

Versuchslaboratorium
B.397/42 L

Leuna Werke, den 10.2.1942

VII. 2.

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

307

Dr. Wessel

Der derzeitige Stand des Oxo-Problems

Wa.

Leistung der Anlage

Mit der Anlage lassen sich bei dem projektierten diskontinuierlichen Fahren bis jetzt folgende Werte erreichen:

- Gesamtproduktion: 2,5 tate Durchsatz an Eingangsfraction bei ununterbrochenem störungsfreien Betrieb.
- Leistung in der Oxostufe : 230 kg¹) Gemisch/w Bruckraum/Std. bis C17 Aldehyd aus 50 %igem Glycerin. (Berechnet ohne Füll- und Ausfüllzeit).
- Hydrierstufe : Es werden bei Anwendung von frischem Kontakt genau dieselben Zahlen erhalten.
- Filterleistung : 300 l Filtrat/qm Fläche und Stunde
- Filterlebensdauer : Bis jetzt 30 Chargen ohne wesentliches Nachlassen
- Destillationsleistung : Kleine Blase: 0,5 E/Std. bei 150° Kopf-temperatur der Kolonne und 760 mm Hg
Große Blase : 0,2 E/Std. bei 100-170° Kopf-temperatur der Kolonne und 50 mm Hg.
Rücklauf : Maximale Leistung der Pumpe 2 E, sodas für den 1. Fall 1 : 4. für den 2. 1 : 10 vorhanden ist.

Produkte

Ausgangsmaterial

Gemäß Vereinbarung Lieferung des Rohmaterials als eigenes Material vereinbart werden 30 tate Glycerin für den 1. Fall bis zum Ende des Monats im Durchschnitt mit etwa 60-70 % Wasser.

Das Rohmaterial wird durch die Wasserdampfdestillation des Glycerins in zwei Stufen getrennt. In der ersten Stufe wird das Glycerin mit Wasser verdünnt und in der zweiten Stufe wird es mit Wasserstoffperoxyd oxidiert. Die Oxidation wird durch die Wasserdampfdestillation beendet.

Das Rohmaterial nach der Alkoholabtrennung hat etwa 50-60 % der eingesetzten Oxidation ist zur Verwertung von Wasserstoffperoxyd geeignet.

Die Oxidation liefert für die nächste Stufe ein durch Wasserstoffperoxyd verarbeitetes Material von hoher Qualität, welches für die weitere Verwertung geeignet ist.

Die Filterleistung ist durch die Wasserdampfdestillation nicht völlig ausgenutzt worden. Die Wasserdampfdestillation ist durch die Wasserdampfdestillation mit 300 kg Glycerin pro Stunde möglich.

Die Verdampferleistung ist durch die Wasserdampfdestillation nicht völlig ausgenutzt worden. Die Wasserdampfdestillation ist durch die Wasserdampfdestillation mit 300 kg Glycerin pro Stunde möglich.

Ausgangsgas

Für Oxo-Reaktion

Anorganisch und zweimal organisch entschwefeltes Wassergas von 210 Atm komprimiert in Bau 12 und für Synol und CAC gemeinsam nach 458 a geführt. Restgas geht über Dach.

Für Hydrierstufe

Hy-Wasserstoff mit 190 Atm in Me 458 noch einmal organisch entschwefelt. Restgas geht über Dach.

Erzeugnisse

Es wurden bis jetzt hergestellt C12-, C13-, C14-, C15-, C16- und C18-Alkohol. Davon gelangte C13 mit mehreren Tonnen zur Lieferung nach Ludwigshafen.

Die Alkohole sind hell, frei von Verunreinigungen und Geruch und haben nach den bisherigen Bestimmungsmethoden einen Reinheitsgrad von über 95 %.

Technische Erfahrungen

Die Haupterfahrungen des Betriebes lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

