

3441-30/501-78
Oberhausen-Holten, den 20.8.1942.

Abtg. FL La/ra.

000057 OXO

SYNTHESIS

Besprechung über die in Holten, Leuna und Ludwigshafen ausgeübten
Verfahren der Fettsäure-Synthese.

Am 14.8.42; Anwesend: Dr. Roelen, Dr. Büchner, Dr. Hansen, Dr. Hecke,
Dr. Lonke.

Roelen umreißt kurz nach vorliegende Schemen den Stand der Verfahren auf dem Gebiete der Fettsäure-Synthese: Der Stand in Holten ist wie bekannt der folgende: Das Verfahren arbeitet diskontinuierlich. Die Olefin-Kontaktaufschlammung wird in dem kalten und unter Normaldruck stehenden Oxo-Ofen eingepumpt. Nach Aufdrücken von Wassergas und Aufheizen wird das Gas im Kreislauf so lange durch die Suspension geleitet, bis die Gasaufnahme beendet ist. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 - 60 Minuten. Anschliessend wird das Oxo-Produkt in den vorgeheizten unter H_2 -Druck stehenden Hydrierofen unter Benutzung eines Druckgefälles überführt, und die Hydrierung durch Führen des H_2 im Kreislauf ebenfalls innerhalb 30 - 60 Minuten durchgeführt. Nach der Filtration des Produktes wird der Kontakt auf dem Filter mit Frischolefin angemaischt und von neuem den in zwischen vom Restgas entspannten Oxo-Ofen eingeführt. In Leuna wird nach folgendem kontinuierlichen Verfahren gearbeitet: In kontinuierlichem Betrieb wird die Kontakt-Olefin-Suspension aus dem Annaischbehälter von oben in den unter Druck stehenden Oxo-Ofen gepumpt. Das vom Schwefel befreite Wassergas (Reinigung mit Grudekoks) wird vorgeheizt, von unten durch die Suspension geleitet. Das oben aus dem Ofen austretende Restgas enthält flüchtige Kobaltverbindungen, welche durch Behandlung mit Frischolefin unter Druck ausgewaschen werden. Die Trennung des kobalthaltigen Waschlöses vom Gas erfolgt in einem Druckabscheider, aus dem das Öl in den Ofen zurückfließt, während das gereinigte Restgas in den Gaskreislauf zurückgelangt. Aus dem unteren Teil des Ofens wird die Kontaktsuspension über einen Kühler in eine Vorlage entspannt, um die gelösten Gase, besonders das CO und flüchtige Kobaltverbindungen, aus der Flüssigkeit zu entfernen. Die Bindung des CO aus den hierbei entweichenden Gasen geschieht in einer mit Einsatzöl besetzten Waschkolonne. Die entgaste Suspension wird in den unter Druck stehenden Hydrierofen gepumpt und mit vorgeheiztem S -feinstgereinigtem und durch einen Methanisierungs-Ofen vom CO befreiten Wasserstoff behandelt. Das oben aus dem Ofen austretende Gas wird, nachdem es gekühlt und einen Abscheider zur Entfernung mitgerissener Flüssigkeitsanteile durchlaufen hat, in den H_2 -Kreislauf zurückgeführt, während die Suspension in einen mit Rührwerk versehenen Entspannungsbehälter abgelassen und von hier aus auf das ebenfalls mit Rührwerk versehene Filter für Abtrennung des Kontaktes aufgegeben wird. Nach Zugabe von frischem Einsatzöl gelangt der Kontakt erneut über den Maischbehälter zum Einsatz in den Oxo-Ofen. In Ludwigshafen wird folgendes Verfahren benutzt: Der Oxo-Ofen wird kontinuierlich mit vorgewärmtem Einsatzöl, das fettsaures CO gelöst enthält, beschickt. Das ebenfalls vorgewärmte Wassergas streicht von oben nach unten durch den Ofen und gibt nach dem Verlassen des Ofens seine Wärme in einem Wärmeaustauscher an das Frischgas ab. Das Oxo-Produkt wird aus einem unter dem Ofen befindlichen Abscheider in die Entkobaltungskolonne entspannt. Die Entkobaltung arbeitet derart, dass das Aldehydprodukt von oben durch eine mit Bimsstein gefüllte Kolonne rieselt und der Flüssigkeit ein H_2 -Strom entgegen geführt wird. Während die CO -

Lösung über die Co-Aufarbeitung wieder zum Einsatz gelangt, wird das Co-freie, fast farblose Aldehydprodukt nach Zusatz eines Cu-Cr-O-Kontaktes in den Hydrierofen gedrückt, wo im Gleichstrom die H₂-Behandlung erfolgt.

