt

Im folgenden wollen wir jene Schaltung für kontinuierliche Oxidierung darlegen und näher erörtern, die nach unseren Erfahrungen und nach unserer Überzeugung für die Anlage in Holten am besten geeignet erscheint. Wir verweisen im Zusammenhang damit nochmals auf unser Schreiben vom 10.2.43, 2. Seite, Punkt 3.

### Oxo-Öfen.

Die Maische geht in beiden Oxidierungsöfen im Gleichstrom mit dem Gas von unten nach oben. Der erste Ofen ist mit mehreren Kühlrohren versehen, um die Hauptreaktion, die darin abläuft, genau in der Hand zu behalten. Die auftretende Wärmemenge beträgt bei einer stündlichen Einspritzung von 7000 Liter  $C_{11}/C_{12}$ -Frimärolefin mit 40% Olefingehalt ca. 60 000 kg cal im ersten Ofen und ca. 30 000 kg cal/Stunde im zweiten Ofen der Crostufe. Diese Zahlen stellen Höchstwerte dar, die auf Grund der Leistung der Einspritzpumpe erreichbar sind.

Um ein ruhigeres Fahren zu gewährleisten, wird in jedem Ofen ein Gaspolster von 0,5 - 1 m Höhe gelassen. Gas und Produkt treten durch eine gemeinsame Leitung aus dem ersten Oxo-Ofen in den zweiten über. Der zweite Ofen enthält weniger Kühleinheiten, da er heißer gefahren wird und eine höhere Reaktionstemperatur in dieser Stufe keinen nachteiligen Einfluß auf die Qualität der erhaltenen Produkte hat. Zur Erreichung eines vollständigen Umsatzes betrachten wir es als wesentlich, daß eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Verweilzeit auf alle flüssigen Reaktionsteilnehmer durch Einbau von Blenden bewirkt wird.

Die Blenden sollen abgeschrägt sein wie 2 Kegelmäntel. Der Durchmesser des kleineren Kegels soll etwas größer sein als die Öffnung im größeren Kegel. Der größere auf der Spitze stehende Kegelmantel wird durch ein Randblech so begrenzt, daß die Gasblasen nicht längs der Ofenwand aufsteigen können. (Siehe auch beiliegende Schemazeichnung.)

Die Abstände der einzelnen Glockenblenden sind so zu wählen, daß sie in Richtung des Fortschreitens der Reaktion kleiner werden, d.h. also in unserem Fall von unten nach oben. Über die erforderliche Zahl dieser Unterteilungseinbauten können wir Ihnen keine ganz verbindlichen Angaben machen. Wir nehmen an, daß eine Unterteilung in 5 Reaktionszonen, also der Einbau von 4 Blenden, ausreichend sein wird, wobei wir die Abstände von 3,5 m, 2 m, 2 m, 2 m, von unten gemessen, vorschlagen.

Im zweiten Oxidierungsöfen befindet sich ebenfalls ein Gaspolster von 0,5 - 1 m Höhe.

### Gasbehandlung.

Maische und Gas treten über einen gemeinsamen Kühler in eine Hochdruckscheideflasche aus. Die Hochdruckscheideflasche ist mit einer genau arbeitenden Standmischung zu versehen und der Stand stets genau zu halten.

Das Kreislauf- bzw. Entspannungsgas ist infolge der gemeinsam mit der Maische erfolgten Abkühlung weitgehend frei von Kobaltcarbonyl. Durch die gemeinsame Abkühlung von Maische und Gas wird auch die Bildung von Carbonylnebel, wie sie bei der getrennten Abkühlung des Gases zu befürchten ist, nicht eintreten. Zur vollständigen Befreiung von Kobaltcarbonyl wird das Kreislauf- bzw. Entspannungsgas durch eine Hochdruck-Glockenwaschkolonne geleitet, wo es im Gegenstrom gewaschen wird. Als Waschflüssigkeit wird man am besten Rohalkohole verwenden, die der

gleichen Fraktion entsprechen, die gerade gefahren wird. Die Menge der Waschflüssigkeit braucht in einer Glockenwaschkolonne nur wenige Liter zu betragen.