- 1.) Es läßt sich die Maische (enthaltend stark schleifende Kieslgur) unter Hochdruck ohne wesentliche Angriffe von Pumpen und Ventilen pumpen. Einer stärkeren erodierenden Wirkung sind nur die Auslaßventile für die Maische an den Autoklaven ausgesetzt (Verwendung v. Schala-Ventilen).
- 2.) Störungen in den Leitungen und Apparaten durch Absetzen der Maische sind bei richtiger konstruktiver Ausgestaltung und Bedienung ohne weiteres zu vermeiden.
- 3.) Die Oxoreaktion ist mit dem Rohrchemie-Kontakt rasch und vollständig durchzuführen, wobei man die Reaktionswärme abführen kann. Kontaktbildung ist nicht festzustellen (Maximale Zahl der Stungen mit einem Kontakteinsatz bis jetzt 15 mal.)
- 4.) Zwischen C10 und C17-Olefin verläuft die Reaktion mit länger werdendem Olefin deutlich langsamer. Dies kann durch erhöhen der Temperatur wettgemacht werden (von etwa 130° auf 140° zu 150° C).
- 5.) Die Menge des gebildeten Kobalt-Carbonyls ist beträchtlich und kann (z.B. bei zu tiefer Temperatur in den Leitungen) zu Versetzungen Anlaß geben.
- 6.) Bei der Hydrierung des Aldehyds zu Alkoholen wird das Kobaltcarbonyl restlos zerstört unter Wiederherstellung des Kobaltkontaktes für die nächste Oxoreaktion.
- 7.) Die Hydrierung des Aldehyds ist empfindlicher als die Oxoreaktion und wird in unserer Anlage zur Zeit noch von einem unbekanntem Faktor gestört, sobald der Kontakt längere Zeit eingesetzt ist. Temperatur 130 bis 190°C.
- 8.) Das Abfiltern des Kontaktes und Wiederanmischen geht einwandfrei, wenn man beim Filtern folgende Bedingungen einhält.

Temperatur

Sie soll so hoch sein, daß die Viskosität nicht wesentlich über 1 Englergrad, z.B. nicht über 1,3 Englergrade steigt, aber nicht wesentlich höher, um den Dampfdruck des Filtrats nicht zu hoch steigen zu lassen.

Filterdruck

Er soll nicht über 5 atü steigen, im Anfang der Filterperiode aber niedriger sein und langsam gesteigert werden. Zu Ende des Filtervorganges darf kein Gas durchschlagen.

- 9.) Bei einem destillativen Zerlegen des Ausgangsmaterials in eine Bandbreite von 1 C kann man nach der Oxo- und Hydrierstufe das Restöl genügend weit abdestillieren, um reine Alkoholé zu erhalten.

Kontinuierliche Fahrweise

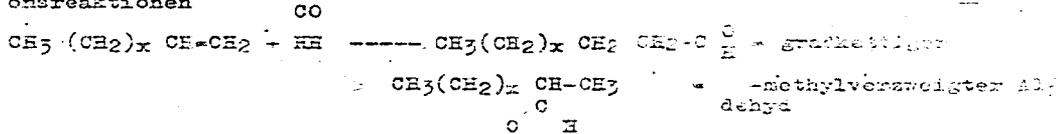
Durch Vorversuche über Teilstufen in Me 458 a wurde festgestellt, daß man nach geringen apparativen Abänderungen in der vorhandenen Anlage den Prozeß auch kontinuierlich fahren kann. Man führt dabei die Olefingemische kontinuierlich in den Oxoofen ein, läßt zum Hydrierofen fließen und zieht aus diesem kontinuierlich in das Filtergefäß ab. Dabei wird in jeder Verfahrensstufe ein geschlossener Gaskreislauf mit kontinuierlicher Gaszu- und Abführung aufrecht erhalten: in der Oxostufe mit Wassergas, in der Hydrierstufe mit Wasserstoff.

Sobald die oben erwähnten Hydrierstörungen (vergl. Punkt 7, Seite 4) aufhört und beseitigt sind, kann die Anlage kontinuierlich betrieben werden und damit in 2/3 des vorhandenen Hochdruckraumes fast die 3fache Leistung der Gesamtapparatur bei diskontinuierlicher Fahrweise erzeugen (7 tate Einsatz).

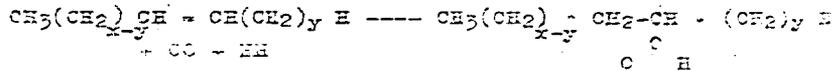
Stand der Produkterkenntnis

Reaktionsverlauf

Nach den bisherigen Erkenntnissen findet außer den beiden normalen Additionsreaktionen



offenbar auch eine Wanderung der Doppelbindung und dann Addition des Wassergases statt:



Alkohole dieser Konstitution aus endständigen Olefin entstanden sind nachgewiesen worden. Die zu welchem Betrage dieser Prozeß vor sich geht und wie er zu beeinflussen ist, entzieht sich vorläufig noch unserer Kenntnis.

Analysen

Einfache analytische Methoden zur Erfassung solcher konstitutionellen Feinheiten wie sie oben beschrieben wurden, fehlen vorläufig noch. Es bestehen allerdings Anhaltspunkte für qualitative Hinweise in dieser Richtung (Schmelzpunkte der Alkohole).