Roelen gibt dann zu den einzelnen Verfahren folgende Erläuterungen und beurteilt sie wie folgt:

Holtens: Dem diskontinuierlichen Betrieb haften die bekannten Nachteile jedes Chargenbetriebes, vor allem der geringen Raumzeitausbeute, an: auf die in Lösung beobachteten im Reaktionsgas enthaltenen flüchtigen Kobaltverbindungen wurde im Holtener Versuchsbetrieb bisher keine Rücksicht genommen. Es sollen aber sobald als möglich analytische Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt werden. Die in Louna festgestellte Schädlichkeit des CO im Wasserstoff der Hydrierstufe wurde beim Chargenbetrieb in Holtens nicht beobachtet.

Leuna: Die Oxo-Stufe erreicht hohe Raumzeitausbeuten. Diesen Vorteil stehen das Arbeiten in der Sumpffase und die Erfassung der im Reaktionsgas flüchtigen Co-Verbindungen als Nachteile gegenüber.

Ludwigshafen: Nach Angaben der Bearbeiter ist die Oxo-Stufe noch nicht in genügendem Umfange durchforscht, um eine endgültige Gestaltung des Verfahrens angeben zu können. Über das Rieselverfahren, das sich wegen starker Co-Austragung aus dem Kontakt nicht im kontinuierlichen Betrieb durchführen liess, wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem zusammen mit dem Einsatzöl gelöstes Kobalt in den Reaktionsraum eingeführt wird. Diese Kobaltlösungen gehen erst unter den Bedingungen der Oxo-Synthese in eigentliche aktive Verbindungen über, welche ihrerseits die Wassergasanlagerung vermitteln. Anfangs kam Hexahydrobenzoesaures Kobalt zur Anwendung; heute wird das Kobalt in Vorläuffettsäuren gelöst. Die Einführung von synthese-fremden Stoffen bedeutet nach Ansicht der Bearbeiter keinen Nachteil, da es sich um keine erheblichen Mengen handelt. Über die Nickelkatalyse ergaben sich bei der Besprechung wegen Fehlens genügend klarer Angaben keine festen Vorstellungen. Im wesentlichen handelt es sich um eine Behandlung des Aldehydproduktes mit H₂ unter Normaldruck in der Wärme. Der Vorteil des Verfahrens wird darin gesehen, dass die Sumpffase vermieden wird, keine flüchtigen Kobaltverbindungen auftreten und der Hydrierstufe ein Co-freies Produkt zugeführt wird, was das Arbeiten mit einem Spezialhydrierkontakt ermöglicht. Als wesentlicher Nachteil müssen die bisher geringen Raumzeitausbeuten der Oxo-Stufe gelten.

Für die Weiterentwicklung der Fettalkohol-Synthese in Holtens zum kontinuierlich erarbeitenden Verfahren hält es Roelen für angebracht, das von Ludwigshafen vorgeschlagene Verfahren derart umzugestalten, dass die Oxo-Stufe eine dem Leuna-Verfahren gleichkommende Raumzeitausbeute erreicht. Hierzu schlägt Roelen vor, mit Co-Karbonyllösungen zu arbeiten, d.h. dem Prozess der eigentlichen Kontaktbildung, der nach dem Ludwigshafener Verfahren im Synthesofen stattfindet, in einem getrennten Arbeitsgang (Karbonylofen), durchzuführen. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist anzunehmen, dass ein Teil des Co nach der Reaktion als metallisches Kobalt bzw. Kobaltrcarbonat anfällt, während ein anderer Teil im Reaktionsprodukt gelöst bleibt. Um in der Hydrierstufe mit dem in Ludwigshafen angewandten Cu-Cr-O-Kontakt arbeiten zu können, muss für das Aldehydprodukt eine entsprechende Entkobaltungsmethode ausgearbeitet werden. Büchner schlägt das Arbeiten mit Salzlösungen vor. Das von Roelen vorgeschlagene Verfahren sieht demnach folgende Arbeitsgänge vor:

Co-Karbonylherstellung Durchschrift

1. Co-Karbonylherstellung
2. Oxo-Reaktion mit Karbonyl
3. Entkohlaltung und Co-Regenerierung
4. Hydrierung mit Cu-Cr-O-Kontakt.