Für unsere Versuchsanlage haben wir eine Glockenwaschkolonne mit 20 Glockenböden vorgesehen. Wir haben dazu einfach eine Glockenkolonne aus dünnem Eisenblech in ein H.D.-Rohr eingezogen.

#### Gasentspannung.

Anlässlich des Besuches unserer Sachbearbeiter teilten Sie mit, daß die voraussichtliche Gaszusammensetzung für die Cxo-Synthese nachstehende sei:

39 % CO; 49 % H<sub>2</sub>; 5 % CO<sub>2</sub>; 7 % N<sub>2</sub>.

Wir haben mit diesen Zahlen einige Berechnungen durchgeführt, jeweils für 1 t/h Maischedurchsatz und 5 Fülle aus den Berechnungen herausgezogen und auf beiliegenden Schematas aufgezeichnet. Es zeigt sich, daß der hohe Inertgehalt von 7 % N<sub>2</sub> im Frischgas eine nicht unbedeutliche Gasentspannung erforderlich macht, wenn der N<sub>2</sub>-Spiegel nicht zu hoch steigen soll. Nach unseren Erfahrungen ist es erforderlich, bei mehrfach gebrauchtem Kontakt den Partialdruck von CO + H<sub>2</sub> nicht unter 130 - 150 Atm. zu halten, wenn ein vollständiger Umsatz erreicht werden soll. Bei einem Betriebsdruck von 200 Atm. sollte daher der Inertgasspiegel keinesfalls über 30 % steigen.

Bei den angeführten Gas-Berechnungen haben wir eine 20%ige Hydrierung der Aldehyde zugrunde gelegt, was einer normalen Fahrweise für die Oxierung entspricht. Wenn man den 2. Cxo-Ofen auf höherer Temperatur führt, so erreicht man eine weitgehende Hydrierung, deren Umfang neben der Temperatur auch von Verhältnis Kohlenoxyd : Wasserstoff im Gas abhängig ist. Bei dem Ihnen zur Verfügung stehenden Wassergas ist mit einer Aldehydhydrierung von 60 % zu rechnen. Durch die Erhöhung der Oxierungstemperatur wird neben einer erhöhten Gasausbeute durch die vermehrte Aldehydhydrierung, der Carbonylgehalt in der Maische herabgesetzt, was eine Erleichterung für die Hydrierung mit sich bringt.

Aus unseren Gas-Berechnungen ersehen Sie, daß die erforderliche Gasentspannung sehr hoch ist. Wenn man mit einer mittleren Einspritzmenge von 5 l Maische/h bei kontinuierlicher Fahrweise rechnet, so müßten je nach dem Olefin 120 - 250 g Gas/std. entspannt werden. Diese Gasmenge reicht zur Kühlung in den Ofen aus, und so könnte man ohne Kreislauf auskommen. Die Haupt Schwierigkeit bei der Arbeitsweise ohne Gaskreislauf ist in der unregelmäßigen Standhaltung im H.D.-Abscheider zu suchen. Wird hier vorübergehend mehr Öl eingespritzt als abgestreift, so geht kein oder nur wenig Gas durch die Ofen durch.

#### Schaltung der Oxierung.

Wir haben uns daher die Ausführung wie folgt überlegt und im Schaltschema eingezeichnet. Das Gas wird von dem unter 300 at stehenden Wassergasnetz über Meßdrosseln und Vorwärmstrecken in die Ofen geleitet. Die Einregulierung der Gasmenge erfolgt unabhängig von den Vorgängen im Ofen durch entsprechende Regelventile. Die Gasmenge wird durch Ringwaagen gemessen. Die Vorheizung des Gases kann infolge der Carbonylfreiheit desselben bedenkenlos durchgeführt werden. Ob das Gas in beide Ofen eingeleitet wird oder zur Gänze in den ersten Ofen gelangt, ist mehr oder weniger gleichgültig. Damit Unregelmäßigkeiten bei der Einspritzung oder Abstreifung die Gasführung in den Ofen nicht beeinträchtigen, wird bei der Gasentspannung hinter der Hochdruck-Carbonylwaschkolonne ein Überströmventil für 200 at gesetzt. Dadurch werden alle Unregelmäßigkeiten im Produktdurchsatz oder Standhaltung durch vermehrte oder verminderte Gasentspannung kompensiert. Bei zu starkem Produktabstreifen kann nur der Druck im Gesamtsystem etwas sinken; die Gasführung in den Ofen bleibt jedoch davon unberührt. Voraussetzung für die ange-

gebene Fahrweise ist, daß das Frischgasnetz immer unter höherem Druck steht als der Betriebsdruck des Ofens, so daß nicht durch entsprechende Druckschwankungen der Gaseintritt in die Öfen verringert oder verhindert wird.