- 3) Wegen der beschränkten Pumpenzahl kann nicht mehr ausgenutzt werden.

Es mangelt ferner noch an genauer analytischer Neutralölbestimmung in den reinen Alkoholen.

Alle übrigen analytischen Methoden dürften einigermaßen den Anforderungen genügen. Über die Festmethoden finden zur Zeit gemeinsame Ermittlungen und Festlegungen aller interessierten Oxostellen statt.

Labor- und kleintechnische Versuche

Wechsel des Ausgangsolefins

An Stelle von Crackolefinen sind Synolefine einsetzbar, ohne daß Unterschiede im Verlauf der Reaktion und in den Produkten erkennbar sind.

Die Restöle der Karbonsäurefabrikation (Me 494) wurden nach völliger Überführung der Alkohole in Olefine (Gehalt etwa 80%) ebenfalls oxidiert; bis jetzt ließen sich nur etwa 75% des Olefingehaltes in Alkohole umwandeln.

Weiterverarbeitung der Alkohole

Die Sulfierung lieferte Waschmittel der normalen guten Qualität. Durch den Oxo-Erfahrungsaustausch wissen wir von Henkel, daß im Gegensatz zu den früheren Lieferungen auf Crackolefinbasis die letzten von der Ruhrchemie gelieferten Alkohole auf Basis Synthesolefin bei der Herstellung von Pulvern infolge einer gewissen Schmierigkeit nicht so leicht zu verarbeiten waren.

Die Alkohole C₁₀ - C₁₄ lassen sich als zweite Veresterungskomponente für die Zwecke von Dr. Zorn gebrauchen.

Das Schmelzen mit NaOH zu fettsauren Salzen liefert für den Bereich von C₁₅ - C₁₈ gute geruchfreie Seifen. Die Ausbeuten sind bei diesem Prozeß einigermaßen befriedigend.

Im Übrigen sind die Alkohole für alle bis jetzt bekanntgewordenen Zwecke brauchbar, für die man aliphatische Alkohole der betreffenden Kettenlänge einsetzen kann.

Erfassung und andersartige Verarbeitung der bei der Oxo-Reaktion entstehenden Aldehyde

Die Erfassung der Aldehyde gelang noch nicht in der gleichen Vollkommenheit wie die der Alkohole aus folgenden Gründen:

1. Schon direkt nach der Oxo-Reaktion sind infolge Verbindungsabfall der Aldehyde untereinander weniger davon nachweisbar als Alkohole nach der Hydrierung getrennt werden.
2. Man kann die Aldehyde nur unter starkem Verlust (Rückstandsbildung) destillieren.
3. Auch nach der Destillation geht der Aldehyd-Gehalt der Destillate den Stand zurück.

Die Verarbeitung der Aldehyde auf Säuren durch

- a) Schmelzen mit Alkalien $R \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ || \\ H \end{smallmatrix} + NaOH \rightarrow R \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ || \\ OH \end{smallmatrix} + H_2$
nach einer Ansäuerung von Luowigshafen und
- b) Oxydieren mit O₂ $R \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ || \\ H \end{smallmatrix} + 1/2 O_2 \rightarrow R \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ || \\ OH \end{smallmatrix}$
- c) und schließlich bei jeder Methode gelang kaum befriedigende

Dagegen lassen sich die Ester durch Disproportionierung
 $R - CHO + CHO - R \rightarrow RCH_2 - COO - R$
 niedriger und höherer Aldehyde gut herstellen, (bearbeitet bis zum C₂₄-Ester aus C₁₂-Aldehyd).

Kontaktfragen

Wir verfügen über einen in Leuna entwickelten Co-Cu-Kontakt (Nr. 2788) für die Maissing-Arbeitsweise, der bei der Oxo-Reaktion bei genügender Aktivität nur noch einen Bruchteil Kobalt-Karbonyl bildet (unter 10 mg/l). Seine Hydrierwirkung ist allerdings noch ungenügend.

Für die Arbeitsweise mit feststangeordnetem Kontakt wurde in Leuna ein solcher auf Co-Cu-Basis entwickelt, welcher die Oxo-Reaktion befriedigend durchführt. (Nr. 3690).

Anwendung der Oxo-Reaktion auf schwierigere Fälle

Nicht durchführbar war bis jetzt eine programmgemäße Oxidierung von:

Diolefinen

Tetra-methyl-Butadien: Es reagiert nur mit einer Doppelbindung.