Für die Durchführung des angegebenen Verfahrens der Fallschlack-Synthese mittels Kobaltkarbonyl ergeben sich folgende drei Hauptprobleme:

1. Herstellung des Kobaltkarbonyls
2. Erreichung einer hohen Raumzeitausbeute in der Oxo-Stufe
3. Entkohlaltung des Aldehydproduktes.

Um den katalytischen Wirkungskomplex zu prüfen und einer Lösung entgegen zu führen, wird vereinbart, dass Hansen die Herstellung des Kobaltkarbonyls im Autoklaven, Fritzsche während der Abwesenheit von Lemke die kontinuierlichen Syntheseversuche im Ofen 9 und Büchner die Entkohlaltung der Produkte übernehmen sollen.

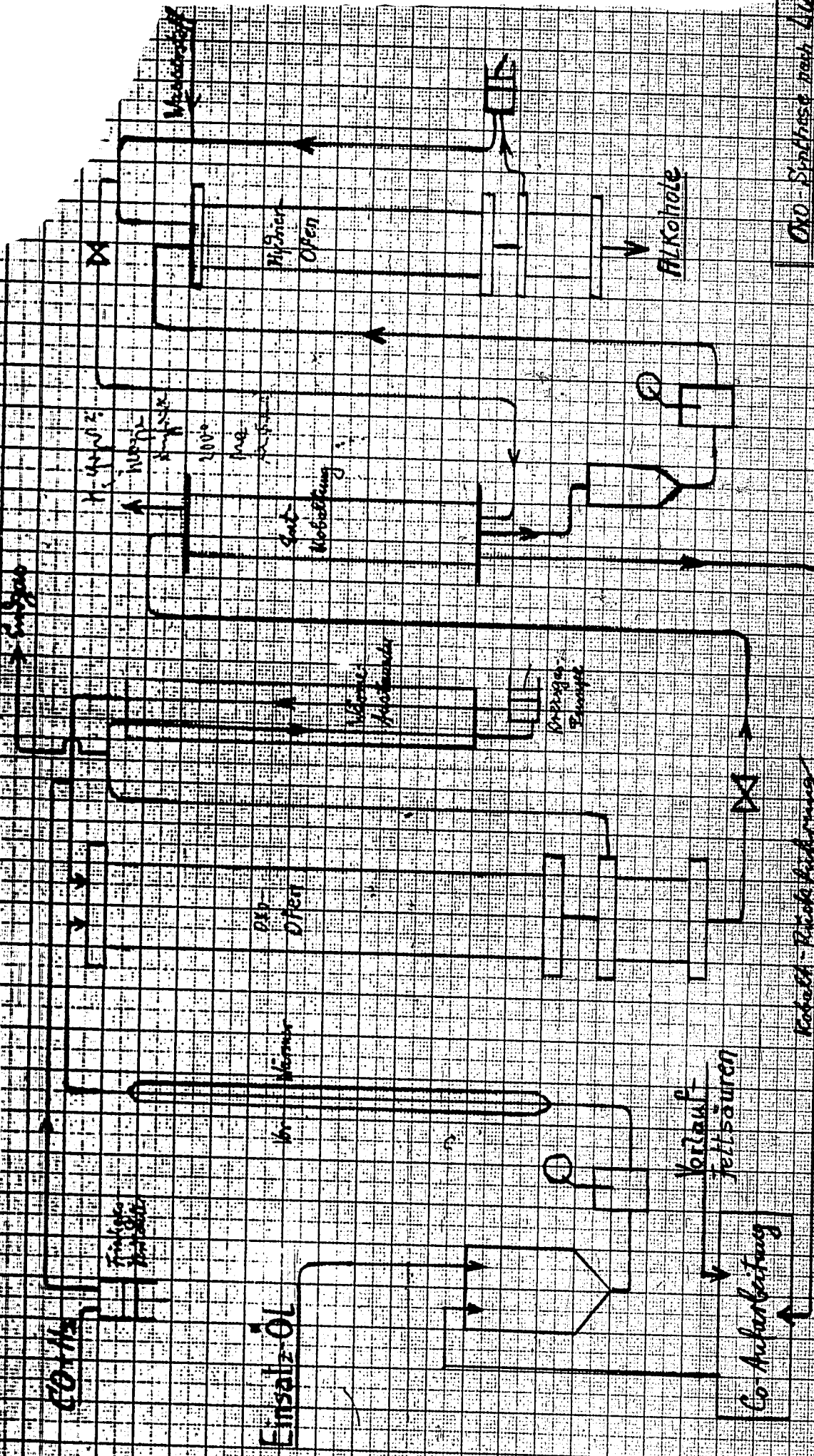
Um auf weite Sicht Versuche im kontinuierlichen Betrieb fahren zu können, werden folgende Apparaturen, Neuerstellungen bzw. Umbauten vorgesehen:

