

00045

3445-30/5 01-53

Propylaldehyde (oxo) Process

(Bombay)

Diskontinuierliche Herstellung von Propylaldehyd  
(Stand Mai 1943).

- A. Synthese: die Suspension von 30 kg Toluol und 5 l Mischkontakt werden mittels einer Lampe in den 90 l fassenden Reaktionsbehälter eingefüllt. Nach dem Aufdrücken von Wassergas bis 100 atü wird der Reaktionsraum durch Beheizung des Innenrohres auf 115° gebracht. Unter Einhaltung dieser Temperatur und eines Druckes von 150 atü wird sodann durch die Suspension ein Äthylen-Wassergasgemisch geleitet, welches durch Mischen der beiden Gase im Verhältnis 1:2,5 in der Saugleitung vor dem Kompressor hergestellt wird. Stündlich gehen durch die Suspension etwa 15 m<sup>3</sup> Reaktionsgas, während etwa 4 - 5 m<sup>3</sup> praktisch äthylenfreies Endgas den Ofen verlassen. Bei richtiger Fahrweise bleibt der Umsatz während 165 Minuten nahezu der gleiche. Nach Ablauf dieser Zeit ist der Ofen soweit gefüllt, dass die Reaktion unterbrochen werden muss. Nach dem Abkühlen des Ofens auf Raumtemperatur wird das Produkt in einen etwa 80 l fassenden Behälter gedrückt und das dabei entweichende äthylenhaltige Gas in einem Gasometer aufgefangen. Die Operationen vom Einfüllen über die eigentliche Synthese bis zum Entleeren des Ofens nehmen etwa acht Stunden in Anspruch.
- B. Filtration des Kontaktes: Im Sammelbehälter setzt sich der Kontakt im unteren Teil innerhalb von zwölf Stunden soweit ab, dass etwa 80% des Ofenproduktes über eine Filterkerze in die Destillierblase gepumpt werden können. Der Kontakt mit den restlichen 20% des Produktes werden mittels einer Zahnradpumpe auf das Filter befördert und bei geringen Drücken (2 - 3 atü) voneinander getrennt. Auf dem vorhandenen Filter können zwei Einsätze (10 l Kontakt) filtriert werden. Nachdem der Kontakt dreimal mit je 5 l Toluol gewaschen ist, wird er im Filter durch elektrische Wasserbeheizung getrocknet. Das Filtrat, die Wäscherflüssigkeit und das beim Trocknen entstehende Destillat werden in die Destillationsblase gepumpt.
- C. Wasserstoffbehandlung des Kontaktes: der trockene Kontakt wird im Filter, nachdem er durch den eingebauten Rührer aufgelockert worden ist, während 90 Minuten mit 250 - 270° heissem Wasserstoff behandelt. Der Gasdurchsatz beträgt 6 m<sup>3</sup>/h. Das Gas wird durch einen Kompressor im Kreise geführt. Nach der H<sub>2</sub>-Behandlung wird das Filter kaltgefahren. Das Ausbringen des Kontaktes geschieht durch Ausschleppen mit Toluol im Kreislauf. Der Kontakt kann nach Zugabe des in Lösung gegangenen Co wieder in die Synthese eingesetzt werden.
- D. Postillation: das Ofenprodukt und die Wäscherflüssigkeiten werden in einer 8 m hohen Kolonne destilliert. Zunächst geht die eine Äthylenfraktion bei 43° über. Diese fällt sich nach einigen Metern durch Ausscheidung von Eisenhydroxyd (entstanden durch Oxidation des in Ofenprodukt gelösten Fe-Karboxyl). Es folgt dann eine Zwischenfraktion 50 - 70°, welche bei der nächsten Destillation nochmals eingesetzt wird, da sie viel

$C_2H_5$  enthält. Nach einer weiteren Zwischenfraktion  $70 - 110^\circ$ , die ein Gemisch von Toluol, Propylalkohol und Diäthyläther darstellt, geht fast reine Toluol über (Sdp:  $110 - 112^\circ$ ). Die Fraktionen  $70 - 110^\circ$ , das Toluol und auch der Destillationsrückstand können als Hilfsflüssigkeit für die weiteren Einsätze benutzt werden.

3. Entkoblung: bei Verwendung reines Toluols als Hilfsflüssigkeit gehen nur geringe  $Co$ -Mengen aus dem Kontakt in Lösung (etwa 5% d. eingesetzten  $Co$ ). Werden aber Destillationsrückstände oder sauerstoffhaltige Destillate als Hilfsflüssigkeit benutzt, so werden bis zu 50% des  $Co$  aus dem Kontakt herausgelöst. Bei der Destillation fällt dieser Kobalt als Schlamm in der Blase aus. Im Destillationsrückstand verbleiben nur Mengen in der Größenordnung von etwa 0,5 - 1%  $Co$ . Es ist deshalb notwendig, den Schlamm in der Blase aufzurühren, zu filtrieren und, wie unter (C) beschrieben, einer  $H_2$ -Behandlung zu unterziehen, um das Kobalt wieder als Kontakt einsetzen zu können.

gez. Lenke.

Durchschrift

000718

Propanaldehyd

Monatsbericht Februar 1943.

Propionaldehyd-Synthese.

1. Grossversuche im 90'1 Ofen (Ofen 10).

Die im Vormonat begonnenen Grossversuche wurden fortgesetzt. Die Destillationsrückstände wurden jeweils wieder als Hilfsflüssigkeit eingesetzt. Bei den ersten 14 Versuchen konnten rund 170 kg Reinaldehyd gewonnen werden. Es gelang ferner, die Isolierung des im Reaktionsprodukt enthaltenen n-Propylalkohol. Hierzu wurden die toluolhaltigen zweiten Fraktionen (K.P. 70 - 115°) mit viel Wasser extrahiert. Bei der Destillation der wässrigen Auszüge wurde das bei 87,5° siedende azeotrope Gemisch mit 70% n-C<sub>3</sub>-ol und 30% Wasser erhalten. Gewonnen wurden bisher rund 19 kg azeotroper Fraktionen mit K.P. 87,5° = 13,5 kg C<sub>3</sub>-ol. Durch weitere Aufarbeitung der Destillate wird sich die Menge des C<sub>3</sub>-ol noch etwas erhöhen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen beträgt die C<sub>3</sub>-ol-Menge im Reaktionsprodukt mindestens 8% der C<sub>3</sub>-al-Menge.

An Reaktionswasser wurden isoliert 8,4 kg = 5% der C<sub>3</sub>-al-Menge. Die Kobaltbestimmungen in den Ofenprodukten und den Destillationsrückständen ergaben, dass bei Verwendung der Destillationsrückstände als Hilfsflüssigkeit grosse Mengen Kobalt (bis zu 50% der eingesetzten Kobaltmenge) aus dem Kontakt herausgelöst werden, die bei der Destillation zum grössten Teil in der Blase als Schlamm ausfallen.

2. Hydrierung von Nickölen.

Das bei den Versuchen im Ofen 9 durch wiederholten Einsatz gewonnene Nicköl wurde hydriert:

	OH.Z	CO.Z	NZ	VZ
Vor der Hydrierung	156	34	10	80
Nach der "	290	0	0	45.

Eine im Labor mit kleinen Mengen durchgeführte Vakuumdestillation ergab, dass es sich bei dem hydrierten Produkt um ein Gemisch verschiedener Alkohole handelt (Siedelage etwa 100 - 310°)

Durchschrift

Monatsbericht März 1943.

Propionaldehyd-Synthese.

1. Grossversuche im 90 l -Ofen (Ofen10), die im Februar unter Verwendung von Toluol als Hilfsflüssigkeit begonnen Versuche wurden im März fortgeführt und beendet. Insgesamt wurden 19 Versuche gefahren. Nur für die ersten 3 Versuche wurde Toluol verwendet (88 kg); für die folgenden 16 Einsätze wurde die bei den vorher gegangenen Einsätzen angefallenen Destillationsrückstände (Kochpunkt über ~~100~~ 110°) als Hilfsflüssigkeit verwendet. (490 kg insgesamt - 30 kg (Einsatz). Wie im Monatsbericht von Febr. 43 beschrieben, verlief die Synthese bei Verwendung von Destillationsrückständen an sich normal; als Nachteil muss die Tatsache angesehen werden, dass erhebliche Mengen Kobalt aus dem Kontakt herausgelöst wurden, welche bei der Destillation ~~mit~~ als Schlamm in der Blase ausfielen.

Nach 19 Versuchen fielen 154 kg Destillationsrückstand an, die folgende analytische Daten besaßen:

OH.Z = 79, CO.Z = 82, VZ = 68, NZ = 4, Jodzahl = 34,  $n_D^{40}$  1,4268.

Das in dem Prozess eingesetzte Toluol wurde zu etwa 50% wieder gewonnen; An Produkten wurden gewonnen:  
228 kg C<sub>3</sub>-Aldehyd rein, ca. 36 kg C<sub>3</sub>-Alkohol 70%ig (Azeotrop siedendes binäres Gemisch mit Wasser, K.P. 87,8) + 25 kg C<sub>3</sub>-ol rein. Wegen erheblicher Verluste beim Überführen der Produkte in die verschiedenen Apparaturen, beim Destillieren usw. liess sich eine genaue Produktbilanz bei den Grossversuchen noch nicht durchführen. Die Apparatur wird z.Zt. dahin gehend vervollkommen, dass bei der nächsten Versuchsreihe ein solches <sup>wöglich</sup> sein wird.

2. Hydrierung des bei den Grossversuchen angefallenen Destillationsrückstandes:

50 kg Destillationsrückstand der Versuche P 1 - 21 wurden im Ofen 1 hydriert. Das Produkt zeigte folgende Daten: OH.Z 242, CO.Z 37, VZ 68, NZ 4. Das Produkt wurde in der Hermannskolonne im Vakuum in einzelne Fraktionen zerlegt und diese in einer Laborkolonne weiterhin fein geschnitten. Die im niedrigst siedenden Anteile bestanden aus C<sub>3</sub>-ol (ca. 5%). Als nächste definierte Fraktion wurde das 2-Methyl-Pentanol 1 gewonnen (ca. 20%). K.P. 140 - 150,  $D_{20} = 0,823$ ,  $n_D^{20} = 1,4160$ , OH.Z = 470, VZ = 14, NZ = 0.

Die zwischen 170 - 180° siedende Fraktion besteht nach der Analyse zu etwa gleichen Teilen aus C<sub>3</sub>-ol und C<sub>12</sub>-Ester.

Die Untersuchung der zwischen 180 - 200° siedenden Fraktion ist noch nicht abgeschlossen. Es ist aber wahrscheinlich, dass sie C<sub>12</sub>-ol und C<sub>12</sub>-Ester enthält.

Der über 200° siedende Rückstand enthält wahrscheinlich Produkt mit einer C.Zahl über 12. Die Untersuchung ist im Gange.

3. Entwässerung von n-C<sub>3</sub>-Alkohol.

Man kann die bei 87,7° azeotrop mit Wasser siedende Fraktion durch Zugabe von Normalhexan gut entwässern, wenn man zu 100 ccm Alkohol wassergemisch 200 ccm n-Hexan gibt und nach Abtrennung des sich abscheidenden Wassers fraktioniert. Es geht zunächst eine bei 65° siedende azeotrope Fraktion Hexan-Alkohol mit nur 4% C<sub>3</sub>-ol über, während als Rückstand fast reiner Alkohol verbleibt.

Durchschrift

000420

*R. Müller*  
Oberhausen-Holten, den 7.4.1944.  
Abtg. FL Roe/Fu.

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: C<sub>3</sub>-Aldehyd.

Bei unseren halbtechnischen Versuchen haben wir folgende Raumzeit-Ausbeute an C<sub>3</sub>-Aldehyd erreicht:

5 Liter Hochdruck-Nutzraum geben in einer Stunde soviel Reaktionsprodukt, dass daraus 1 kg Rein-C<sub>3</sub>-Aldehyd gewonnen werden kann.

Einen derartigen Versuch können wir hier jederzeit vorführen.

000421

gebildeten Oxyde behandelt. Danach wird ein weiterer Metallübergang elektrolyt. aufgebracht. (H. P. 336 567 vom 29/11. 1940.)

