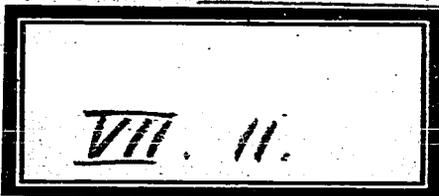


499

8 Herrn Dr. Herold



Ehrchemie
Aktien-Gesellschaft

Oberhausen-Holten

Stickstoff-Abt. 10.2.43 Ha.
S.-B./Ed./Gem.

Oxo-Verfahren

Anlässlich des Besuches unserer Herren Dr. Wenzel Dr. Mauthner und Dr. Gemassmer am 7. und 8. v.M. in Holten wurden verschiedene Fragen aufgeworfen, deren Beantwortung wir schriftlich vornehmen wollten. In der Anlage beantworten wir diese Fragen und weisen Sie auf gewisse Einzelheiten noch gesondert hin.

Zugleich versprach Ihr Herr Dr. Landgraf die Übersendung einer Pause des Schemas der diskontinuierlichen Fahrweise sowie der Anordnung der Armaturen für diese Art der Betriebsweise. Wir bitten um baldige Übersendung dieser Zeichnungen, damit unsere Sachbearbeiter etwaige Bedenken noch rechtzeitig mitteilen können.

Heil Hitler!

An/
Co
Hy.
Ku.
KW
Ph.
Wa.
Pat.
Ing.

Anlage

An Ruhrchemie A.G., Oberhausen-Holten.

Anlage zu unserem Schreiben vom 10.2.1943.

1.) Verteilung der Oxo-Reaktion auf die erste und zweite Oxierungsstufe bei kontinuierlicher Fahrweise.

Nach den Erfahrungen unserer halotechnischen Oxo-Versuchsanlage wurden in der ersten Stufe $2/3$ bis $3/4$ des Olefins umgesetzt. In der zweiten Oxierungsstufe wurde der Rest, also etwa $1/4$ bis $1/3$ des Olefins umgesetzt. Für die bei der Reaktion auftretende Wärmetönung gelten daher zwangsläufig dieselben Werte. Es ist jedoch zu beachten, daß bei Einsatz von frischem Kontakt in der Oxierungsstufe bereits ein erheblicher Teil der Hydrierung vor sich geht. Die Hydrierung tritt dabei vornehmlich im zweiten Ofen, der bei höherer Temperatur fährt, auf.

2.) Entfernung des Kobaltcarbonyls aus dem Hochdruck-Wassergaskreislauf der Oxierungsstufe.

Zur Entfernung des Kobaltcarbonyls aus dem Wassergaskreislauf haben wir hinter dem Gaskühler am Ofenausgang eine kleine Hochdruckwaschkolonne eingebaut. Diese Kolonne besteht aus einer Glockenkolonne, die in ein Hochdruckrohr mit 90 mm i. Durchmesser eingebaut ist. Die Glockenkolonne hat 5 Böden mit je einer Glocke. Jede Glocke trägt 12 Schlitze mit 1,5 mm Breite und 10 mm Höhe ($1,8 \text{ cm}^2$ Schlitzquerschnitt). Wir haben mit dieser Waschkolonne verschiedene Versuche unter wechselnder Gas- und Flüssigkeitsbelastung ausgeführt. Die Ergebnisse sind nachstehender Tabelle zu entnehmen.

Flüssigkeitsbeaufschlagung Liter Öl pro Stunde	Gasbelastung Normalkubikmeter/h	Auswaschungsgrad in % des enthaltenen Co
2 Liter	20	95 %
2 "	30	90 %
2 "	60	75 %
5 "	20	96 %
5 "	30	93 %
5 "	60	90 %
10 "	20	97 %
10 "	30	94 %
10 "	60	92 %

Als Waschflüssigkeit diente bei uns stets das Einsatzolefin. Versuche zur Auswaschung Alkohole zu nehmen, wie sie aus der Synthese anfallen, werden wir demnächst durchführen. Zur Einspritzung des Öles diente eine Bosch-Pumpe. Aus den Werten obiger Tabelle ersehen Sie, daß der Wascheffekt nur in geringem Maße von der Flüssigkeitsbelastung der Kolonne abhängig ist. Die Zahl der Glockenböden scheint der entscheidende Faktor zu sein und in unserem Falle sind zu wenig Böden vorhanden. Wir werden unsere Waschkolonne daher mit mehr Böden ausstatten.

Wie wir Ihnen bereits anlässlich unseres Besuches in Holten mitteilen konnten, bedingt das Auftreten von Kobaltcarbonyl im Wassergaskreislauf nicht bloß Kobaltverluste und Betriebsstörungen durch Verätzung der kalten Teile der Leitungen mit kristallisiertem Kobaltcarbonyl, sondern es treten infolge Zersetzung des Carbonyls in heißen Teilen

metallische Versetzungen der Rohrleitungen auf. Wir haben es mehrfach erleben müssen, daß unsere Gasvorheizer, die mit 15 Atm Hochdruckdampf geheizt werden, sich fast restlos zugesetzt haben. Die Versetzung war so fest, daß sie aus den Rohren nicht mehr entfernt werden konnte. Die analytische Untersuchung ergab, daß der Niederschlag zu über 90 % aus Kobalt bestand. Wir haben daher für unsere Versuchsanlage Vorheizer im Auftrag gegeben, die aus einem weiteren Hochdruckrohr bestehen, durch das das vorwärmende Gas strömt, während der Heißdampf durch eine in diesem Rohr befindliche Schlange strömt. Wir versprechen uns von dieser Anordnung die Möglichkeit bei auftretenden Versetzungen die Innesschlange, die voraussichtlich den Kobaltniederschlag tragen wird, ausbauen zu können und das abgeschiedene Kobalt durch mechanische Maßnahmen leicht entfernen zu können.