1. Aufstellung eines neuen Synthese-Ofens mit 14 l Inhalt anstelle des jetzigen Ofen 7. 1 Kompressor soll der seiner Zeit als Umlaufpumpe umgebaute Cürth dienen.
2. Aufstellung des grossen Rührautoklaven im jetzigen Autoklavenraum. Unterbringung der kleinen Autoklaven im Versuchsraum.
3. Zur Entlastung des Oxo-Bauges Aufstellung der grossen Vakuumpumpe im Autoklavenraum.

Die kontinuierlichen Synthese-Versuche mit Karbonyl sollen ungeschert oben genannten Umbauten sobald wie möglich in Angriff genommen werden.

Hdr.: Hl.
Bü.
Fri.
Han.
Jac.
Lm.

076050



ORD-Synthese nach LIL
 1. Erreichen von 20% n. n.
 2. mind. 10% von 8-9 n. n.
 Reaktor 8.8.63

Kobalt-Bleisäure
 WPP 6 V
 200 mA

Co-112

Einsatz-ÖL

Co-Anarbeitung

Vorlauf-Fettsäuren

Kobalt-Bleisäure

ALKohole

999061

Herrn J a c o b . . .

Betr.: Oxo-Synthese.

Um über die Wirksamkeit der Cu-Cr-Oxydkatalysatoren nähere Kenntnisse zu erlangen, bitte ich folgendes zu versuchen.

- 1) Aus einem geeigneten Benzinolefin wird in der üblichen Weise mittels normalem Co-Katalysator Aldehyd hergestellt und vom Co-Katalysator abfiltriert. Der erhaltene Co-haltige Rohaldehyd wird anschliessend bei 100 - 150° in Gegenwart von Cu-Cr-Oxyd mit Wassergas behandelt. Bei dem Umfüllen ist die Luft-ausschliessen.

Bei einem zweiten Versuch ist statt Wassergas Wasserstoff zu verwenden.

Im ersten Falle sollten nur die metallorganischen Verbindungen, im zweiten Falle auch der Aldehyd (zum Alkohol) hydriert werden.

- 2) Wenn diese beiden Versuche das erwartete Ergebnis bringen, so wäre damit eine selektive Hydrierung gelungen, je nachdem ob Kohlenoxyd zugegen war oder nicht. Damit wäre über die in der Literatur bereits beschriebenen Möglichkeiten ein weiteres Mittel zur Erzielung von Selektivität bei der Hydrierung mittels Cu-Cr-Oxydkatalysatoren gefunden. Wir sollten diese Arbeitsweise dann auf einige andere Fälle anwenden, z.B. auf Acrolein-homologe usw., wobei insbesondere die Kohlenoxyd-Konzentrationen zu variieren wären.
- 3) Es wäre festzustellen, wie sich CuO, bzw. Cr₂O₃ allein, sowie oxydische Gemische anderer Zusammensetzung verhalten, z.B. Zn-Cr-Oxyd, Cu-Al-Oxyd, usw, wobei besonders die Regenerierbarkeit in Gegenwart des Co-Katalysators zu berücksichtigen wäre.

Ddr.: Hl.

Han.



000062

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Oxo-Katoren.

Wir sollten versuchen, die neuen Kator-Gemische für die Oxo-Synthese in stückige Form zu bringen. Dies wäre z.B. auf zweierle Weise möglich:

Zunächst könnte man das Gemisch aus reduziertem Kobalt-Kator und fertig zersetztem Kupfer-Chrom-Kator zu Pastillen pressen, oder aber man könnte statt Kupferoxyd-Chromoxyd-Gemische oder Zinkoxyd-Chromoxyd nehmen, wie dies bereits bekannt ist.