**Deutsche Gold- und Silber-Scheidemetalle** vormalis Rossmar, Frankfurt a. M. **Elektrolytische Abscheidung von Metallen.** Diese, bes. Ag, werden aus alkal. Bädern, bes. Cyanidbädern, gefällt, wobei den Bädern etwa 0,01—30 g Se oder Te-Verbb. je Liter zugerechnet werden. Diese Zusätze erfolgen in Form leichtlösli. Salze, wie Na-Selenit, Außerdem kann man den Bädern noch S oder S-Verbb., organ. Säuren, bes. Fettsäuren, oder Kondensationsprodd. von Eisessigabbauprodukten (Lampone oder Lampone) setzen. Die Elektrolyse wird bei einer Stromdichte von etwa 4 Amp./qdm durchgeführt. Man erhält auf diese Weise außerordentlich hochglänzende Metallüberzüge, die sich außerdem durch große Härte auszeichnen. (H. P. 64 857 vom 6/8. 1940, ausg. 26/5. 1942. D. Prior. 8/7. 1939 u. 20. 4. 1940.)

**Siemens & Halske A.-G. (Erfinder: Johannes Fischer und Ernst Fühl), Berlin, Glanzveroberungsverfahren.** Dem n. cyanal. oder cyanid- u. nitrathaltigen Bad wird ein Glanzzusatz beigelegt, der aus den 3 Komponenten Türkischrotöl, Kaliumxanthogenat u. einer cyanid. Ni-Verb. besteht. Beispiel: 1 l Badlg. enthält: 30 (g) AgCN, 30 NaCN, 15 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, je 0,1—0,2 Kaliumxanthogenat u. Kaliumnickelcyanid, 5 Türkischrotöl. Stromdichte bis zu 2 Amp./qdm, bei höherem Ag-Geh. bis zu 6 Amp./qdm. Stromausbeute: 97—100%. Es werden stets spiegelglänzende Abscheidungen, sogar auf profilierten Teilen in einwandfreier Weiss erhalten. (D. E. P. 731 961 Kl. 48 a vom 16/12. 1933, ausg. 18/2. 1943.)

**Th. Wieland, Pforzheim, und Hugo Fritzel, Düsseldorf (Erfinder: Gustav Schönmann, Pforzheim), Galvanisches Goldbad,** in welchem Au an Thioharnstoff gebunden ist. Die Haltbarkeit derartigen Bäder läßt sich nur erzielen, wenn man einw. Leg. von AuCl<sub>3</sub> mit einer wass. Thioharnstofflg. bis zur Entfärbung vermischt u. anschließend durch Erhitzen bis auf etwa 100° u. Abfiltrieren von S stabil macht. Bei Anwendung einer Wandernode kann dem Bad in bekannter Weise ein geeignetes, den Säuregrad des Bades nicht verringern. des Schmelzmittel, wie Kieselgur, Calciumsalzf. oder dgl., durch Aufschlännen zugesetzt werden. Das Bad zeichnet sich ferner durch eine sehr große Veränderlichkeit des Säuregrades aus. (D. E. P. 731 043 Kl. 48 a vom 11/5. 1939, ausg. 1/2. 1943.)

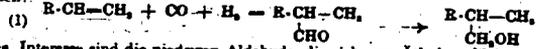
**Eugen Werner, Metallische Überzüge auf elektrolytischem und chemischem Wege und das Färben der Metalle.** 2. stark erw. Aufl. München: Hanser. 1942. (224 S.) 8° = Werkstattniffe. Folge 4/5. RM. 4.-

L. Guillet, Les étapes de la métallurgie. Paris: Presses Univ. d. Fr. (128° S.) 12 fr.

**IX. Organische Industrie.**

**Guido Rossi, In: Methylalkohol.** Die Herst. des Methylalkohols durch trockene Dest. des Holzes u. durch Synth. aus CO u. 2 H<sub>2</sub> wird beschrieben. Ferner werden Eigg. u. verschied. Verwendungsweck. besprochen. (Riv. Osteso-Servizi tecn. nr. 9. 459—71. Sept./Okt. 1942. Roma.)

**Giulio Natta, Sino-amer. Derivationsmethoden ein- und mehrwertiger Alkohole.** V. erläutert einige neue Wege zur großtechn. Synth. ein- u. mehrwertiger Alkohole aus Wassergas (Methanol synth.) bzw. aus CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> (CO wird als Nebenprod. bei der Herst. von Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus CaCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> durch Elektrolyse großtechn. gewonnen). Die Ausbeute der Methanol synth. nach diesem Verf. erreicht 92% (gegen 86—89% bei der Wassergas synth.). Des weiteren bespricht V. die in Deutschland bereits durchgeführte sogenannte „Oxosynth.“ bei der nach der Gleichung I aus Olefinen durch Anlagerung von CO + H<sub>2</sub> u. nachfolgende Hydrierung Aldehyde bzw. Alkohole entstehen:

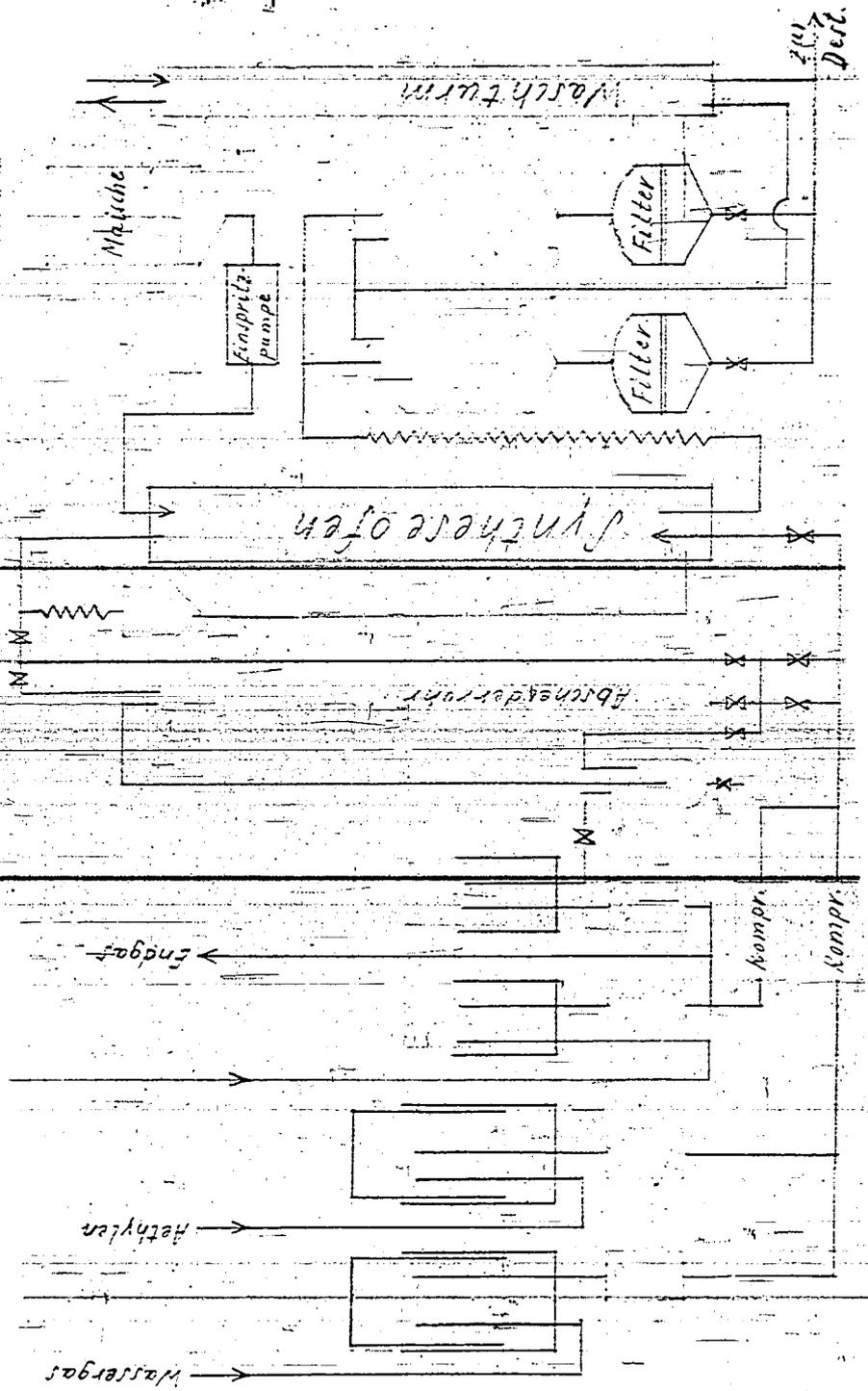


Von bes. Interesse sind die niedrigen Aldehyde, die sich vom Äthylen ableiten, wegen ihrer Kondensationsfähigkeit mit Formaldehyd, sowie die höheren Glieder im Hinblick auf ihre Oxydation zu Fettsäuren. Als Ausgangsmaterialien dienen höhere KW-stoffe. V. beschreibt des weiteren die Methoden, die zu mehrwertigen Alkoholen führen (Kondensation von höheren Aldehyden mit Formaldehyd). So entsteht aus Acetaldehyd u. Propionaldehyd mit Formaldehyd Penterythrit u. Pentoperythrin. Letzteres entsteht auch aus Äthylen durch Oxosynthese. V. erwähnt ferner eigene Vorn. zur Synth. von Glycerin durch katalyt. Hydrierung von Kohlenoxyd, wobei je nach Katalysator wechselnde Mengen Glykol entstehen. Weitere Einzelheiten u. tabellar. Zusammenfassung im Original. (Chim. e Ind. [Milano] 1942, 266—267. Nov. 1942. Mailand, Inst. f. Chem. Ind.-am kgl. Polytechnikum.)

KLAMERT.

Few SCHEMATIC FOR  
MAYI ALDEHYDES BY OXO

000422



000423

Interne Aktennotiz.

Betr.: Besuch von Herrn Prof. Martin im FL am 9.12.42.

Anwesend: Prof. Martin, Dr. Büchner, Dr. Fritzsche, Dr. Lenke.

Martin teilt mit, dass man auch in Deutschland Letriol erzeugen will. Für diesen Zweck werden in nächster Zeit erhebliche Mengen Athylen (etwa 20 t) für die  $C_3$ -al-Synthese zur Verfügung stehen. Es müssen so bald wie möglich die technischen Unterlagen für den Bau einer größeren Oxo-Anlage beigebracht werden. Zu diesem Zweck soll im FL schnellstens eine Versuchs-Anlage errichtet werden. Um eine Übersicht über die neu zu beschaffenden Apparaturen und die durchzuführenden Arbeiten zu gewinnen, bittet Martin, innerhalb von vier Tagen ihm eine Planung der Versuchs-Anlage zuzuleiten. Die Planung und Inbetriebnahme der Versuchs-Anlage sollen grundsätzlich schnell und ohne Rücksicht auf etwaig Kosten durchgeführt werden.

Lenke stellt fest, dass die vorhandenen Steigrohre 10 und 11 als Syntheseröhre ohne wesentliche Änderungen für eine Leistung von etwa 60 kg  $C_3$ -al pro Tag verwendbar wären. Die übrigen Apparaturen für das Einbringen der Suspension, für Filtration und Destillation genügen wahrscheinlich nicht den mengenmässigen Anforderungen. Auf einen, wie für die Bombrini-Anlage vorgesehenen Spezialkontakt und seine Trockenregenerierung könne man in Deutschland verzichten und mit normalem Fischer-Kontakt arbeiten.

Martin erklärt sich mit dem Vorschlag, die Versuchs-Anlage auf dieser Grundlage für eine Tagesleistung von etwa 100 kg  $C_3$ -al vorzusehen, einverstanden und bemerkt, dass es nicht auf eine laufende Produktion, sondern in erster Linie auf die Gewinnung der technischen Unterlagen und Erfahrungen für eine Gross-Anlage ankomme.

Fritzsche berichtet über den Stand der Entwicklung der Chlorparaffin-Rauchmassen und über Oxo-Versuche, die den Einfluss von Wasserzusatz zum Gegenstand hatten. Martin hält eine Patentanmeldung auch ohne Kenntnis der I.G.-Anmeldungen für angebracht. Auf Grund der Feststellungen von Fritzsche, dass das italienische Kobaltmineral unmittelbar zur Karbonylbildung befähigt ist, bittet Martin zu versuchen, ob das italienische Mineral nach der Reduktion mit Wasserstoff für die  $C_3$ -al-Synthese geeignet ist.

000424

Martin fragt, ob durch Minifung einer Nachtschicht die Seifenproduktion erhöht werden kann. Büchner sagt zu, dass die Möglichkeit hierfür besteht. Martin fragt weiter, ob es möglich sei, die gesamte anfallende Suspension auf Seife zu verarbeiten. Büchner erklärt, dass dies in der Versuchs-Anlage nicht möglich sei. Martin will über die Seifenangelegenheit weiteres von sich hören lassen.

