

101071

~~1119 929~~

**Arbeitsprogramm Ozon-Synthese, insbesondere zur
Erzeugung von Propionaldehyd.**

A.) Abtrennung des C_3 -al.

Nach Fertigstellung der Hochdruckanlage ist die Aus-
tragung des F_2 -Aldehyds mittels eines hohen Geschwindigkeits-
experimentell zu verwirklichen, das ausreichende Unter-
lagen für die Anwendung dieser Arbeitsweise bei der neuen
Italien-Anlage zur Verfügung stehen.

B.) Zeitskizzen.

1.) Läßt sich eine Karbonyl-Bildung vermeiden, indem man mit
entsprechend geringem Kohlenoxyd-Teildruck fährt (nach
Schreiben vom 24. 11. 1941) ?

2.) Regeneration durch trockene Behandlung mit Wasserdampf
bei $350^\circ - 400^\circ$.

3.) Regeneration durch Behandlung mit konzentriertem Wasser-
gas (CO) unter Bedingungen, welche der Karbonyl-Bildung mög-
lichst günstig sind, ohne nachfolgende Sauerstoffung des Kar-
bonyls z.B. durch Hydrierung, zweckmäßig innerhalb der ur-
sprünglichen Suspension, jedoch in Abwesenheit von Glafine.

4.) Anwendung von maß reduzierten Kobalt.

5.) Anwendung von wie üblich gefüllten Kobalt, jedoch ohne
jeden Zusatz und so weit wie möglich reduziert.

C.) Karbonyl als Internat.

1.) Alle Beteiligten sind inner wieder darauf hinzuwirken,
das flüchtige Metallkrebonyl sehr giftig sind ! Die verant-
wortlichen Versuchsführer haben so gründlich wie möglich für
Sicherheitsmaßnahmen zu sorgen !

2.) Welche Mindestkonzentration in g/l genügt für die nor-
male Umsetzung höherer Glafine, bzw. des Acetylens ?

3.) Kann man mit Karbonyl auch Glafine bzw. Aldehyde
hydrieren ?

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

4.) Kann man mittels Karbonyl die Aldehyd-Bildung bei niedriger 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 Kohlenstoffkonzentration die vollständige Aufarbeitung des Äthylens erschließen?

7.) Herstellung des von Karbonyl:

a. durch Herabdestillieren in kohlenstoffhaltigen Gasstrom aus metallischem Kobalt,

b. in Gegenwart von Lösungsmitteln,

von solchen, deren Siedepunkt unterhalb der Zersetzungstemperatur des Karbonyls liegt, wobei durch Abdampfen des Lösungsmittels konzentriertes Karbonyl gewonnen werden kann

von solchen, welche anschließend als Hilfsflüssigkeit bei einer Aldehyd-Synthese benutzt werden,

durch Aufschmelzen des Metalls in dem Lösungsmittel,

durch Verfließen von flüchtigem Metall in Gegenwart CO-haltiger Gase,

durch Ausfrieren aus der Lösung.

8.) Herstellung von Propylaldehyd:

a. Herstellung einer kohlenstoffhaltigen Hilfsflüssigkeit, nach 7.,

b. C₃-Synthese im Steigrohr wie üblich,

mit konzentrierten Äthylens-Verweilgas-Gemischen,

mit H₂-reichem Gas und unter Anstrahlung des Aldehyds mittels hohen Geschwindigkeits (Karbonylverleib 77),

c. Aufarbeiten des flüssigen Reaktionsproduktes:

Abfiltrieren kobalthaltiger Anreicherungen, bzw. vor dem

Filterieren Behandeln mit Oxid-, Hydrazin- oder Karbonaten

01073

Der Alkalien oder Erdsalzen (fest oder in Lösung), zur
Herstellung der Kobaltseifen,

Stärkewaschung: Gewinnung des in Lösung gegangenen Aldehyds
u. durch Destillation nach vorheriger Neutralisation;
fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes und der
Hilfsflüssigkeit,

vor der Behandlung mit Alkalien oder Säuren, bzw. ohne
diese: begrenzte Oxidation mit Luft, sodann gerade alles
Metall in fettsäurem Salz übergeht, anschließend fraktion-
ierte Destillation und oder Wasserewaschung.

Direkte fraktionierte Destillation der flüssigen Reaktions-
produkte nach Zugabe von anorganischen oder organischen
Ethern, um Ausscheidung oder Flüchtigkeit des Metalls zu
verhindern.

Rückführung der Hilfsflüssigkeit.

- 9.) Wird die Oxo-Synthese mittels Karbonyl durch ständige Ver-
unreinigungen des Gases (Sauerstoff) oder des Leuchtens
beeinträchtigt ?
- 10.) Wird die Oxo-Synthese mittels Karbonyl durch die Gegenwart
von Kohlendioxid beeinflusst ?
- 11.) Anwendung von Karbonyl als Katalysator bei der Anlagerung an
Acetylen oder dessen Derivate.
- 12.) Feststellen der Unterschiede im Verhalten der Karbonyle
des Kobalts, Nickels und Nickels.
Sind etwa Karbonyle 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 Olefine
preparativ herstellen ? Wenn ja, wie verhalten sie sich
bei der vorsichtigen Hydrierung ?

D.) Kolloidaler Kobalt als Katalysator.

Das im Filtrat des Alkoholextraktes eines gebrauchten Propyl-
aldehyd-Katalysators ^{Katalysator} Kobalt war für die Oxo-Synthese mit
Hexan katalytisch brauchbar. Dieses Kobalt war vermutlich

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

Der Übergang von festen 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 kolloiden Kobalt erreicht werden.

Es müßte daher untersucht werden, ob es verteilbar ist, durch vor die Ozon-Synthese geschaltete Arbeitsgänge dem 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 Säureessenzung.

NaB-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 gewonnenen kolloiden Kobalt anzustellen.

Ferner ist festzustellen, ob auch andere in organischen Lösungen mitteln lösliche Kobaltverbindungen als Karbonyl die gewünschten Anlagerung bewerkstelligen können, z.B. Fettsäure Salze (Formiat, Propionat, Salze der höheren Fettsäuren, z.B. Stearid

Direkt. Ma. Hl. Fri. Hl. Han. Jas.

Ree