Da Zinkoxyd unter den Bedingungen unserer normalen Reduktion nicht reduziert wird, so könnte man auch versuchen, dem ausgewaschenen Kuchen des Kobalt-Kators das fertig hergestellte Gemisch aus Zinkoxyd und Chromoxyd zuzumischen in der Annahme, daß letztere bei der Reduktion nicht verändert werden. Gegebenenfalls könnte man auch Zinkoxyd allein oder zusammen mit ~~zix~~ Chromoxyd gleichzeitig mit dem Kobalt ausfallen.

3322 50 lb - 75 Ni - 15 H₂O₂ - 200 H₂O
 31 50 lb - 70 Ni - 15 H₂O₂ - 200 H₂O
 30 50 lb - 70 Ni - 15 H₂O₂ - 200 H₂O

000064

30 50 lb - 75 Ni - 15 H₂O₂ - 200 H₂O

100 lb - 15 H₂O₂ - 200 H₂O

3670 75 lb - 25 Ni - 5 H₂O₂ - 200 H₂O

37 70 lb - 50 Ni - 15 H₂O₂ - 200 H₂O

3552 50 lb - 25 Ni - 5 H₂O₂ - 10 H₂O₂ - 200 H₂O

34 100 Ni - 15 H₂O₂ - 50 H₂O

38 100 lb - 100 Ni - 15 H₂O₂ - 200 H₂O

4 100 lb - 15 H₂O₂ - 200 H₂O

30 25 lb - 25 Ni - 10 H₂O₂ - 5 H₂O₂ - 200 H₂O

3506 100 Ni - 15 H₂O₂ - 50 H₂O

05 100 Ni - 15 H₂O₂ - 10 H₂O₂ - 200 H₂O

04 25 lb - 25 Ni - 10 H₂O₂ - 5 H₂O₂ - 200 H₂O

03 65 lb - 35 Ni - 10 H₂O₂ - 5 H₂O₂ - 200 H₂O

3472 50 lb - 50 Ni - 15 H₂O₂ - 2 H₂O₂ - 200 H₂O

000005

Herrn Dr. L e m k e .

Betr.: Oxo-Synthese.

Für die Durchführung der Oxo-Synthese in kontinuierlicher Fahrweise, z.B. mittels Karbonyllösung, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, nämlich das Durchpumpen des Gases durch eine Flüssigkeitssäule und das Durchrieseln der Flüssigkeit durch eine Füllkörpersäule. Die letztere Anordnung ist nicht ohne weiteres durchführbar bei Suspensionen, welche zum Absetzen neigen, und ergibt ferner Schwierigkeiten bei grösseren Apparaten infolge der hohen Wärmetönung der Reaktion, da entweder die Füllkörpersäule in zahlreiche Rohre von genügend geringem Querschnitt unterteilt werden muss, oder da wärmeableitende Einbauten, wie z.B. wasserdurchflossene Rohre, innerhalb der Füllkörper untergebracht werden müssen.

Diese Schwierigkeit entfällt beim Durchpumpen des Gases durch eine Flüssigkeitssäule, wobei die Beherrschung der Reaktionswärme viel einfacher ist. Andererseits bietet die Füllkörpersäule den grossen Vorteil des Konzentrationsgefälles, so dass man z.B. bei genügend langsamem Strömen des Äthylens in einem Durchgang vollständig aufarbeiten könnte. Diese Möglichkeit besteht beim Arbeiten mit Flüssigkeitssäule, so wie wir dies jetzt ausführen, nicht.