000425

*Bombini*

Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Herrn Dr. L e m k e

Verfasser: Lassmann

Durchdruck an:

die Herren

in Oberh.-Holten am 27. Nov. 19 42

Anwesend:

die Herren

Lassmann (RCH)

Dr. Lemke

Prof. Dr. Martin

Dir. Waibel

Dir. von Asboth

Dr. Roelen

Dr. Lemke

Zeichen: Datum:

Abt. V. L/Kch. 28. Nov. 1942.

Betrifft: Lieferung von Kobaltkatalysator für die Oxo-Synthese, von Entschwefelungsmassen und von Tränköl an die Firma BOMBIRINI PARODI DELFINO, Rom.

Von der vorgenannten Firma ist uns ein regelrechter Auftrag auf die Lieferung von Katalysatormasse, Gasentschwefelungsmasse und Tränköl erteilt worden, durch den offenbar die Bedingungen für die Lieferung dieser Produkte festgelegt werden sollen. Bei der Erteilung dieses Auftrages wird auf einen telegraphischen Voranschlag von uns vom 28. 11. 42 und die nachfolgenden mündlichen Vereinbarungen Bezug genommen. Zu dem Inhalt dieses Auftragschreibens ist im einzelnen folgendes zu bemerken:

1) Verarbeitung von unreinem Kobaltoxyd.

Aus dem Auftragschreiben geht nicht eindeutig hervor, ob die Aufarbeitungskosten für das von BOMBIRINI anzuliefernde unreine Kobaltoxyd in dem angegebenen Preis für den fertigen Kobaltkatalysator enthalten sein sollen oder nicht.

1) Nach Angaben von Herrn Dr. Lemke sind die Aufarbeitungsmöglichkeiten für das von BOMBIRINI bestellte Kobaltoxyd überhaupt noch nicht völlig geklärt.

Die Höhe des von BOMBIRINI eingesetzten Preises für den fertigen Kobaltkatalysator (RM 4,50 je kg Kobaltinhalt) lässt darauf schließen, daß die Lohnverarbeitung des Kobaltoxydes auf reine Kobaltlösung noch besonders berechnet wird.

2) Herstellung und Lieferung des Kobaltkatalysators.

2) Nach Angabe von Herrn Dr. Lemke ist die Menge von 3.000 kg Kobaltkatalysator, die von BOMBIRINI bestellt wurde, für den Betrieb der Versuchsanlage wesentlich zu groß. Es muß daher zunächst geklärt

3a) werden, welche Mengen überhaupt für diesen Zweck hergestellt werden soll und in welcher Form sie abgeliefert werden wird. Eindeutig stehe vor allem auch die Qualität des Kobaltkatalysators und die Art der Trocknung noch nicht fest. Versuche in dieser Richtung, insbesondere zur Ermittlung des voraussichtlichen spezifischen Gewichtes der fertigen Masse können inzwischen schon eingeleitet werden. Gleichzeitig müsste man sich über die Art und Beschaffung der erforderlichen Verpackungsmittel (Eisentrommeln) schlüssig werden.

3a) Herr Dr. Lenke macht darauf aufmerksam, daß der fertige Katalysator auf 100 Teile Kobalt 50 Teile ThO<sub>2</sub> enthält. Im Hinblick auf diese Tatsache ist der von BOMBERINI angegebene Preis für die fertige Masse von RM 4,50 je kg Co viel zu niedrig. Wie BOMBERINI auf diesen Preis kommt, ist nicht klar. Es könnte sich um die ungefähre Angabe der Fertigungskosten auf Grund der Herstellungskosten für den Benzinsynthese-Katalysator handeln, wobei allerdings die Kosten für das ThO<sub>2</sub> nicht berücksichtigt sein können.

3b) Die Herstellungskosten für Frischmasse des Benzinsynthese-Katalysators haben für die deutschen Lizenznehmer im Geschäftsjahr 1941/42 ca. RM 3,50 je kg Co betragen. Die reinen Fertigungskosten für die kleine Menge, die für BOMBERINI hergestellt werden müsste, werden aber voraussichtlich wesentlich höher sein. Ausserdem liegen bei der Herstellung des Oxo-Synthese-Katalysators andere Verhältnisse, insbesondere in bezug auf den Hilfsstoffverbrauch vor.

3) Verpackungsfrage.

Nach dem Auftragschreiben von BOMBERINI könnte man annehmen, daß die Verpackung mit in den Preis eingeschlossen sein soll. Es müsste BOMBERINI gegenüber klar herausgestellt werden, daß die Verpackung getrennt berechnet wird.

Da die Beschaffung geeigneter Behälter für den Versand des Kobaltkatalysators z.Zt. auf Schwierigkeiten stossen wird, wäre es empfehlenswert, diese Frage sehr bald zu klären und entsprechende Behälter zu beschaffen.

4) Gasentschwefelungsmasse.

Es muß noch geklärt werden, was für eine Gasreinigungsmasse geliefert werden soll und ob der von BOMBERINI angegebene Preis von RM 1,72 je kg in Ordnung geht. Wenn es sich um unsere normale Feinreinigungsmasse handelt, so wäre der Preis von RM 1,72 je kg selbst bei Berücksichtigung der kleinen von BOMBERINI bestellten Menge von 1.000 kg im Vergleich zu unseren sonstigen Verkaufspreisen verhältnismässig hoch. Wegen der weiten Entfernung und der Versendung als Stückgut wird man als Verpackung für die Feinreinigungsmasse sicherlich zweckmässigerweise ebenfalls eiserne Trommeln verwenden.

5) Spezialöl.

Von BOMBERINI werden ausser den 3.000 kg Kobaltkatalysator und den

A/B c 2500.6-42-6/0222

4. *Handwritten signature/initials*

5) 1.000 kg Gasentschwefelungsmasse noch 8.000 kg eines Spezialöls bestellt, die als Tränkflüssigkeit für den Kobaltkatalysator Verwendung finden sollen. Es ist angegeben, daß diese Menge in Fässern oder in Kesselwagen geliefert werden soll. Ob in der Anlage von BOMBARDINI selbst diese Menge Tränköl zusätzlich benötigt werden wird, erscheint zweifelhaft. Der zur Lieferung kommende Kobaltkatalysator wird jedoch von vornherein schon vor dem Versand mit Tränköl getränkt sein müssen, damit er überhaupt transportiert werden kann. Ist später eine nochmalige Tränkung in der Anlage in Italien notwendig?

Für das Spezialöl wird von BOMBARDINI ein Preis von RM-0,39 je kg angegeben. Dieser Preis dürfte wohl seine Richtigkeit haben. Bei der Lieferung ins Ausland kommt Mineralösteuer wohl nicht in Frage.

Selbstverständlich müssten wir, wenn ein derartiges Öl für sich allein nach Italien geliefert werden soll, eine Ausfuhrbewilligung bei der RfM beantragen. Es wird notwendig sein, der RfM schon rechtzeitig mitzuteilen, daß eine derartige Lieferung in Frage kommt.

Für das Öl, das zur Tränkung des nach Italien zu liefernden Kobaltkatalysators selbst hier bei uns verwendet wird, bedürfen wir wahrscheinlich keiner Ausfuhrbewilligung. Ob wir eine Verarbeitungsgenehmigung für die entsprechende Menge synthetisches Dieselöl benötigen, müsste gegebenenfalls geprüft werden. Bei der kleinen Menge, die voraussichtlich in Frage kommt, wird es jedoch nicht nötig sein, irgend etwas Besonderes zu unternehmen.

#### 6) Einfuhr- und Ausfuhrbewilligung.

Auch unsererseits müssten rechtzeitig Schritte unternommen werden wegen der etwa erforderlichen Einfuhrbewilligung für das unreine Kobaltoxyd, welches uns zur Aufarbeitung gesandt werden soll, sowie wegen der Ausfuhrbewilligung für den von uns herzustellenden fertigen Kobaltkatalysator und die Gasentschwefelungsmasse. Um Verzögerungen zu vermeiden, die hierdurch entstehen könnten, ist es empfehlenswert, die erforderlichen Schritte nicht allzu lange hinauszuschieben.

Eine Übersetzung des Auftragschreibens der Firma BOMBARDINI PARODI DELFINO wird beigelegt.

Abt. TB. Schw./Wit.

Oberhausen-Holtten, den 17. Juli 1942

1/77 Tr. 204.  
Herrn

Dr. Roelen

Leipziger

31/7/42

Betr.: Heiz- und Kühlwasserkreislauf für den Versuchs-  
ofen lo.

In der Beilage übersende ich Ihnen die Schemazeichnung FL 297 in welcher die von uns vorgeschlagene Ausführung für den Heiz- und Kühlwasserkreislauf mit den entsprechenden Rohr-Nennweiten und Anschlüssen eingezeichnet. Die Arbeitsweise bei dem Versuchsofen erfolgt genau so wie für den bisher festgesetzten Kühlkreislauf für die Oxo - Anlage. Zum Aufätzen des Einsatzproduktes wird Frischdampf unten eingeleitet und das durch Kondensation sich bildende Überschußwasser an dem vorgesehenen Ablauf vom Speicherbehälter abgelassen. Der Flüssigkeitsstand im Speicherbehälter kann durch einen eingebauten Wasserstandsanzeiger beobachtet werden. Bei Beginn der Reaktion erfolgt die Kühlung durch Dampfentwicklung und Dampfaustritt durch das Entspannungsventil über Dach. Die entweichende Dampfmenge ist durch Frischwassereintritt in das Speichergeräß zu ersetzen.

Diese einzelnen Schaltvorgänge während einer Operation sind bei dem Versuchsofen von Hand aus-zuführen, während bei der im Ausbau befindlichen Großanlage für die Oxo - Synthese die einzelnen Umschaltungen halb bzw. ganz automatisch mit Hilfe von Schwimmerreglern etc. ausgeführt werden.

February

1-Anlage:  
Zeichnung FL 297



000430

Herrn Dr. R o e l e n .

Betr.: Schreiben der I.G.-Farben, Ludwigshafen vom 20.4.42 an  
Herrn Prof. Martin.

Während die von der I.G. mitgeteilten Versuchsergebnisse in einer nach dem Rieselfverfahren mit fest angeordnetem Co-Kontakt kontinuierlich arbeitenden Apparatur gewonnen wurden, konnten unsere eigenen Versuche bisher nur nach dem Sumpffverfahren im Chargenbetrieb durchgeführt werden.

Der Stand unserer eigenen Versuche ist der folgende:

Als Hilfsflüssigkeit für die Versuche zur Gewinnung von Propionaldehyd in der Sumpffphase diente ein hydriertes Dieselöl im Siedebereich  $200 - 300^{\circ}$ . Bei dreistündiger Versuchsdauer konnten in einem Ofen mit 14 l Inhalt bei einem Einsatz von 4 - 5 kg Hilfsflüssigkeit und 240 g Kontakt (ungefähr 160 g Co) ca. 5,5 kg Reaktionsprodukte mit 60% = 3,3 kg Propionaldehyd erzeugt werden. Die aus dem Ofen ausgebrachte Flüssigkeit enthielt 30 - 40% Propionaldehyd. Das in die Reaktion geschickte Gas (26%  $C_2H_4$ ; 26%  $CO$ ; 35%  $H_2$ ) wurde mit einer Geschwindigkeit von 3 cbm/h durch die Suspension geleitet und bei einmaligem Durchsatz praktisch vollständig umgesetzt. Die Temperatur wurde während der ganzen Reaktionsdauer bei  $115 - 120^{\circ}$  gehalten, der Druck betrug ~~konstant 150 atü.~~ Durch die genannten Bedingungen wurde die ~~grösst~~ möglichw Ausbeute bezogen auf Raum und Zeit erzielt.

Alle Änderungen der Versuchsbedingungen, die das Erreichen von Propionaldehydkonzentrationen über 40% hinaus und damit eine Erhöhung der Raumausbeute erstrebten, erwiesen sich wegen der damit verbundenen Vermehrung der Sekundärprodukte als nicht zweckmässig.