Die Gaszulaufpumpen können bei dieser Schaltung ganz wegfallen, oder nur dann verwendet werden, wenn reinere Gase zur Verfügung stehen, oder wenn eine sehr geringe Durchsatzleistung gefahren wird. Wenn leistungsfähige Gaszulaufpumpen vorhanden sind, die imstande sind, die gesamte erforderliche Gasmenge zu fördern, so können Meßscheiben und Ringwagen für Frischgas unterbleiben.

#### Durchführung der kontinuierlichen Hydrierung

Auf Grund zu großer technischer Schwierigkeiten und mit Rücksicht auf den hohen Inertgehalt Ihres Betriebswasserstoffes (ca. 10 % N<sub>2</sub>) wollen Sie eine Befreiung des Kreislaufwasserstoffes von Kohlenoxyd durch Methanisierung vollständig vermeiden.

Wie Ihnen unsere Sachbearbeiter anlässlich des Besuches in Helten mündlich mitteilten, halten wir es durchaus für möglich, die Hydrierung trotz der hohen Anforderungen, die an die Reinheit des Wasserstoffes gestellt werden müssen, ohne Methanisierung durchzuführen. Prinzipiell muß dabei in 3 Stufen gearbeitet werden.

- 1) Das in der Maische gelöste Kobaltcarbonyl muß im Gleichstrom mit dem Reduktionswasserstoff reduziert werden, damit es nicht aus der Lösung zum Teil ausgeblasen wird, ehe die Reduktion erfolgt ist.
- 2) Die Maische, die nunmehr kein Kobaltcarbonyl mehr enthält, muß im Gegenstrom mit Wasserstoff behandelt (ausgeblasen) werden, um das darin gelöste Kohlenoxyd (von der Carbonylreduktion stammend) auszublenden.
- 3) Nachdem die Maische durch die ersten zwei Stufen von Kobaltcarbonyl und Kohlenoxyd befreit wurde, erfolgt in der dritten Stufe die vollständige Hydrierung mit reinem Wasserstoff.

Die Menge des in der Oxostufe entstandenen und in der Maische gelösten Kobaltcarbonyls hängt stark von den hierbei eingehaltenen Fahrbedingungen ab.

Bei normalen Oxierungsbedingungen (Endtemperatur ca. 150°C; Verweilzeit 20-30') ist damit zu rechnen, daß ca. 15 % des Kobalts in Form von Carbonyl vorliegen. Das sind ca. 1,5 g Co im Liter Maische als Co(CO)<sub>4</sub>. Durch lange Verweilzeit der Maische in der Oxierungsstufe steigt der Kobaltcarbonylgehalt auf etwa den doppelten Wert an. Durch Steigerung der Endtemperatur in der Oxierungsstufe auf 180°C fällt der Kobaltcarbonylgehalt auf ca.  $\frac{1}{3}$  -  $\frac{1}{4}$  obigen Wertes ab. Bei normaler Fahrweise wäre demnach mit ca. 2,3 g gebundenem CO in 1000 Liter Maische zu rechnen, die sich durch Steigerung der Endtemperatur bei der Oxierung auf etwa 0,5 - 0,8 g CO herabsetzen ließen.