Ich schlage daher vor, die Flüssigkeitssäule durch Einbauten mit engen Durchlässen in Abteilungen derart zu unterteilen, dass von Kammer zu Kammer ein Konzentrationsgefälle erreicht wird. Im einfachsten Falle könnte dies durch kreisrunde Bleche mit einer entsprechend grossen Öffnung zum Durchtritt des Gases und der Flüssigkeit erreicht werden, wie dies aus Figur 1 der beiliegenden Skizze zu ersehen ist. Da wir aber in den meisten Fällen mit der Anwesenheit fester Stoffe, welche sich absetzen können, zu rechnen haben (z.B. Karbonylschlamm), so wird es zweckmässig sein, nicht ebene Bleche sondern Blechtrichter einzubauen. Man könnte diese Trichter an der Gefässwand eng anliegen lassen, so dass Gas und Flüssigkeit nur durch eine in dem Blech angebrachte Öff-

Durchschrift

- 2 -

nung Übertreter können, siehe Figur 2. Oder man könnte zwischen Oberkante der Trichter und der Gefäßwandung einen Zwischenraum lassen, durch welchen das Gas nach oben treten kann, während die Flüssigkeit zusammen mit den festen Stoffen durch eine untere Öffnung Übertreten kann, siehe Figur 3. Um den Gasstrom absulen und zu verteilen, könnte man über der Durchtrittsöffnung bei Anordnung nach Figur 2 einen weiteren oben geschlossenen Trichter anbringen (Figur 4), dessen Unterkante noch in an sich bekannter Weise Ausparungen zur Verteilung des Gases aufweisen kann (Figur 5).

Es ist nicht ohne weiteres voranzusehen, ob eine der beschriebenen Anordnungen oder andere Ausführungsformen für unsere Zwecke besonders geeignet sind. Dies könnten wir durch Modellversuche in Glasrohren ermitteln.

Für die Herstellung von Propylaldehyd mittels Kabonyllösung könnten wir mittels derartiger Einbauten unter Umständen erreichen, dass wir die Vorteile des Arbeitens mit Konzentrationsgefälle erreichen, obgleich wir nur einen einzigen Ofen zur Verfügung haben, also nicht in mehreren Stufen fahren können und ohne dass die Schwierigkeiten des Rieselsystems auftreten. Es ist festzustellen, ob man zweckmässig Gas und Flüssigkeit im Gegenstrom oder im Gleichstrom zueinander führt.

Es ist ferner festzustellen, ob derartige Einbauten auch bei der Nass-Synthese von Kohlenwasserstoffen vorteilhaft benutzt werden können.

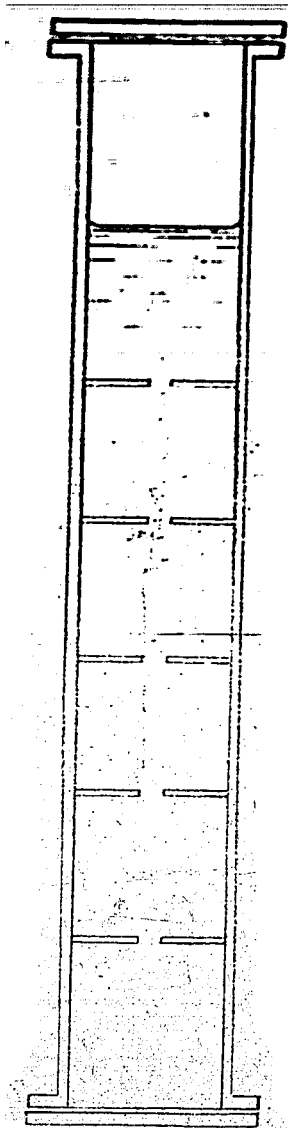
Ddr.: Hg.

Fri.

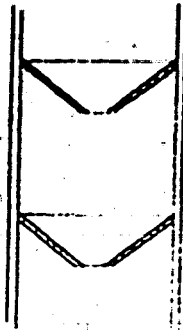
Hl. >

Han.

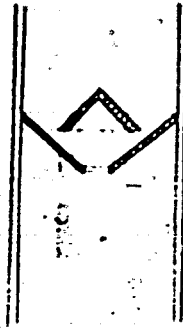
Verteilung von Flüssigkeit - Öfen.



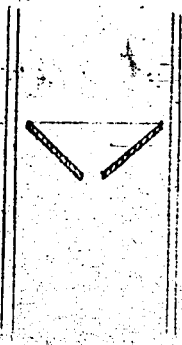
1.



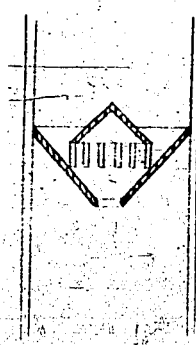
2.



4.



3.



5.

600068

Arbeitsprogramm Oxo-Synthese, insbesondere zur
Erzeugung von Propylaldehyd.