Es wurde nun versucht, durch Abkürzung der Reaktionszeit unter Verzicht auf eine hohe Raumzeitausbeute die Reaktions in die Richtung der Primärproduktbildung zu lenken, bzw. die Bildung von Sekundärprodukten zu unterdrücken. Es erwies sich, dass durch Versuche mit Reaktionszeiten von 15 Min., die zu einer Lösung mit etwa 3% Propionaldehyd führten, beim Chargenbetrieb keine genauen Ausbeutebestimmungen durchzuführen waren. Die entstandenen Alde-

hydramengen sind im Verhältnis zu der Menge der Hilfsflüssigkeit und des abzufackelnden Endgases zu klein, um sie mit der nötigen Genauigkeit bestimmen zu können.- Bei Heraufsetzung der Reaktionszeit auf eine Stunde wurden Lösungen mit ca. 8% Propionaldehyd erhalten. Eine Erhöhung des Aldehydanteils im Reaktionsprodukt über 60% konnte jedoch nicht festgestellt werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Kontaktmenge auf etwa ein Drittel der normalen herabgesetzt. Durch diese Massnahme stieg der Aldehydanteil im Reaktionsprodukt auf etwa 75%. Es ist also ersichtlich, dass die Kontaktkonzentrationen in der Hilfsflüssigkeit von wesentlicher Bedeutung für die Erreichung hoher Propionaldehyd Ausbeuten im Reaktionsprodukt ist. Im einzelnen waren die Versuchsbedingungen wie folgt: Durch eine Suspension von 80 g Kontakt (ungefähr 53 g Co) in etwa 9 kg hydriertem Dieselöl, die sich in einem 14 l - Steigrohrföfen befand, wurde bei 150 atü und 115° während 60 Min. ein Aethylen-Wassergas-Gemisch (26% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 26% CO; 35% H<sub>2</sub>) mit einer Geschwindigkeit von 3 cbm /h geleitet. Der Kontakt war nach dieser Zeit erschöpft. Es wurde ein Ofenprodukt mit 8% Propionaldehyd erzeugt. Eine einwandfreie Bilanz bis zum Aethylen konnte bisher noch nicht aufgestellt werden, da erfahrungsgemäss bei kleinen Mengen Reaktionsprodukten erhebliche Schwierigkeiten bei der restlosen Erfassung des Aethylens auftreten. Die Bemühungen gehen jedoch dahin, auch bei kleinen Ausbeuten genaue Aethylenbilanzen aufzustellen. Beachtenswert ist die Tatsache, dass bei der Erzeugung niedrigprozentiger Propionaldehyd-Lösungen eine ungleich grössere Co-Menge bezogen auf Aldehyd in Lösung geht als bei konzentrierteren Lösungen. Anscheinend wird das Kobalt nicht allmählich, sondern bereits bei Beginn der Reaktion aus dem Kontakt herausgelöst. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen gehen etwa 10% vom eingesetzten Kobalt oder 10 g pro kg Propionaldehyd in Lösung.

Betreffs Verwendung von Wasser als Hilfsflüssigkeit s. Bericht vom 8.6.42.

Zusammenfassung:

1.- Durch Verwenden von Wasser als Hilfsflüssigkeit konnte weder bei 115° noch bei 200° eine Bildung von Propionaldehyd festgestellt werden. Anscheinend findet nur normale Kohlenwasserstoff-Synthese

- ~~ohne bzw. nur unter geringer Beteiligung des Aethylens statt.~~
2. Beim Arbeiten in der Sumpffphase/ im Chargenbetrieb konnte bei grösstmöglicher Raumzeitausbeute ein Reaktionsprodukt mit ca. 60% Propionaldehyd gewonnen werden.
  3. Eine Erhöhung des Aldehydanteils im Reaktionsprodukt durch Herabsetzung der Reaktionszeit war nicht möglich.
  4. Durch Herabsetzung der ~~der~~ Kontaktmenge in der Hilfsflüssigkeit konnte eine Steigerung des Aldehydanteils im Reaktionsprodukt auf etwa 75% erreicht werden.
  5. Bei Anwendung kurzer Reaktionszeiten betrug die Menge des gelösten Kobalts bezogen auf Propionaldehyd etwa 10 g pro kg.

Stellungnahme zum Bericht der I.G.-Farben (Schreiben an Prof. Martin vom 20.4.42):

Unsere eigenen Versuche zeigen, dass in der Sumpffphase unter ~~unseren~~ Versuchsbedingungen mit Wasser als Hilfsflüssigkeit keine Propionaldehyd-Synthese möglich ist.- Bei Wahl geeigneter Versuchsbedingungen, besonders bei Herabsetzung der Kontaktkonzentrationen, wobei Lösungen mit ca. 6% Propionaldehyd erzeugt werden, kann auch bei Verwenden von ~~hydratisiertem~~ Dieselöl als Hilfsflüssigkeit der Aldehydanteil im Reaktionsprodukt erheblich erhöht werden. Es ist anzunehmen, dass bei weiterer Herabsetzung der Kontaktkonzentration bzw. bei Wahl inaktiverer Kontakte die Aldehydausbeute weiterhin gesteigert werden kann. Diese Versuche werden jedoch erst bei kontinuierlicher Fahrweise genaue Ergebnisse bringen.

Es ist demnach der Schluß berechtigt, daß u.U. das Wasser nicht der für die Erreichung hoher Aldehydausbeuten maßgebliche Faktor ist. Bisher war es nicht möglich, die Angaben der I.G., die sich in der Hauptsache nur auf die Arbeitsweise mit festangeordnetem Kontakt beziehen, nachzuprüfen. Es wäre jedoch die Frage berechtigt, ob bei Ersatz des Wassers durch Dieselöl nicht etwa die gleiche Aldehydausbeute erreicht werden kann.

Unsere eigenen Versuche legen den Gedanken nahe, dass die hohen Propionaldehydausbeuten im wesentlichen durch das Einhalten niedrig Aldehydkonzentrationen erreicht werden konnte. Ein experimenteller Beweis dieser Annahme wird erst durch kontinuierlich durchgeführte Versuche in der Sumpffphase ~~bzw. mit festangeordnetem Kontakt~~ erbracht werden können.

*Frank*

000433

Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Roelen

Durchdruck an: Asb.  
Schw.  
Lm.  
Tri.

in Holten am 11.6.42. 19

Anwesend:

die Herren:

Dir. von Asboth  
Schwarz  
Dr. Roelen  
Dr. Lemke

Zeichen: Datum:

Abt. PL Roe/Pu. 12.6.1942.

Betrifft: Bombrini-Anlage.

A. Asboth teilt mit, dass Bombrini jetzt eine Zeichnung für die Inneneinbauten des Syntheserohres verlange. Es wurden daher die Einzelheiten der damals vorgesehenen Ausführungsform der Inneneinbauten nochmal besprochen.

Asboth hatte Bedenken wegen der schwierigen Anfertigung, sowie wegen der Gefahr, dass sich die Katalysatormasse innerhalb dieser Inneneinbauten festsetzt. Er machte daher den Vorschlag, ein glattes, wassergekühltes Innenrohr einzubauen, dessen Durchmesser so gross ist, dass ein 6 cm breiter Spalt als Reaktionsraum entsteht (Durchmesser des jetzigen Reaktionsrohres beim Forschungslabor: 5 cm).

Roelen macht hiergegen geltend, dass man eine ungleichmässige Gasverteilung zusammen mit Mammutpumpenwirkung befürchten müsse. Ausserdem sei eine Spaltbreite von 6 cm für die Wärmeabfuhr zuviel und für das Reaktionsvolumen zu wenig. Er schlug vor, Rohre mit Längsrippen zu verwenden.

Es wurde vereinbart:

1. An Bombrini wird die Zeichnung des Glättröhrbündels geschickt, wie es damals vorgesehen war.

000434

Blatt 2 zur Aktennotiz vom 12.6.1942.

2. Schwarz wird einen Entwurf zeichnen, wobei die Inneneinbauten aus drei senkrechten Röhren von ca. 70 mm Durchmesser bestehen, welche ringsum Längsrippen tragen.
3. In einem der beiden 135 mm -Öfen des Forschungslabors wird ein Längsrippenrohr eingebaut. Danach wird ein Versuch gefahren, wobei nur dieses Rippenrohr durch Wasser gekühlt wird, der Außenmantel dagegen nicht.
- B. Roelen macht darauf aufmerksam, dass nach neueren Versuchsergebnissen die Möglichkeit besteht, die Ausbeute an Propylaldehyd dadurch nennenswert zu steigern, dass die Menge der umlaufenden Hilfsflüssigkeit um ein Vielfaches vermehrt wird. Eine Erhöhung auf das Vierfache brachte z.B. eine Steigerung der Ausbeute von 60 auf 75%.

Asboth erklärte, dass hierin keine unüberwindliche Forderung zu erblicken sei. Jedoch müssten die zahlenmässigen Unterlagen einigermaßen sicher sein. Es wurde vereinbart, dass zu diesem Zweck weitere Versuche darüber angestellt werden.

- C. Weiter wurde vereinbart, dass Ofen 9 des Forschungslabors geöffnet wird, um festzustellen, ob auch der kieselgurfreie Kobaltkatalysator einen Belag auf die Wandung absetzt.

Ausserdem soll festgestellt werden, ob die Gasentwicklung, wie sie bei der Aldehyd-Synthese stattfindet, genügt, um den kieselgurfreien Kobaltkatalysator gleichmässig in der Schwebe zu halten.

*Reuler*

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

POSTANSCHRIFT DES ABSENDERS I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,  
Hauptlaboratorium, Ludwigshafen a. Rh.

DRAHTWORT:  
Anstalts-  
Ludwigshafen

PERNSPRECHER  
022

GESCHÄFTSZEIT  
9-17 Uhr,  
Sonntags 9-12 Uhr

Herrn

Professor Dr. Martini  
Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen - Holten.

000435

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen  
Kontaktnummer

LUDWIGSHAFEN A. RH.

Betreff

Dr. Roel., C.

20. April 1942

Sehr geehrter Herr Professor!

Wir kommen heute auf die Aktennotiz betreffs Anlage zur Herstellung von Propionaldehyd zurück, die Sie und Herr Dr. Roelen uns freundlicherweise gelegentlich Ihres Besuches am 30.3.1942 in Ludwigshafen aushändigten. Wie unser Herr Dr. Schuster gelegentlich eines Telefongesprächs am 11.4.1942 Herrn Dr. Roelen bereits andeutete, hat sich die interessante Beobachtung ergeben, dass die Ausführung der Oxo-Reaktion bei Gegenwart von viel Wasser gewisse Vorteile bietet. Diese Vorteile liegen zunächst in der Möglichkeit, die Frage der Wärmeabfuhr in einfacher Weise zu lösen. Darüber hinaus hat sich bei diesen seit längerer Zeit bei uns in Gang befindlichen Arbeiten ergeben, dass bei Anwesenheit von Wasser der Verlauf der Oxo-Reaktion selbst in erwünschter Richtung beeinflusst wird. Ganz besonders tritt dies bei den niederen Olefinen in Erscheinung, bei denen die durch die Oxo-Reaktion gebildeten Aldehyde noch ganz oder teilweise wasserlöslich sind. Z.B. hat sich bei Ausführung der Oxo-Reaktion mit Äthylen bei Anwendung grösserer Wassermengen gezeigt, dass die Bildung von Propionaldehyd gegenüber der Bildung unerwünschter Nebenprodukte (Methyl-äthylacrolein, Propanol, Diäthylketon etc.) in ganz besonderem Masse begünstigt ist und Ausbeuten bis zu 90% d. Th. an Propionaldehyd sich ohne weiteres erreichen lassen. Wir haben bisher mit fest angeordneten Co-Kontakten auf Trägern im Rieselfverfahren bei ca. 200° gearbeitet und pro Liter Kontakt und Stunde ca. 1 l Wasser über den Katalysator rieseln lassen, wobei wir eine ca. 3%ige wässrige Propionaldehyd-Lösung erhielten, aus der durch einfache Anestillation Propionaldehyd erhältlich ist. Zweckmässig wird die Destillation in zwei kontinuierlich arbeitenden Kolonnen vorgenommen. In der ersten Kolonne wird Propionaldehyd neben geringen Mengen von Nebenprodukten vom Wasser abgetrieben und in der zweiten Kolonne der Propionaldehyd in reiner Form gewonnen. Das Wasser aus der ersten Kolonne wird auf 200° vorgeheizt und wieder in den Reaktions-turm zurückgeführt. Es braucht also lediglich die spezifische Wärme des Wassers zwischen 50° und 200° aufgebracht zu werden, die aber evtl. durch Wärmeaustausch grösstenteils regenerier-

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Herrn Prof. Dr. Martin, Ruhrchemie Akt.Ges.  
Oberhausen - Holten.

20.4.42 Nr. 2  
Dr.Re/E.

bar ist. Die Abführung der Reaktionswärme macht naturgemäß bei der grossen Wassermenge keinerlei Schwierigkeiten.

Wir prüfen z.Z. eine zweite Fahrweise nach dem "Sumpferfahren", bei der der entstehende Propionaldehyd im Gemisch mit Wasserdampf sofort nach seiner Bildung aus dem Reaktionsraum abgeführt wird. Beim "Sumpferfahren" dürfte auch die Anwendung von suspendierten oder gelösten Katalysatoren möglich sein.