Dimethylhexadien: Es gibt nur 40% des theoretisch zu erwartenden Produktes. Der Rest führt die Oxo-Reaktion nur auf einer Seite durch, während die andere Doppelbindung hydriert wird.

Allylalkohol: Er reagiert zu Körpern von verschiedenen noch nicht aufgeklärten Typen.

Zusatz zur Bearbeitung der Oxo-Probleme

Seit dem Auffahren der Versuchsanlage No 453 im Juni 1941 sind die Arbeiten im Laboratorium und Technikum aus Leutenangal stark in den Hintergrund getreten. Es wird zur Zeit bearbeitet:

- Leutenangal No 453a auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453b auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453c auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453d auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453e auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453f auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453g auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453h auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453i auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453j auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453k auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453l auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453m auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453n auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453o auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453p auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453q auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453r auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453s auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453t auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453u auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453v auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453w auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453x auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453y auf der Leuphana: General
- Leutenangal No 453z auf der Leuphana: General

Zurück zur Bearbeitung der Oxo-Probleme

Die Rohchemie benutzte bei der Auslegung ihrer Rezeptionsanlage für die Oxo-Reaktion die Erfahrungen von Leuna, die ihr in besonderem Maße mitgeteilt wurden.

Die Rohchemie hat die speziellen Oxo-Anlage auf der Grundlage seiner Unternehmung der eigenen fahrtechnischen Erfahrungen wertvolle Hinweise zum Problem der Filtration (vgl. Punkt 3, S. 4) geben. Die Rohchemie hat die Berücksichtigung fanden, ferner zum Empfang und Bewegen der Katalysatoren im Kreislauf (vgl. 1 u. 2, S. 4) und zur Überwachung des Fahrens des Kontakts (vgl. 3, S. 4).

Patentfragen:

Es wurden folgende Anmeldungen von Leuna herausgebracht.

O.Z.	Datum	I n h a l t
12 449	23.11.40	Kobalt-Kontakt für die Oxo-Reaktion mit karbonylverhindernden Zusätzen wie Cu
12 538	10. 1.41	Oxierung mit CO ₂ -armem Wassergas
13 059	24.10.41	Partielle Vergiftung des Oxo-Kontaktes zur Unterbindung der Hydrierung

Organisatorisches

Abgrenzung des Arbeitsgebietes

Nachdem das Oxo-Problem in Leuna im Februar 1940 aufgegriffen wurde, erfolgte gemäß Vereinbarung mit der Organischen Abteilung eine Arbeitsteilung dahingehend, daß die niederen gasförmigen Olefine, deren Reaktionsprodukte in das Lösungsmittelgebiet gehen könnten, von der Organischen Abteilung, die höheren Olefine vom Versuchslaboratorium bearbeitet werden sollten. Es ist in vorliegender Zusammenstellung daher nur das letztere Gebiet berücksichtigt.

Personelles

Das Oxo-Gebiet wurde im Versuchslaboratorium ab Februar 1940 von Dr. Gemasmer zuerst unter Leitung von Dr. Sneykal und Dr. Asinger und ab März 1941 bis Oktober 1941 mit Dr. Eckhardt gemeinsam bearbeitet. Beim Anschluß der Synol Arbeitsgruppe an das Versuchslaboratorium im August 1940 wurden die Oxo-Arbeiten von Dr. Gemasmer mit den Synol-Arbeiten zu einer Gruppe unter Leitung des Unterzeichneten vereinigt. Ab 1. Oktober 1940 arbeitet Dr. Berg auf dem Oxo-Gebiet über Verarbeitung der Produkt und andere ergänzende Fragen, ab 1. 1. 1941 Dr. Kappel über weitere Anwendung der Oxo-Reaktion und die entsprechenden Produkte.

Kontakte für die Oxo-Reaktion wurden bis September 1940 von Dr. Markus, von dann ab von Dr. Kula hergestellt.

Mit der Untersuchung der Produkte hat sich auf dem Nachmittelgebiet Dr. Richter von der Nachmittelgruppe des Versuchslaboratoriums, mit der Veresterung der Alkohole Dr. Berg der Organischen Abteilung befaßt.

Als Ingenieur bearbeitete das Problem bis März 1940 D. I. Briegl, bis Mai 1940 D. Scheidmann und ab August 1940 Dr. Elbel und Dr. Mauthner. Soweit das Technikum in No 225 betroffen wurde, war der zuständige Ingenieur D. I. Bach.

☞ Herrn Dir. Dr. Bütefisch
" Dir. Dr. v. Staden
" Dir. Dr. Strombeck
" Dr. Langheinrich
Versuchslabor. 5 x