A.) Abtrennung des C₃-al.

Nach Fertigstellung der Hochdruckkumlaufpumpe ist die Aus-
tragung des P.-Aldehyds mittels eines hohen Gaskreislaufes
experimentell so zu verwirklichen, daß ausreichende Unter-
lagen für die Anwendung dieser Arbeitsweise bei der neuen
Italien-Anlage zur Verfügung stehen.

B.) Feste Kataloren.

- 1.) Läßt sich eine Karbonyl-Bildung vermeiden, indem man mit
entsprechend geringem Kohlenoxyd-Teildruck fährt (mein
Schreiben vom 24. 11. 1941) ?
- 2.) Regeneration durch trockene Behandlung mit Wasserstoff
bei 350° - 400°.
- 3.) Regeneration durch Behandlung mit konzentriertem Wasser-
gas (CO) unter Bedingungen, welche der Karbonyl-Bildung mög-
lichst günstig sind, ohne nachfolgende Zerstörung des Kar-
bonyls z.B. durch Hydrierung, zweckmäßig innerhalb der ur-
sprünglichen Suspension, jedoch in Abwesenheit von Olefinen.
- 4.) Anwendung von naß reduzierten Kobalt.
- 5.) Anwendung von wie üblich gefälltem Kobalt, jedoch ohne
jeden Zusatz und so weit wie möglich reduziert.

C.) Karbonyle als Kataloren.

- 1.) Alle Beteiligten sind immer wieder darauf hinzuweisen,
daß flüchtige Metallkarbonyle sehr giftig sind ! Die verant-
wortlichen Versuchsleiter haben so gründlich wie möglich für
Schutzmaßnahmen zu sorgen !
- 2.) Welche Mindestkonzentration in gCo/l genügt für die nor-
male Umsetzung höherer Olefine, bzw. des Aethylens ?
- 3.) Kann man mit Karbonyl auch Olefine bzw. Aldehyde
hydrieren ?

Wenn nicht, kann man durch Erhöhung der Reaktionstemperatur die Umsetzung beschleunigen, bzw. mit geringerer Karbonylkonzentration arbeiten, ohne daß Alkoholbildung eintritt ? Dies gilt besonders für das Arbeiten mit Eisenkarbonyl.

4.) Kann man mittels Karbonyl die Aldehyd-Bildung bei tieferer Temperatur oder bei geringeren Druck durchführen, als mit festem Katalysator ?

5.) Unterbleibt bei der Aldehyd-Synthese mittels Karbonyl die Bildung höhermolekularer Nebenprodukte ?

6.) Kann man durch Anwendung genügend hoher Karbonyl-Konzentrationen die vollständige Aufarbeitung des Äthylens erleichtern?

7.) Herstellung ~~des~~ von Karbonyl:

- a. durch Herausdestillieren im kohlenoxydhaltigen Gasstrom aus metallischem Kobalt,
- b. in Gegenwart von Lösungsmitteln, von solchen, deren Siedepunkt unterhalb der Zersetzungstemperatur des Karbonyls liegt, sodaß durch Abdampfen des Lösungsmittels konzentriertes Karbonyl gewonnen werden kann von solchen, welche anschließend als Hilfsflüssigkeit bei einer Aldehyd-Synthese benutzt werden, durch Aufschlännen des Metalles in dem Lösungsmittel, durch Berieseln von körnigem Metall in Gegenwart CO-haltiger Gase, durch Ausfrieren aus der Lösung.

8.) Herstellung von Propylaldehyd:

- a. Herstellung einer karbonylhaltigen Hilfsflüssigkeit, nach 7.,
- b. Oxo-Synthese im Steigrohr wie üblich, mit konzentriertem Äthylen-Wassergas-Gemisch, mit H₂-reichem Gas und unter Austragung des Aldehyds mittels hohem Gaskreislaufs (Karbonylverbleib ??),
- c. Aufarbeiten des flüssigen Reaktionsproduktes: Abfiltrieren kobalthaltiger Ausscheidungen, bzw. vor dem Filtrieren behandeln mit Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten

der Alkalien oder Erdalkalien (fest oder in Lösung), zur Zerstörung der Kobaltseifen,

Wasserwaschung; Gewinnung des in Lösung gelangenen Aldehyds usw. durch Destillation nach vorheriger Zentralisation; fraktionierte Destillation des Hauptproduktes und der Hilfsflüssigkeit,

vor der Behandlung mit Alkalien oder Säuren, bzw. ohne diese: begrenzte Oxydation mit Luft, sodas gerade alles Metall in fettsäuren Salz übergeht, anschließend fraktionierte Destillation und oder Wasserwaschung.