Bei den niederen Olefinen (Äthylen, Propylen und evtl. Butylen) bedeutet die angedeutete Fahrweise zweifellos einen erheblichen Fortschritt hinsichtlich der Reingewinnung von Aldehyden in hoher Ausbeute. Weitere Untersuchungen müssen noch ergeben, ob auch in anderen Fällen diese Arbeitsweise vorteilhaft ist.

Wir haben für die geschilderten Arbeitsweisen Patentschutz nachgesucht.

Wir begrüssen Sie mit

Heil Hitler !

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

000436

*Stumm*  
*Keller*

030437

Arbeitsprogramm Propylaldehyd.

(Nach dem Besuch Natta - Menardi).

16.-18.3.1942.

- 1.) Synthese-Dauerversuche unter möglichst technischen Bedingungen:
  - a) Wie groß ist die Lebensdauer des Kators ?
  - b) Wie oft kann er regeneriert werden ?
  - c) Beeinflußt die Co-Verarmung, bzw. die Th-Anreicherung den Syntheseverlauf ?
  - d) Welches ist die genaue Zusammensetzung der Reaktionsprodukte
  - e) Anwendung der höhermolekularen Nebenprodukte als Hilfsflüssigkeit.  
produkte
- 2.) Welches ist die geeignete Hilfsflüssigkeit, um in Italien zu beginnen ? (ca. 1 Kesselwagen; synth. Kwe, Toluol, Dekalin ?)
- 3.) Der hohe Bedarf an Tränköl ( 3 kg Öl / 1 kg Kator), sowie die dadurch fortlaufend eintretende Verunreinigung der Syntheseprodukte macht es erforderlich, den Frischkator unreduziert zu verschicken und in Italien zu reduzieren (vereinfachte Formgebung).

Welches sind die Reduktionsbedingungen für den kieselgurfreien Co-Th-Oxo-Kator ?
- 4.) Welches ist die günstigste Katorzusammensetzung ?
- 5.) Experimentelle Ermittlung der Löslichkeiten von CO, H<sub>2</sub> und Äthylen, unter den Synthese-Bedingungen.
- 6.) Welches ist die beste Aufarbeitung des in Lösung gegangenen Kobalts ?
- 7.) Systematische Versuche über die Regeneration <sup>des</sup> als Kators:
  - a) Durchführung und Wirksamkeit der H<sub>2</sub>-Behandlung des trockenen Kators;
  - b) Ist eine Regeneration durch Auswaschen oder Auskochen mit geeigneten Lösungsmitteln gegebenenfalls unter Durchleiten von H<sub>2</sub> möglich ?

- c) Kann man bei Anwendung der eigenen, höhermolekularen Nebenprodukte als Hilfsflüssigkeit wie folgt regenerieren:  
Abtreiben der leichtsiedenden Anteile aus der Ofensuspension, z.B. bis  $120^{\circ}$ ,  
Behandeln der Restsuspension mit Wasserstoff bei höherer Temperatur, z.B.  $250^{\circ}$ , und bei entsprechend erhöhtem Druck  
oder  
Behandeln der Restsuspension mit Wassergas, oder mit Kohlenoxyd, ohne daß Kw-Synthese eintritt,  
Abtrennen des Flüssigkeitsüberschusses vor oder nach der Gasbehandlung und Wiederverwenden der Restsuspension.

8.) Durchführung von Versuchen im Steigrohr mit Unterteilungseinsätzen.

9.) Aufbau einer Apparatur zur Durchführung der  $C_3$ -al-Synthese im Rieselfverfahren.

~~Ddr.~~ Ma.

Bü.

Fri.

Han.

Hl.

Jac.

Lm.

000439

Aktennotiz

über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Roelen

Durchdruck an: Ma. /

Asb.

Ro.

I.G.Lu.

in Holten 26.-18.3. 42

Anwesend:

Prof. Natta Bombrini  
 Ing. Meinardi  
 Prof. Martin  
 Dir. von Asboth  
 Dr. Roelen

VERWALTUNG I.

VERMAGUNG

antworten:

Zeichen:

Datum:

Abt. FL Roe/Fu.

20.3.1942.

Betrifft: Anlage zur Herstellung von Propylaldehyd.

Seit der letzten Besprechung am 18.11.1941 sind in Holten weitere Fortschritte hinsichtlich der Chemie der Propylaldehyd-Synthese gemacht worden. Es wurde gefunden, dass Lösungen von Kobalt-Karbonyl als Katalysatoren benutzt werden können, dass also die Anwendung von festem Kobalt in fein verteilter Form nicht unbedingt erforderlich ist. Ein erheblicher Vorteil des Arbeitens mit Karbonyllösungen besteht in dem Fortfall aller Schwierigkeiten, welche durch das Ein- und Ausschleusen von Suspensionen entstehen. Daher war es unter Anwendung von Karbonyllösungen als Katalysator möglich, mit der in Holten bestehenden Versuchsanlage Propylaldehyd im kontinuierlichen Betrieb zu erzeugen. Hierbei waren Raum-Zeitausbeute und Äthylenaufarbeitung ebenso gut, wie bei der Anwendung von festem Katalysator. Die Menge des als gelöstes Karbonyl erforderlichen Kobalts ist verhältnismässig gering und beträgt beispielsweise 0,5 g Co/l Reaktionsflüssigkeit.

Die Anwendung von Karbonyllösungen als Katalysator macht jedoch eine gesonderte Herstellung von Kobalt-Karbonyl erforderlich. Da ausserdem weder die Raum-Zeitausbeute noch die Ausbeute an Propylaldehyd höher sind als bei Anwendung von festem Katalysator, so wurde in der Anwendung von Karbonyllösungen

- 2 -

kein durchschlagender Vorteil erblickt. Daher wurde wieder zu der Benutzung von festem, fein verteiltem Kobalt übergegangen.

In der letzten Zeit ist es in Holten gelungen, einen neuen Kobaltkatalysator zu entwickeln, welcher für die Herstellung von Propylaldehyd besonders geeignet ist. Dieser Katalysator zeigt eine solche Lebensdauer, dass er in diskontinuierlichem Betrieb nicht ausgefahren werden konnte, da die erzeugte Menge Propylaldehyd grösser ist als das Fassungsvermögen des Ofens. Ferner gelang es, diesen Katalysator durch Behandlung mit Wasserstoff bei  $250 - 300^{\circ}$  mehrfach wieder bis auf seine ursprüngliche Leistungsfähigkeit zu regenerieren.

~~Für die in Holten zu errichtende Anlage ist daher einstweilen die Anwendung dieses Katalysators in Aussicht genommen.~~

Es ist ferner in der letzten Zeit in Holten gelungen, durch entsprechende Versuche nachzuweisen, dass es ohne erschwerende Versuchsbedingungen möglich ist, das Äthylen praktisch vollständig aufzuarbeiten. Beispielsweise konnte sogar ohne Anwendung von Kreislauf bei einmaligem Durchgang der Äthylen-Wassergas-Gemische durch eine ca. 5 m hohe Schicht der Katalysator-Suspension Endgase erhalten werden, welche nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Vol.-% Äthylen enthielten. Bei einer Kontraktion von 70% und einem Anfangsgehalt von 24% Äthylen blieben somit nur 2% des angewandten Äthylens nicht umgesetzt.

Es bestehen somit keine Bedenken hinsichtlich der bei der italienischen Anlage erzielbaren Aufarbeitung des Äthylens. Im Hinblick auf die hohe Äthylen-Aufarbeitung kann nunmehr mit Sicherheit mit einer Ausbeute von mindestens 55% der Theorie an Propylaldehyd gerechnet werden. Da der Inertengehalt des Gases voraussichtlich sehr gering sein wird (2%  $N_2 + CH_4$ ), so ist eine Kreislaufführung des Reaktionsgases vorgesehen. Die hierfür benötigte Hochdruck-Umlaufpumpe ist in Italien bereits vorhanden.

Als günstigste Temperatur für das Fahren mit dem neuen Kobalt-Katalysator wurde das Gebiet von  $110 - 130^{\circ}$  ermittelt ( $+5^{\circ}$  zur jeweils optimalen Temperatur).

Um den Bau der Anlage in Italien möglichst beschleunigt in Angriff nehmen zu können, hat sich Ruhrchemie bereit erklärt,

eines der für die Holtener Oxo-Anlage bereits in Frankreich hergestellten Hochdruck-Reaktionsgefässe zur Verfügung zu stellen, mit 12 m Höhe und 400 mm lichte Durchmesser wird bei einer Schichthöhe von rund 10 m rund 1 cbm Reaktionsraum zur Verfügung stehen. Hierin ist nach den Erfahrungen der Holtener Versuchsanlage und bezogen auf die verlangte Tagesleistung ein grosser Überschuss vorhanden.

Die in das Reaktionsgefäss einzubringenden Inneneinbauten wurden ausführlich besprochen. Von Ruhrchemie war vorgesehen, die Synthese-Anlage in Italien kontinuierlich zu betreiben und deswegen den Reaktionsraum durch Inneneinbauten so zu unterteilen, dass mit Sicherheit ein Konzentrationsgefälle erzielt wird. ~~Modellversuche hierzu wurden an einer 2 m hohen Wassersäule durchgeführt.~~ Es wurde schliesslich vereinbart, dass die wärmeableitenden Inneneinbauten in der gleichen Art ausgeführt werden sollen, wie dies für die Holtener Anlage vorgesehen ist, wobei <sup>jedoch</sup> statt eines einzigen Rohrbündels zwei Rohrbündel von der halben Länge übereinander angeordnet werden. Die unterteilenden Blecheinsätze sollen teils in dem Zwischenraum, teils innerhalb der Rohrbündel untergebracht werden.

Der Gesamtaufbau der Anlage, wie er zum Schluss der Besprechung vereinbart wurde, ist in der schematischen Zeichnung AP 93 Al dargestellt, welche an die Herren der Bombrini übergeben wurde.

Offen blieb lediglich die Frage, ob die Regeneration des Katalysators in der zunächst vorgesehenen Art und Weise durchgeführt werden soll, oder ob nicht zweckmässiger eine andere Vorrichtung beispielsweise ein Drehofen oder eine Rohrschnecke verwendet würde.

Über die zu erwartenden Mengen wurden folgende Angaben gemacht: Die in den Ofen eintretende Suspension enthält 200 g Katalysator in 4 kg Öl, die austretende Suspension enthält 200 g Katalysator in 10 kg Produkt. Rechnet man mit im Mittel 200 g Katalysator in 7 l Suspension, so wie, dass in der Anlage insgesamt gleichzeitig 10 cbm Suspension umlaufen, so befinden sich stets 300 kg Katalysator im Umlauf mit 200 kg Kobalt.

000412

Blatt

zur Aktennotiz vom

4

20.3.1942.

Die nach der Filtration gelöst bleibende Kobaltmenge wird einstweilen auf 0,3 g Kobalt je 1 Ofenprodukt geschätzt. Bei einer Erzeugung von 3 1/4% Ofenprodukt im Tag würde demnach täglich rund 1 kg Kobalt herausgelöst und nach Umarbeitung in Form von Karbonat nach Holten zu schicken sein.

Die mit 3 1/2% Ofenprodukt im Tag umlaufende Menge beträgt 60 - 80 kg Katalysator mit 40 - 50 kg Kobalt. Die durch gelöste Kobalt hieraus entzogene Kobaltmenge beträgt somit 2 - 3%.

Bei einem täglichen Einsatz von 50 kg Kobalt / Tag würde der Kobaltbedarf 1,5 t im Monat betragen, falls nicht regeneriert würde. Rechnet man hierzu die in der Apparatur enthaltene Kobaltmenge mit 0,2 t, die in Italien als fertiger Katalysator in Reserve zu haltende Menge mit 1,3 t und die bei einer Transportdauer von 4 Wochen jeweils unterwegs befindliche Kobaltmenge mit 1,5 t, so beträgt der Gesamtkobaltbedarf rund 3 t.

Würde man den Katalysator reduzieren und im aufgeschlämmten Zustand nach dort schicken, so würde man für 1,5 t Kobalt im Monat gleich 2,5 t Katalysator monatlich rund 7 t Aufschlammöl aufwenden müssen. Diese Menge Fremdöl würde 1. in Form von synthetischen Kohlenwasserstoffen zur Verfügung zu stellen sein und 2. die Synthese-Produkte verdünnen bzw. verunreinigen. Aus diesem Grund soll angestrebt werden, den Katalysator unreduziert nach Italien zu schicken und dort zu reduzieren. Die genauen Reduktionsbedingungen sollen ermittelt und bekannt gegeben werden.