Bei der kontinuierlichen Durchführung der Hydrierung wäre es wohl der sicherste Weg, 3 Ofenaggregate für die Hydrierung einzusetzen, wobei die Aufgabe der 3 Öfen sich mit den oben erwähnten drei Grundforderungen decken würde. Nach unseren Erkenntnissen erfolgt die Reduktion des Kobaltcarbonyls unter den Hydrierbedingungen sehr rasch. Es könnte daher mit Vorteil nach dem beiliegenden Hydrierschema Nr. 1 gearbeitet werden. Die aus der Oxierung kommende Maische wird an dem Flüssigkeitspiegel des 1. Hydrierofens eingeleitet. Im oberen Teil des 1. Hydrierofens erfolgt die vollständige Reduktion des Kobaltcarbonyls. Wir haben diese Schaltung in unserer Versuchsanlage durch längere Zeit mit gutem Erfolg angewandt, wobei wir in einem Ofen (auf dem Schema Ofen 1 = Vorhydrierofen) die vollständige Hydrierung erreichten, ohne daß Kobalt in Form von Carbonyl im Ofenausgang nachweisbar war.

Es hat sich dabei als notwendig erwiesen, die Maische wenigstens  $\frac{1}{2}$  - 1 m unter dem Spiegel einzuleiten. Um eine erhöhte Sicherheit zu erreichen, würden wir empfehlen, im Falle der Holtener Anlage die Eintauchtiefe auf 5 - 4 m zu bemessen. Im unteren Teil des Vorhydrierofens wird mit Frischwasserstoff im Gegenstrom das in der Maische gelöste Kohlenoxyd ausgeblasen. Zur Vervollständigung der Ausblasung sind in dem unteren Teil des Ofens zahlreiche Blendenunterteilungen einzubauen.

Wie wir bereits vorher ausführten, kann die Kobaltcarbonylmenge und damit das gelöste Kohlenoxyd je nach den Fahrbedingungen schwanken zwischen etwa 0,5 und 2,5% Kohlenoxyd je l Maische. Wir können Ihnen keine verbindliche Angabe über die zum vollständigen Ausblasen des Kohlenoxyds erforderliche Wasserstoffmenge machen, jedoch wird es bestimmt ausreichen, wenn man so viel Wasserstoff durchleitet, daß der Kohlenoxydgehalt im Entspannungswasserstoff 5 % nicht erreicht. Die tatsächlich erforderliche Menge wird sich dann im Betrieb ermitteln lassen. Es muß eben so viel "Spülwasserstoff" aufgewendet werden, daß die Maische, die in den Nachhydrierofen gelangt, ganz frei von Kohlenoxyd ist, damit dort die Hydrierung klaglos zu Ende laufen kann. In den Nachhydrierofen sind so wie im zweiten Oxidationsofen Flender einzubauen, um eine auf alle Teile gleichmäßig verteilte Verweilzeit sicherzustellen.

Wie bereits mehrfach erwähnt, tritt in der Oxidationsstufe neben der Oxo-Reaktion auch ein Teil der Aldehydhydrierung ein. Der Anteil der Hydrierung beträgt bei normaler Fahrweise (ca. 150° Endtemperatur) etwa 20-25 %, während bei Steigerung der Endtemperatur am Ausgang der Oxidationsstufe der Anteil der bereits zu Alkohol hydrierten Aldehyde ca. 65 - 75 % ausmacht. Die Wärmenutzung, die daher in der Hydrierstufe auftritt, liegt demnach zwischen 25 und 75 % der theoretisch zu erwartenden Hydrierwärme. Es erscheint daher möglich, in der Hydrierstufe mit wesentlich weniger Zuhleinbauten das Auslaugen zu finden, was wieder eine Vereinfachung für die Anbringung der Strömungseinbauten (Blenden) mit sich bringt.

Bei der Hydrierung halten wir es für unbedingt erforderlich, den Wasserstoff für beide Hydrieröfen vorzuheizen, eine Versetzung der Vorheizler durch Kobalt kann hier nicht eintreten, da der Wasserstoff vollständig frei von Carbonyl ist.

Zur Einsparung von Wasserstoff kann nach der Arbeitsweise gemäß unserem Hydrierschema Nr. 1 der Wasserstoff aus dem 2. Ofen (Nachhydrierofen) mittels einer Umlaufpumpe in den ersten Ofen (Vorhydrierofen) gedrückt werden, um dann nach dem Vorhydrierofen entspannt zu werden.