Direkte fraktionierte Destillation der flüssigen Reaktionsprodukte nach Zugabe von anorganischen oder organischen Säuren, um Ausscheidung oder Flüchtigkeit des Metalls zu verhindern.

Rückführung der Hilfsflüssigkeit.

- 9.) Wird die Oxo-Synthese mittels Karbonyl durch etwaige Verunreinigungen des Gases (Sauerstoff) oder des Äthylens beeinträchtigt?
- 10.) Wird die Oxo-Synthese mittels Karbonyl durch die Gegenwart von Kohlendioxid beeinflusst?
- 11.) Anwendung von Karbonyl als Kator bei der Anlagerung an Acetylen oder dessen Derivate.
- 12.) Feststellen der Unterschiede im Verhalten der Carbonyle des Kobalts, Eisens und Nickels.
Sind etwa Carbonyle noch anderer Metalle brauchbar?
- 13.) Kann man mittels Karbonyl Anlagerungen an andere als C-C-Bindungen bewirken (mein Schreiben vom 24. 4. 39)?
- 14.) Lassen sich Additions-Verbindungen von Karbonyl an Olefin präparativ herstellen? Wenn ja, wie verhalten sie sich bei der vorsichtigen Hydrierung?

D.) Kolloides Kobalt als Kator.

Das im Filtrat des Alkoholextraktes eines gebrauchten Propylaldehyde ^{Kators} befindliche Kobalt war für die Oxo-Synthese mit Hexen katalytisch brauchbar. Dieses Kobalt war vermutlich

Kolloid gelöst. Kolloides Kobalt geht unter den Bedingungen der Oxo-Synthese wahrscheinlich schnell und vollständig in Karbonyl über und wird auf diese Weise wirksam.

Der Übergang von festem Katalysator zum Karbonyl bringt voraussichtlich u.a. folgende Vorteile. Bei der Synthese selbst unterbleiben unerwünschte Nebenreaktionen und beim Füllen und Entleeren der Druckgefäße tritt kein Ausschleifen der Ventile ein. Beide Vorteile können auch mit kolloidem Kobalt erzielt werden.

Es müßte daher untersucht werden, ob es vorteilhafter ist, durch vor die Oxo-Synthese geschaltete Arbeitgänge das Kobalt in den kolloiden oder jedenfalls sehr fein verteilten Zustand oder in Karbonyl überzuführen.

Man könnte z.B. wie folgt verfahren:

Wiedergewinnung des Kobalts durch Säurewaschung,

KaB-Reduktion (mit Magnesium),

Behandlung in einer Kolloidmühle, wobei die Kolloid-Bildung in bekannter Weise durch Zusatz von Schutzstoffen und dergl. (Alkoholen) gefördert werden kann.

Zunächst sind Versuche mit auf verschiedene Weise gewonnenem kolloidem Kobalt anzustellen.

Ferner ist festzustellen, ob auch andere in organischen Lösungsmitteln lösliche Kobaltverbindungen als Karbonyle die Wassergas-Anlagerung bewerkstelligen können, z.B. fettsaure Salze (Formiat, Propionat, Salze der höheren Fettsäuren, z.B. Stearat)

Ddr.: Ma. BH. Pri. El. Han. Jac.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

050072

3441
Oberhausen-Holten, d. 5.8.43
Abt. FL Ros/11b.

Herrn F r e d e r .

Betr.: Chlorhaltige Exoprodukte.

Wir haben bereits versucht, an chlorhaltige Olefine Wassergas anzulagern, jedoch ohne Erfolg. Diese Versuche wurden mit aufgeschlammtem Co-Kator ausgeführt. Dabei nahm das Kobalt das Chlor heraus.

Ich bitte nun zu versuchen, ob das Chlor in Olefinen unverändert bleibt, wenn man das Kobalt, bzw. Eisen in Form von gelöstem Karbonyl anwendet.

Ddr.: Dr. Heckel
Dr. Lemke