Da die Menge der umlaufenden Suspension größenordnungsmäßig 10 cbm betragen wird und da andererseits ca. 650 kg = rund 800 l höhermolekulare Nebenprodukte im Tag entstehen, so würde die Anlage nach einem Betrieb von rund 2 Wochen mit den von ihr selbst erzeugten höhermolekularen Nebenprodukten als Hilfsflüssigkeit fahren können. In Holten wird festgestellt werden, ob es möglich ist, mit den selbst erzeugten höhermolekularen Nebenprodukten als Hilfsflüssigkeit zu fahren.

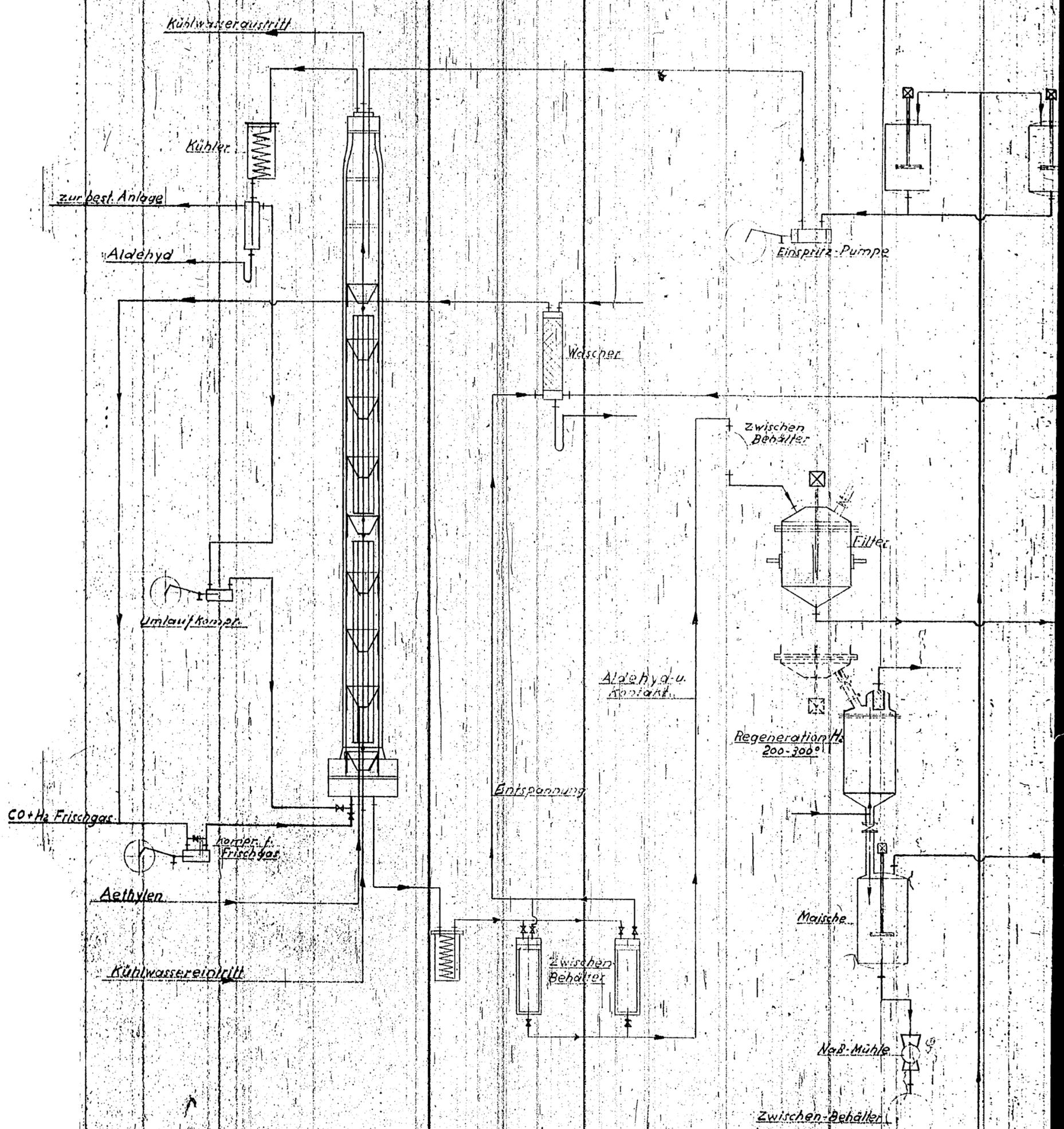
Für das erstmalige Anfahren wird ein Kesselswagen Hilfsflüssigkeit erforderlich sein. Es ist noch festzustellen, ob hierzu

030413

eine in Italien erhältliche Flüssigkeit (Dekalin, Toluol) herangezogen werden kann, oder ob von der Ruhrchemie synthetisches Dieselöl bezogen werden muß.

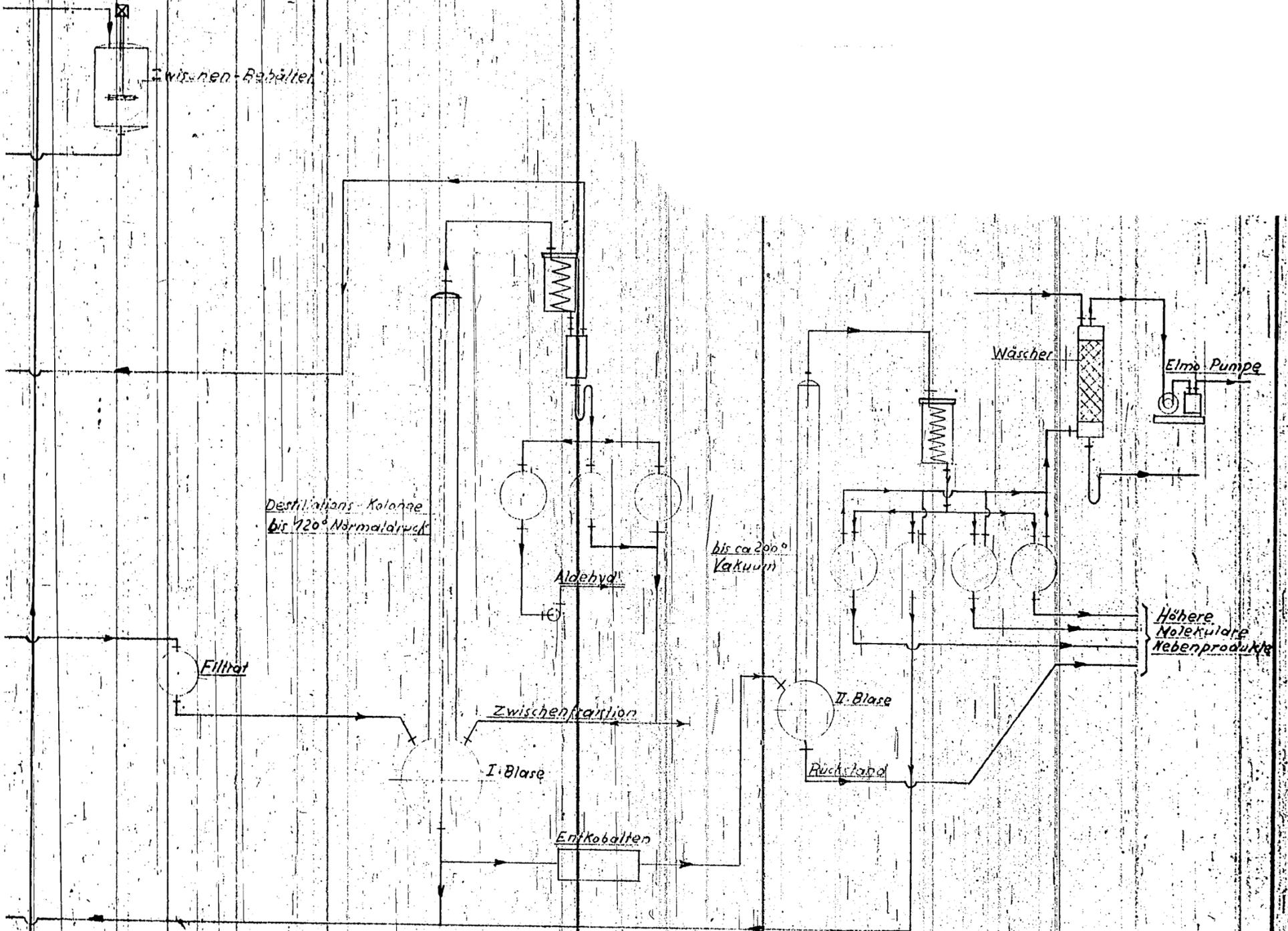
Es wurde eine Aufstellung darüber gemacht, welche Teile der Apparatur in Italien beschafft werden können und welche von der Ruhrchemie zur Verfügung gestellt werden müssen. Von einem Teil der letzteren wurden bereits die Detailzeichnungen ausgehändigt.

000444



000444

000444



000444

Stück	Benennung	Teil	Zchg. Nr.	Werkstoff
Änderungen:				
				— kratzen
				□ geschliffen schraffen
				□ feinschliffen
Datum	Name	Anschlußzeichnung		
Entworfen 17.12.52	T. L. K.			
Geprüft				
Maßstab 1:	Schema für eine Aldehyd-Anlage			Nr. AP 93 A1
				Erstellt durch:

**Ruhrchemie A.-G.**  
Oberhausen-Höfen

~~000444~~

Herrn Dir. von A s b o t h.

000445

Betr.: Bombrini-Anlage.

Basiss Vorlage der bisher fertiggestellten Zeichnungen für die Bombrini-Anlage habe ich mit Herrn Schwarz folgende Änderungen besprochen:

1. Es ist jetzt vorgesehen, in das Hochdruckrohr ein dünnwandiges Stahlrohr einzuschleiben und zwar deswegen, weil auf andere Weise die Unterteilungsblechtrichter nicht gedichtet an Rande befestigt werden könnten. Letzteres lässt sich aber zweifellos auf andere und einfachere Weise erreichen, während das Einschieberohr nach erfolgter Benutzung nicht ohne weiteres wieder aus dem Hochdruckrohr entfernt werden kann. Man müsste bei jeder Änderung an den Innenteilen das Einschieberohr auf wahrscheinlich sehr umständliche Weise vernichten und stückweise herausarbeiten.

Wir haben daher vorgesehen, dass die Blechteile mittels elastischer Dichtungen gegen den Außenrand abgedichtet werden sollen. Hierfür können z.B. Infrage Ringe aus Ölbeständigem Gummi oder Asbestringe nach Art von Kolbenringen. Derartige Ringe werden sich mit Kontaktstaub zusetzen und dann gut absetzen. *dichten*

2. Die jetzige Konstruktion sieht vor, dass zwischen zwei Kühlelementen jeweils ein Raum von rund 2 m Länge bleibt, welcher keine Wärmeabfuhrmöglichkeit besitzt. Hierin scheint mir eine Gefahr zu liegen.

Wir haben daher vorgesehen, die Zahl der Kühlelemente zu verdoppeln und dafür eine entsprechende Verringerung der Anzahl der unterteilenden Blechteile vorzunehmen. Es soll nunmehr jeweils ein Kühlelement und ein Blechteil eingebaut werden. *abwechselnd*

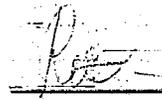
3. Die Form des Inhaltstammdrössers ist noch nicht geklärt. In Anbetracht der Wichtigkeit dieses Instrumentes würde ich empfehlen, ohne Rücksicht auf die Kosten das gleiche Instrument einzubauen, wie bei unserer Oxo-Anlage.

4. Es erscheint unzweckmäßig, nach der Filtrierung den Kontaktkuchen zunächst wieder mit Hilfsflüssigkeit aufzuschlämmen, lediglich um ihn aus dem Filter zu entfernen; denn gleich anschließend muss diese Hilfsflüssigkeit wieder entfernt werden, wobei die Masse der Wasserstoffbehandlung zugeführt wird. *hier*

Durchschrift

Ich schlage vor, diese Regeneration in enger Anlehnung an die bereits in Leuna erprobte Art und Weise durchzuführen und zu diesem Zweck Einzelheiten von dort einzuholen.

5. Es ist bisher nichts vorgesehen, um den Blaseninhalt nach Abtreiben des Aldehyds zu entkoben. Es wird zweckmäßig sein, mit zwei Blasen zu arbeiten, wobei die Entkobaltung dazwischen geschaltet wird. Man hat dann den weiteren Vorteil, dass die erste Blase stets die grossen Mengen <sup>normalen</sup> bei  $\rightarrow$  Druck und immer nur bis  $120^{\circ}$  zu arbeiten braucht, während die zweite Blase die kleinere Menge in Vakuum bei höheren Temperaturen verarbeitet.



Pdr.: sp.

chw.