Statt nach dem Hydrierschema Nr. 1 könnte auch die Arbeitsweise nach dem Hydrierschema Nr. 2 ganz zweckmäßig sein. Wir haben in unserer Oxo-Versuchsanlage diese Fahrweise durch längere Zeit in einem "Schalenofen" betrieben und dabei gute Ergebnisse erzielt. Im ersten Ofen (Vorhydrierofen) wird Maische und Gas im Gleichstrom durchgeführt. In dieser Stufe wird neben der Reduktion des Carbonyls ein erheblicher Teil der Hydrierung ablaufen. Im zweiten Ofen (Nachhydrierofen) findet im oberen Teil die Ausblasung des gelösten Kohlenoxyds statt, während in dem unteren Teil dieses Ofens die restlose Hydrierung verläuft. Fahrtechnisch hat diese Arbeitsweise gegenüber der Fahrweise I den Vorteil der einfacheren Bedienung, da nur eine Standmessung und nur ein Regelventil erforderlich ist. Dafür muß der Gaskreislauf vollständig unterbleiben, was eine vergrößerte Wasserstoffentspannung zur Folge hat, um auch im Nachhydrierofen eine genügende Gasströmung sicherzustellen. Der Nachhydrierofen ist mit zahlreichen Einbauten (Blenden) zu versehen, um eine möglichst vollständige Ausblasung des Kohlenoxyds im oberen Teil des Ofens sicherzustellen, damit die Hydrierung im unteren Teil des Ofens vollständig verläuft.

Zur Gewährleistung einer unveränderten Wasserstoffführung müssen bei der Hydrierung dieselben Gedanken zugrunde gelegt werden wie bei der Oxidation. Das H<sub>2</sub>-Frinch-

gas wird aus der 500-Atm-Netzleitung über Meßdrosseln (Ringwaagen) und Vorheizstrecken in die Hydrieröfen geleitet. In der H<sub>2</sub>-Entspannungsleitung ist ein 200-Atm-Überströmventil eingebaut.

#### Diskontinuierlicher Chargenbetrieb für Oxidierung und Hydrierung.

Nachdem der größte Teil der Oxo-Anlage in Kloten als diskontinuierlich arbeitende Autoklavenanlage betrieben werden soll, wollen wir zu dieser Fahrweise noch einige Gedanken äußern.

Oxidierung: Wir glauben, daß Sie die Oxo-Reaktion in der geplanten Weise durchführen können, nachdem Ihnen, sowohl in der Variation des Druckes als auch der Kühlung Mittel zur Hand sind, die Wärmetönung zu beherrschen. Zur Verringerung des Kobaltcarbonyls in der Maische können Sie die Temperatur gegen Ende der Reaktion steigern. Wenn nun vor dem Umfüllen in den Hydrierofen der Oxidierungssofen auf 20 Atm. entspannt wird, so wird sich das Kobaltcarbonyl weitgehend zersetzen. Ob sich dabei das Kobalt zur Säure in der Maische bildet oder zum Teil an den Einbauten oder Wänden des Ofens absetzt, wissen wir nicht. Es kann aber angenommen werden, daß sich das etwa im Oxo-Ofen abgeschiedene Kobalt bei Durchführung der nächsten Oxidierung wieder löst und dadurch nachhaltige Ansätze nicht auftreten werden.

Hydrierung: Durch die kurze Zeit, in der der Oxo-Ofen entspannt wird und in den Hydrier-Ofen übergedrückt wird, ist anzunehmen, daß noch ein Teil des Kobaltcarbonyls in den Hydrierofen gelangen wird und dort zersetzt wird. In diesem Ofen besteht nun die große Gefahr, daß sich Kobaltansätze ausbilden. Neben dem Kobaltcarbonyl wird auch noch Kohlenoxyd in gelöster Form in den Hydrierofen eingeschleppt, da der Oxidierungssofen nur auf 20 Atm. entspannt wird.