3.) Entfernung des Kobaltcarbonyls aus dem Entspannungsgas.

Wie wir bereits in unserem Schreiben vom 22. August und auch anlässlich unseres Besuches in Holten hinwiesen, erscheint uns für die Auswaschung des Entspannungsgases eine Glockenwaschkolonne als unbedingt erforderlich. Wir verwenden in unserer Anlage eine Glockenwaschkolonne mit 7 Glockenböden. Das Kolonnenrohr hat einen Durchmesser von 250 mm. Jeder Boden trägt eine Glocke mit 30 Schlitzen, wovon jeder 14 mm lang und 3 mm breit ist (12,5 cm² Gesamtquerschnitt der Schlitze). Die Schlitze stehen 15 mm unter Öl. Die höchste bisher durchgeführte Belastung betrug 10 m³/h, was einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 2m pro Sekunde in den Schlitzen entspricht. Bei dieser Belastung wurden 30 Liter Öl stündlich auf die Kolonne aufgegeben. In gewaschenem Gas konnte kein Kobalt nachgewiesen werden.

Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise ist die stoßweise auftretende Gasbelastung sehr hoch. Um dabei zu technisch brauchbaren Abmessungen zu kommen, ist es vielleicht zweckmäßig, eine Kombination von Waschkolonne und A-Kohle zu wählen. Die Waschkolonne könnte gerade nur so groß dimensioniert werden, daß der größte Teil des Kobalts aus dem Gas ausgewaschen wird. Die restlose Zurückhaltung erfolgt dann durch die nachgeschaltete A-Kohle. Nach unseren Erfahrungen könnten Sie bei 20 Atm Druck durch 1 m³ A-Kohle ca 1000 Nm³ Gas/Stunde vollständig carbonylfrei bekommen.

Anlässlich des Besuches unserer Sachbearbeiter in Holten übergaben Sie diesen ein Verfahrensschema, nach welchem Sie die Umstellung auf kontinuierliche Fahrweise der Oxanlage in Holten vornehmen wollen. Wir haben dieses Schema eingehend geprüft und möchten dazu folgende Bemerkungen anführen:

- 1.) Um Versetzungen im Niederdruckteil der Maischeleitungen sicher zu vermeiden erscheint es erforderlich, die Maische in den Leitungen zwischen Anmischbehälter und Einspritzpumpe durch Umpumpen in Bewegung zu halten.
- 2.) In den Gaskreisläufen haben Sie vor den Umlaufpumpen Filter eingesetzt. Wir fanden, daß sich diese rasch versetzen und zu Störungen Anlaß geben. Gewöhnliche Hochdruckabscheider erweisen sich als ausreichender Schutz der Pumpen.
- 3.) Zur Vereinfachung der Schaltung bei der Oxierungsstufe würden wir Ihnen empfehlen, Gas und Maische gemeinsam aus dem H.D. Ofen

abzusehen und die Trennung Maische/Gas erst in einer nach dem Kühler geschalteten Hochdruckflasche vorzunehmen. Durch diese Schaltung würden Sie nachstehende Vorteile erreichen:

- a) Ein Kühler wird eingespart.
- b) Die Öleinspritzung vor dem Gaskühler käme in Fortfall.
- c) Die Mitführung von feiner Carboxylteilchen, durch Nebelbildung bei der Abkühlung des Gases, wäre ausgeschlossen.
- d) Der verfügbare Hochdruckraum könnte vollständig ausgenutzt werden.
- e) Durch die tiefere Temperatur, bei der die Trennung von Flüssigkeit und Gas vor sich geht, ist die Löslichkeit der inertesten Gasbestandteile wie CO_2 , CH_4 größer und die von H_2 und CO geringer, beziehungsweise unverändert, was eine wesentlich bessere Gasausnutzung bedingt.
- f) Die zum Auswaschen des Kobaltcarbonyls aus dem Gaskreislauf vorgesehene Kolonne könnte wesentlich kleiner werden, da die Kobaltcarbonylmenge im Gas infolge des niedrigeren Partialdruckes bei tieferer Temperatur geringer wäre. Die Waschkolonne könnte man unmittelbar auf den H.-D. Abscheider, wo die Trennung flüssig/gasförmig erfolgt, aufsetzen, oder sogar als einfache Blechkolonne ausgebildet in den Abscheider einbauen. Als Waschöl würde man dann zweckmäßig aus dem Prozess stammende Rohalkohole verwenden.

4.) Der Zwischenbehälter zwischen Oxo-Stufe und Hydrierstufe soll nicht zu groß sein und stets auf niederen Stand gehalten werden, da sich ein längeres Stehen der oxidierten Maische ungünstig auf die Alkoholausbeute auswirkt.

5.) Die Hydrierstufe ist so zu wählen, daß die erste Stufe im Gleichstrom (Gas und Maische) gefahren wird. In dieser Stufe erfolgt neben dem Hauptteil der Hydrierung die Reduktion des gesamten Kobaltcarbonyls zu Kobalt. Der Wasserstoff weist am Ende der ersten Stufe einen geringen Kohlenoxydgehalt auf, der genügt, um die vollständige Hydrierung der Aldehyde zu verzögern. Die zweite Hydrierstufe ist daher als Gegenstromstufe anzubilden, wobei in den Ofen unten frischer Wasserstoff (CO freies Kreislaufgas) einzuleiten ist.