00044

Aktennotiz

über die Besprechung mit

in Holten am 6.3. 42

Anwesend die Herren:

Prof. Dr. Martin  
Dir. von Asboth  
Schwarz  
Dr. Lemke  
Dr. Fritzsche  
Dr. Hansen  
Bipl. Chem. Jacob  
Dr. Heckel

*Berlin*

Verfasser: Dr. Heckel

Durchdruck an: Ka.  
FG.  
Asc.  
Schw.  
Pce.  
BU.  
Le.  
Fri.  
Han.  
Jac.

Zeichen: Datum:

Abt. FL Hl/Fu. 7.3.1942.

Betrifft: Propylaldehyd-Synthese.

Von der Herstellung und dem Einsatz eines konzentrierten Kobalt-Thorium-Kontaktes berichtet Heckel. Der Kontakt wurde von Lemke mit guten Ausbeuten gefahren und konnte zweimal auf trockenem Wege mit Wasserstoff regeneriert werden. Die Regeneration erfolgte in Anlehnung an die frühere Trockenregeneration von Benzin-Kontakten mit allmählicher Temperatursteigerung, nämlich im Bereich von 150 - 350°, das zweitemal von 150 - 450°. Die regenerierten Kontakte zeigten bei ihrem erneuten Einsatz nach den Versuchen Lemkes eine gute Wirksamkeit.

Martin hält es für dringend wünschenswert, die Regenerations-temperatur möglichst weitgehend zu senken etwa bis auf 250 - maximal 300°. Derartige Versuche werden im Forschungslabor noch durchgeführt werden. Auch von Asboth hält eine tiefe Temperatur und geringen Wasserstoffverbrauch für wünschenswert mit Rücksicht auf die Grösse der zu erstellenden Apparatur. Martin betont die Notwendigkeit, diese Apparatur so einfach wie möglich zu gestalten mit <sup>möglichst</sup> wenig Transport des Kontaktes. Eine sofortige Regeneration des Kontaktes auf dem Filter hält von Asboth für schwierig. Schwarz glaubt, durch Destillation Flüssigkeit und Kontakt trennen und evtl. den trockenen Kontakt in Destillationsgefässe wieder regenerieren zu können. Martin erklärt sich mit dieser

Lösung einverstanden.

Da sich die Arbeiten der letzten Zeit weitgehend auf die Durchführung der Synthese mit suspendiertem Kontakt konzentriert haben, um möglichst bald ein fertiges Ergebnis liefern zu können, waren die Arbeiten mit Karbonyllösung mehr zurückgetreten. Verschiedene Nachteile, wie sie heute dem Karbonylverfahren noch anhaften, werden besprochen, z.B. die Notwendigkeit, mit geringen Kobaltkonzentrationen zu arbeiten und die Destillation umfangreicherer Mengen von Propylaldehyd-Lösungen niedriger Konzentration, ferner die Wiederherstellung des Karbonyls aus Kobaltschlamm mit Wassergas bei etwa 150 at Druck und Temperatur von 180°.

~~Martin wünscht, dass die Karbonylbearbeitung auch weiter vorgehen wird, wenn auch zunächst in zweiter Linie.~~

Von Asboth gibt Erläuterungen zu dem Schema der für Italien geplanten Anlage. Lenke ist der Ansicht, dass sehr wohl so gefahren werden kann, dass nur geringe Mengen von Äthylen im Restgas verbleiben etwa in Höhe von 0,5 - 1%. Martin wünscht daher, dass eine Wäsche zur Entfernung des Äthylens zunächst nicht vorgesehen wird. Dagegen legt Martin Wert darauf, dass das austretende Gas durch Kühlung unter Druck und evtl. Vorlage von Wasser vollständig von etwa mitgerissenen Propylaldehyd befreit wird.

Auch für die aus dem Ofen kommende Aldehydlösung wird eine entsprechende Kühlung und bei der Entspannung direkte Berieselung mit Wasser vorgesehen, nachdem Hansen darauf aufmerksam gemacht hat, dass in Italien voraussichtlich ohnehin wenig konzentrierte, wässrige Aldehydlösungen zur Verarbeitung gelangen sollen.

Hinsichtlich des für die Regeneration notwendigen Wasserstoffs besteht unter Umständen die Möglichkeit, Restgas, das voraussichtlich nur noch einen geringen Gehalt an Kohlenoxyd enthält, zu methanisieren und damit einen Wasserstoff von brauchbarer Reinheit zu gewinnen.

Von Asboth schneidet die Frage des Materials an, das am besten für die innere Bekleidung der Bombe verwendet wird. Kupfer und Aluminium dürften aus Gründen der Korrosion ausscheiden. Martin ist dafür, zunächst nur Eisen vorzuziehen.

Die Kosten für das Projekt liefert von Asboth auf schätzungs-

000449

Blatt zur Aktennotiz vom 7.3.1942

weise 90 - 100 000 g.

In der Hinsicht des Versuches der Italiener noch zur Verfügung stehenden Zeit sollen im Forschungslabor noch Regenerationsversuche durchgeföhrt werden möglichst in Zusammenarbeit mit den Herren des technischen Bureaus zur Klärung der noch schwebenden Fragen.

000450

Arbeitsprogramm Oxo-Synthese, insbesondere zur  
Erzeugung von Propylaldehyd.

A.) Abtrennung des C<sub>3</sub>-al:

Nach Fertigstellung der Hochdruckumlaufpumpe 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 Katalysen.

- 1.) Kann sich eine Carbonyl-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 Carbonyl-Bildung mög-  
lichst günstig sind, ohne nachfolgende Zersetzung des Kar-  
bonyls z.B. durch Hydrierung, zweckmäßig innerhalb der ur-  
sprünglichen Suspension, jedoch in Abwesenheit von Olefinen.
- 4.) Anwendung von Na<sub>2</sub> reduzierten Kobalt.
- 5.) Anwendung von wie möglich gefülltem Kobalt, jedoch ohne  
jeden Zusatz und so weit wie möglich reduziert.

C.) Carbonyle als Katalysen.

- 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 Äthylens?
- 3.) Kann man mit Carbonyl auch Olefine bzw. Aldehyde  
hydrieren?

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

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

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 Aethylens erleichtern?

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

a. durch Herausdestillieren in 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 Verlesen 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 in Steigrohr wie üblich,

mit konzentriertem Aethylen-Wassergas-Gemisch,

mit H<sub>2</sub>-reichem Gas und unter Austragung des Aldehyds mittels hohen Gaskreislaufs (Karbonylverbleib?),

c. Aufarbeiten des flüssigen Reaktionsproduktes:

Abfiltrieren kobalthaltiger Ausscheidungen, bzw. vor dem Filtrieren Schändeln mit Oxyden, Hydroxyden oder Carbonate

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

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

vor der Behandlung mit Alkalien oder Säuren, bzw. ohne  
dieses: begrenzte Oxidation mit Luft, wobei gerade alles  
Metall in fettsaures Salz übergeht, anschließend fraktion  
ierte Destillation und oder Wasserwaschung.

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

Rückführung der Hilfsflüssigkeit.

- 9.) Wird die Oxo-Synthese mittels Karbonyl durch etwaige Ver  
unreinigungen des Gases (Sauerstoff) oder des Methylen  
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, Eisens und Nickels.  
Sind etwa Karbonyle noch anderer Metalle brauchbar?
- 13.) Kann man mittels Karbonyl Anlagerungen an andere als  
C-C-Bindungen bewirken (siehe Schreiben von 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 Katalysator.

Das in Filtrat des Alkoholextraktes eines gebrauchten Propyl-  
aldehyd-Katalysators Kobalt war für die Oxo-Synthese mit  
Hexan katalytisch brauchbar. Dieses Kobalt war versäulich

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 dürfte daher untersucht werden, ob es vorteilhafter ist, durch vor die Oxo-Synthese geschaltete Arbeitsgänge des Kobalts 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,

KaS-Reduktion (mit Magnesium),

Behandlung in einer Kolloidmühle, wobei die Kolloid-Bildung in besonderer Weise durch Zusatz von Schutzstoffen und dergl. (Alkonoelen) 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. Fettsäure Salze (Formiat, Propionat, Salze der höheren Fettsäuren, z.B. Stearat

Hdr.: Dr. H. Fri. Hl. Kan. Jac.

000454

Bombrini

BI/Dr. Roe./S.

Ludwigshafen/Rhein, den 4. Juni 1941

**Schein!**

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 89 RStGB.
2. Bekanntgabe nur befähigten, bei Selbstbehauptung als „Staatsgeheimnis“.
3. Halbwahrung unter Beschränkung des Geschäfts unter geübtem Verschwiegenheit.

*Handwritten signature: Kurt Röhl*

Akt en v e r m e r k

*Handwritten initials: M u / z*

über eine Besprechung mit Vertretern der Firma  
Bombrini Parodi Delfino, Colleferro, am 31. Mai 1941.

Anwesend: Prof. Matta, Konsulent der Bombrini,  
Dr. Somà, technischer Direktor der Bombrini,

Dir. Dr. Ambros,  
Dr. Heintseler,  
Dr. Roell,  
Dr. Schuster

Betreff: "Oxo" - Verfahren.

Die Firma Bombrini Parodi Delfino in Colleferro bei Rom ist eine der wichtigeren Sprengstoff-Fabriken Italiens und beschäftigt sich seit längerer Zeit mit der Ausarbeitung neuer, speziell für italienische Verhältnisse geeigneter Pulver- und Sprengstoffsorten. Sie hat dabei gefunden, daß das Kondensationsprodukt von Propionaldehyd mit Formaldehyd, das sogen. Methriol, als Trinitrat Methrit genannt, wertvolle Eigenschaften vor allen Dingen als tropfenfestes Schießpulver besitzt, was bei uns bekannt war. Der für die Herstellung notwendige Propionaldehyd wird gegenwärtig durch Dehydrierung von aus Deutschland gekauftem Normal-Propylalkohol gewonnen. Die Einfuhr des Propylalkohol ist jedoch mit großen Auflagen verbunden. Bei einem Verkaufspreis der I.G. von 70 Pfg. pro kg beträgt der Zoll Lit. 1.43 pro kg, darüber hinaus wird jedoch ein Spritzoll-Zuschlag von Lit. 20.- pro kg vom italienischen Staat erhoben. Der Propionaldehyd steht auf diesem Wege zu einem wirtschaftlich völlig undiskutablen Preis ein, sodaß die Herstellung von Propionaldehyd aus anderen Quellen erwünscht erscheint. Durch Prof. Matta erhielt

die Bombrini Kenntnis von dem "Oxo"-Verfahren der Ruhrchemie, wonach Aldehyde durch Einwirkung von Kohlenoxyd + Wasserstoff auf Olefine erhalten werden, und setzte sich mit dieser in Verbindung, um eine Lizenz auf das Verfahren zu bekommen.

Die Herren Prof. Natta und Dr. Scallb als Delegierte der Bombrini waren am 26. und 27.5. in Oberhausen-Holten und bekamen einen Versuch zur Gewinnung von Propionaldehyd durch Einwirkung von Kohlenoxyd + Wasserstoff auf Aethylen vorgeführt. Außerdem erhielten sie von den Herren der Ruhrchemie mündliche Informationen über die zweckmäßige Durchführung des Verfahrens. Sie überzeugten sich selbst von dem Ausfall des Versuches durch Prüfung der erhaltenen Produkte durch Überführung des Propionaldehyds in das Kondensationsprodukt mit Formaldehyd und durch Hydratierung des erhaltenen Methriols. Die Herren äußerten sich in Ludwigshafen in hohem Grade befriedigt von dem Ausfall des Versuches und von den erhaltenen Produkten. Insbesondere wurde erwähnt, daß außer Propionaldehyd und Propylalkohol nur etwa 10% an höher siedenden Anteilen vorhanden waren. Auch seien in den Restgasen keine wesentlichen Mengen Aethan vorhanden gewesen, dagegen Kohlenoxyd und Wasserstoff in gleichen Verhältnis wie im Einsatzgas. Sie schlossen aus dieser Feststellung daraufhin, daß keine unerwünschten Produkte in wesentlichen Mengen entstanden seien.

Für die in Colleferro möglichst bald aufzunehmenden Versuche steht eine geeignete Apparatur mit 70 Litern Inhalt und allen notwendigen Hilfeapparaturen, wie Pumpen, Kompressoren usw. zur Verfügung. Allerdings muß die Aethylen- und Wassergasbeschaffung erst vorbereitet werden, dazu sind die Apparaturen noch zu beschaffen. Der Kontakt für die ersten Versuche soll von der Ruhrchemie bezogen werden. In dieser Anlage sollen pro Tag etwa 700 kg Propionaldehyd in kontinuierlicher Arbeitsweise mit suspendiertem Kontakt hergestellt werden können. Der in dem erhaltenen Produkt vorhandene Propylalkohol soll nach dem in Colleferro schon durchgeführten Verfahren zu Propionaldehyd dehydriert werden. Die ursprünglich in Aussicht genommene

Besichtigung der im Raum 113 laufenden Versuchsanlage zur kontinuierlichen Herstellung von Butyraldehyd nach dem "Oxo"-Verfahren mit fest angeordnetem Kontakt konnte wegen Zeitmangel nicht mehr stattfinden.