Die Menge des gelösten Kohlenoxyds beträgt etwa 1 l CO/l Maische. Das Kohlenoxyd, das in Form von Kobaltcarbonyl in den Hydrierofen eingeschleppt wird, beträgt etwa 0,5 - 1 l CO je l Maische. Bei einer Füllung von 750 l Maische ist daher mit einer Kohlenoxydmenge von ca. 1 - 1,5 f zu rechnen, die in den Hydrierofen je Charge eingeschleppt werden und dort aus dem Wasserstoff wieder entfernt werden müssen, um die Hydrierung nicht zu verzögern.

Bei einem freien Gasvolumen im Hydrierofen jedes Ofens mit Umlaufpumpen von ca. 800 l ergibt die obengenannte Kohlenoxydmenge bei gleichmäßiger Durchmischung mit dem Wasserstoff etwa 1 % CO im Wasserstoff. Obgleich dieser Kohlenoxydgehalt gering ist, wird die Hydrierung dadurch nicht unbeträchtlich verlangsamt. Diese Hemmung der Hydrierung durch das Kohlenoxyd tritt speziell mit mehrfach gebrauchtem Kontakt auf.

Die einfachste Art, das Kohlenoxyd auszuspülen, wäre die Ausblasung bei 15 Atm. durchzuführen, wobei nur ca. 12 f H<sub>2</sub> erforderlich sind, um den ganzen Gasraum zu erneuern und man daher sicher mit 15 - 20 f Frischwasserstoff insgesamt auch die vollständige Ausblasung des Kohlenoxyds aus der Maische erreichen würde. Wenn man den Hydrierwasserstoff erst nach Beginn der Hydrierung, also von einem Arbeitsdruck von 150 - 200 Atm. entspannen würde, wäre der Gasverlust zu groß.

Nach Ihrer Planung rechnen Sie mit einer Hydrierdauer von 30 Minuten. Die Leistung der Gasumlaufpumpe beträgt maximal 200 m<sup>3</sup> Gas/Stunde. Da das freie Gasvolumen ca. 800 l beträgt, was bei 150 Atm. einer Gasmenge von 120 f und bei 200 Atm. von 160 f entsprechen würde, wälzen Sie in 30' das Gas nicht ganz einmal um. Man könnte daher auch den Standpunkt vertreten, daß mit Rücksicht auf die träge Mischung von Hochdruckgasen während dieser halben Stunde wohl das Kohlenoxyd aus der Maische ausgetrieben wird, aber dann nicht über die Pumpe wieder in den Hydrierofen unten eintritt, sondern im freien Gasraum über der Maische mit den unteren Schichten des Wasserstoffes gemischt verbleibt und dann beim Entspannen des Ofens ins Abgas gelangt.

Die zweckmäßigste Fahrweise bei der Hydrierung wird sich im praktischsten Betrieb am besten finden lassen. Jedenfalls sieht man aus diesen Überlegungen, daß eine Methanisierung für den Chargenbetrieb in Holten grundsätzlich ausscheidet, da das Gas bei den durch die geringe Ofenfüllung bedingten großen Gaspolster während der Oxo-Reaktion weniger als einmal umgepumpt wird.

#### Kobaltcarbonyl.

Nachdem von uns wiederholt auf die Bedeutung des Kobaltcarbonyls und sein störendes Auftreten im Betrieb hingewiesen wurde, wollen wir nachstehend kurz unsere Erkenntnisse und Erfahrungen zusammengestellt aufführen.

Kobaltcarbonyl ist bis etwa 50°C als Tetracarbonyl  $\text{Co}(\text{CO})_4$  in Lösung beständig ohne daß Kohlenoxyddruck vorhanden ist. Bei steigender Temperatur entspricht jeder Temperatur ein bestimmter Kohlenoxyddruck, um einen Zerfall des Carbonyls zu verhindern. Man kann in Gegenwart von Wassergas bei 200 Atm. (Kohlenoxyddruck = ca. 80 Atm.), ohne Zersetzung zu befürchten, auf etwa 120 - 130°C erhitzen. Dieses Erkenntnis ist ganz besonders für Gasvorwärmer von Bedeutung, durch welche ein kobaltcarbonylhaltiges Gas strömt.

Wird eine heiße kobaltcarbonylhaltige Maische, z.B. aus der Oxo-Stufe plötzlich ohne Vorangegangene Abkühlung druckentlastet (entschlamm), so zersetzt sich das Kobaltcarbonyl größtenteils, und unmittelbar hinter dem Entschlammungsventil versetzen sich die Rohrleitungen mit metallischem Kobalt. Wenn ein heißer mit Maisch gefüllter Oxierungsöfen druckentlastet wird, zersetzt sich auch das Kobaltcarbonyl, doch werden Versetzungen oder Ansätze von Kobalt nicht so rasch wahrgenommen werden können.

Bei der Hydrierung wird das Kobaltcarbonyl infolge des praktisch kaum vorhandenen Kohlenoxyddruckes und der hohen Temperatur sehr rasch zersetzt. Bei dieser Reduktion kann jedoch auch ein Ansatz von Kobalt im Hydrierofen auftreten. Es kann diese Ansätze weitgehend dadurch vermeiden, daß man die zu hydrierende Maische durch Einführung in die heiße Maische des Hydrierofens sofort zur Reaktion bringt und sich das Kobaltcarbonyl in der Flüssigkeit selbst und nicht an den heißen Wandstellen zersetzt.

Neben der Zersetzlichkeit des Kobaltcarbonyls durch Temperaturerhöhung sei noch erwähnt, daß Kobaltcarbonyl bei etwa 49°C zu schönen orange-gelben Kristallen erstarrt. Diese Kristalle bilden sich an kalten Wänden oder kalten Leitungen, die vor kobaltcarbonylhaltigen Gasen durchströmt werden, zu unliebsamen Versetzungen führen. Solche Versetzungen sind beseitigbar und lassen sich leicht dadurch beheben, daß man stets etwas  $\text{Cl}_2$  in die gefährdeten Leitungen einspritzt.

Zusammenfassend läßt sich über die Beseitigung der Kobaltcarbonylschwierigkeiten sagen:

- 1) Kobaltcarbonylhaltige Gase, die unter Hochdruck stehen (ca. 80 Atm. Kohlenoxyddruck), dürfen nicht über 130°C erhitzt werden. Sie dürfen nicht unter 50°C abgekühlt werden, ohne daß für Ueinspritzung in die unter 50°C gekühlten Leitungsteile gesorgt wird. Zwischen 50 und 130°C sind Versetzungen nicht zu erwarten.
- 2) Temperatur und Kohlenoxyddruck müssen stets im entsprechenden Verhältnis stehen, z.B. bei 50°C ca. 0 Atm.  $\text{CO}$ , bei 130°C ca. 80 Atm.  $\text{CO}$ .
- 3) Die bewußt durchgeführte Zersetzung von Kobaltcarbonyl soll so durchgeführt werden, daß die kobaltcarbonylhaltige Flüssigkeit in heißer Maische zerfällt, so daß keine Ansätze an Wandungen auftreten.

Kohlenoxydkorrosion an den Eisenteilen der Apparaturen.

Alle Teile unserer halbtechnischen Oxoversuchsanlage bestehen aus unlegiertem S<sub>2</sub>-Stahl und sind dadurch einem Kohlenoxydangriff besonders ausgesetzt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen tritt der Kohlenoxydangriff in erster Linie in den heißen Teilen auf, die nicht von Öl benetzt sind. Als besonders stark angegriffen zeigte sich der Oberteil der Öfen und der obere Ofendeckel sowie die Rohleitungsstücke und Linsen zwischen Ofendeckel und Kühler. Die Korrosion tritt dabei stets in Richtung der Bearbeitungsachse des Eisens auf.

Seigerungskorrosion.

Als Beispiel einer typischen Kohlenoxydkorrosion schicken wir Ihnen eine 30 mm - Linse, die ca. 1 Jahr am Ofenausgang eines unserer Hochdrucköfen eingebaut war. Wie wir Ihnen bereits mündlich mitteilten, haben wir Versuche mit verschiedenen Materialproben begonnen und werden Sie, nachdem ein klares Bild vorliegt, davon in Kenntnis setzen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen erscheint der von Ihnen für die Hochdrucköfen gewählte 3 %ige Chromstahl als genügend beständig gegen Carbonyl Angriff.

Leuna-Werke, den 8.6.1943

gez.

Gemassner Elbel  
Wenzel