Dr. Ambros machte im Verlaufe der Unterredung darauf aufmerksam und die Herren Prof. Natta und Dr. Scialò stimmten dem auch bei, daß die "Oxo"-Reaktion durchaus dem Charakter einer Pioniererfindung trägt und kommerziell als solche zu bewerten ist; er wies auch darauf hin, daß im Bezug auf die Durchführung der "Oxo"-Reaktion mit niedermolekularen Olefinen die Durcharbeitung bei uns und bei der Bahrochemie noch keineswegs abgeschlossen ist, und daß infolgedessen in Italien noch Entwicklungsarbeit in dieser Richtung notwendig sein wird. Es wurde auch erwähnt, daß in Ludwigshafen schon in den nächsten Tagen die Arbeit mit Äthylen in kontinuierlicher Arbeitsweise mit fest angeordnetem Kontakt aufgenommen werden wird.

Einen großen Raum der Besprechung nahmen kalkulatorische und kommerzielle Fragen ein:

Zur Zeit steht bei Bonbrini der Propionaldehyd auf Basis des von Deutschland eingeführten Propanols, wie schon bereits eingangs erwähnt, zu einem außerordentlich hohen Preise ein, zu etwa RM 4.60 pro kg. Dem gegenüber würde der Propionaldehyd nach dem "Oxo"-Verfahren wie folgt eintreten, wobei zur Äthylenherzeugung mit einem Spirit zum Preise von Lit. 2.80 pro kg 100%-ig in 95%-iger Form gerechnet ist:

Äthylen	Lit. 6.10 - 7.-- pro kg
	(ca. 90 Pfg. pro kg)

daraus: Propionaldehyd nach dem "Oxo"-Verfahren ca. Lit. 9.-- pro kg (ca. RM 1.17)

Selbst unter Fortfall des Spritzkolbenzuschlages zum eingeführten Propanol könnte der Propionaldehyd nicht unter RM 2.-- auf dieser wege hergestellt werden, sodaß zwischen den beiden Verfahren eine Preisdifferenz von etwa RM 1.-- zu Gunsten des "Oxo"-Verfahrens liegt. Es ist aus diesem Grunde klar ersichtlich, welche

große Vorteile mit der Ausübung des "Oxo"-Verfahrens für Bombrini verbunden sind und welche kommerzielle Bewertung des Verfahrens angebracht ist, errechnet sich doch aus den vorstehenden Überlegungen bei einer Produktion von 1000 Jato ein Reingewinn von etwa einer Million Reichsmark. Diese Überlegungen führten zu dem von Dr. Spitzeler ausgearbeiteten Lizenzvorschlag, wobei wir der Firma Bombrini entgegenkommenderweise 2 Etappen in der Bezahlung zugestanden haben, die auch dem technischen Ausbau des Verfahrens entsprechen:

- 1) Die Aufnahme einer größeren Versuchsfabrikation in der bereits beschriebenen vorhandenen Apparatur mit einer Leistung von maximal 300 Jato Propionaldehyd, wofür
 

eine einmalige Zahlung von	RM 200.000.--
und eine laufende Lizenzabgabe von 10 Pfg. pro kg Propionaldehyd für die Dauer von 10 Jahren	

 zu zahlen wäre.
  
- 2) Bei Inbetriebnahme einer Fabrikation bis zu 1000 Jato
 

eine weitere einmalige Zahlung von	RM 500.000.--
und eine laufende Lizenzabgabe von 10 Pfg. pro kg auf die Dauer von 10 Jahren.	

Über die Herstellung von "Methriol" (Trimethyloläthan) wurden uns noch folgende Angaben gemacht:

Voraussichtlicher Einstandspreis je Tonne Trimethyloläthan:

600 kg Propionaldehyd	Lit. 9.- p/kg	6 Lit.	5400.-
900 kg Formaldehyd (100%-ig gerechnet in 30%-iger Form)	" 5.- "	" "	4500.-
Spezial (einschließlich Kälte)		" "	2500.-
			12.400.-
	je 1000 kg		= Lit. 12.400.-
<u>1 kg "Methriol"</u>			= Lit. 12.40
			= am RM 1.60

ber die weiteren vertraglichen Punkte sei auf den von Dr. Kätzeler bearbeiteten Vertragsentwurf der Ruhrchemie zu lesen.

Im Zusammenhang mit der Verwertung des Äthylens zu Sprengstoffzwecken wurde im Anschluß an diese Diskussion Vergleiche zwischen Nethriol und Diglykol ange stellt und dabei folgendes festgestellt:

- 1) Eine Tonne Äthylen ergibt 1,2 t Diglykol und dieses bei 85% Nitrierausbeute 1,85 t Diglykoldinitrat.
- 2) Eine Tonne Äthylen ergibt nach dem Oxid-Verfahren 2 Tonnen Propionaldehyd bei 86% d. Theor. Ausbeute, diese ergeben bei 70% Ausbeute 2,9 t Nethriol und diese wiederum nitriert 5,22 t Trinitronethriol.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß das Äthylen durch die günstigere Verarbeitung auf Nethriol zur Sprengstoffherstellung wirtschaftlicher eingesetzt wird als bei der Verarbeitung auf Diglykol, da etwa 2-fach soviel Endprodukt als Sprengstoff erhalten wird als beim Diglykol. Für Länder mit einer schwach und unzureichenden Äthylenbasis, wie Italien, ist daher das Nethriol bei dem Oxid-Verfahren von allergrößtem Interesse.

gez. Schuster

B. Roell

Verteiler:

Herrn Dr. Dr. ter Meer, Ffs.  
 Herrn Dr. Dr. Ambros, Lu.  
 Herrn Dr. Clever, Gen-l 70, Ffs.  
 Herrn Dr. Kätzeler, Lu.  
 Herrn Dr. Schuster, Lu.  
 Hauptlabor Lu.  
 Ruhrchemie, Oberhausen-Höfen.

090459

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 18. November 1941  
R5e./Ta.

Niederschrift über die Besprechung über die Herstellung  
von Propyl-Aldehyd am 18. 11. 1941.

Anwesend: Herr Prof. Natta

Herren: Prof. Martin  
          Dir. von Ansohn    } RCH  
          Dr. Soelen       }

Arbeitsweise

Ein Gemisch aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Äthylen wird bei 115-150° und bei 150 at durch eine Aufschaltung von Cobalt-Katalysator in einer Hilfsflüssigkeit gepresst. Man kann das Gas nur einmal durch die Suspension hindurchschicken oder auch in Kreislauf führen. Bei einmaligem Durchgang wird keine vollständige Aufarbeitung erzielt. Bei Kreislauführung kann unter günstigen Bedingungen das Äthylen-gas oder fast ganz aufgearbeitet werden.

Als Hilfsflüssigkeit kann jede inerte Flüssigkeit Verwendung finden, zweckmäßig jedoch nur solche, welche sich destillativ leicht von den Reaktionsprodukten trennen lassen. Erfolgreich benutzt wurden die verschiedensten Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, Dekalin und vor allem hydrierte Schweröle aus der Kohlenwasserstoff-Synthese.

Da bei der Reaktion hochsiedende Nebenprodukte einstweilen unverfügbare sind, so wird im technischen Betrieb die Beschaffung einer solchen Hilfsflüssigkeit nur für den Anfang erforderlich sein. Nach geringster Betriebsdauer wird man die eigenen hochsiedenden Produkte als Hilfsflüssigkeit anwenden können.

Das Hauptreaktionsprodukt kann sowohl eine große Wichtigkeit mit der Gas-empfangen werden wenn ein genügend großer Kreislauf angeschlossen wird. Es kann dann durch einfache Abkühlung aus dem Kreislauf gewonnen werden, anderenfalls usw. d.

~~Propylaldehyd ebenso wie die übrigen Reaktionsprodukte aus-~~  
~~schieden von einem Destillationsapparat von 2 Liter für befreit-~~  
~~ete Suspension abgetrieben werden.~~

Hierbei ist zu beachten, dass Propylaldehyd und Diäthylketon  
bei 95° konstant siedendes Gemisch geben (o. n. 1:1). Bei  
Gegenwart von Isopropylaldehyd erstarren (s. u. Vers. n) geht  
bei 53 - 55° ein ternäres Gemisch  $C_3H_7O$ , welches nach einer  
Kondensation entfällt.

Von der Flüssigkeit schiedeten sich vier flüchtige n. n. ~~aus~~  
von beispielsweise bei einem Versuch 100 g durch einfache, frak-

tionierte Destillation in Form von reinem Propylaldehyd, Isopropylaldehyd,  
und Isobutanol. ~~Die~~ ~~letztere~~ ~~ist~~ ~~der~~ ~~flüchtigste~~ ~~Propylaldehyd~~ ~~ist~~ ~~in~~  
Form von Propylaldehyd mittels Wasser abzuscheiden.

Von den Reaktionsprodukten wurden nach folgende Stoffe als de-

~~finierte Produkte in Mengen von 30 - 50 g unter folgenden Bedin-~~  
~~gungen nachgewiesen: Propylaldehyd, Diäthylketon und~~  
~~Methyläthylcarbinol.~~

Die letzteren sind bei den bei 100° siedenden Reaktionsprodukten  
weiterhin mittels Wasser abdestillieren und nachfolgender  
Destillation gewonnen werden.

2.) Isobutan

Es wurden zahlreiche Versuche mit der Absicht durchgeführt, die  
in diesen Reaktionen quantitativ zu erkennen. Insbesondere wurde  
nach wie mit dem Reaktionsgemisch ein n. n. Gemisch von Isobutan  
gewonnen. Hierfür wurde ein Destillationsapparat von 2 Liter  
Strom durch 4 Liter mit einer Lösung von Nitrophenylhydracin  
in zwecksollig erwiesen.

Trotz aller Bemühungen gelang es nicht, das Verbleib des eingele-

ten Isobutans festzustellen. In Mittel Betrag die  
Menge der nachweisbaren Substanz ca. 10 g.

Dies entspricht einer Menge von etwa 8 % des eingesetzten Äthyl-  
lens, um welches also die Ausbeute verringert wird.

Nimmt man, wie oben angesetzt, dass von den gebil-  
deten flüchtigen Produkten 60 - 70 % Propylaldehyd darstellen,  
so beträgt unter Berücksichtigung der vorstehend geschilderten  
Verluste die Aldehydausbeute, bezogen auf das eingesetzte  
Äthylens rund 50 %.

Sollte es gelingen, das in Endgas befindliche Äthylens ebenfalls  
zu verwerten (also durch vollständige Aufarbeitung oder durch  
Rückführung nach Wäsche) so würde die Ausbeute an Propylal-  
dehyd 55 - 60 % betragen.

### 3.) Gaszusammensetzung.

Die Zusammensetzung von Ausgangsgas und Endgas wurde beispiels-  
weise wie folgt ermittelt:

	Eingang	Ausgang
CO <sub>2</sub>	4,2	9,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	27,6	5,9
O <sub>2</sub>	-	-
CO	27,2	11,4
H <sub>2</sub>	33,5	36,8
CH <sub>4</sub>	- (7)	1,7
N <sub>2</sub>	7,5	35,1
Kontraktion	-	35 %

### 4.) Katalysatoren.

Für die Durchführung der Reaktion ist der Kurzeit im Größeren-  
trieb für die Kohlenwasserstoff-Synthese benutzte Cobalt-  
Kieselgur-Katalysator ohne weiteres geeignet. Es hat sich je-  
doch gezeigt, dass Cobaltkonzentration abweichender Zusamen-  
setzung günstiger sein können. Besonders vorteilhaft war z.B.  
ein lediglich aus Cobalt-Magnesium bestehender Katalysator.  
Da hierbei reine Kieselgur verwendet wird, so brauchen bei der  
Regeneration keine besonderen Arbeitgänge zur Entfernung der

Durchschrift



Vorausichtlich werden die Kuben mit über 50% Ausbeute und die Betriebskosten sowie die Katalysatorkosten gesenkt werden können. Daher ist der angegebene Preis von M. 1.50 als Maximalpreis anzusehen.

6.) Ausbildung der Ingenieure zu errichtender neuen Anlage

Es wurde die verschiedenen Möglichkeiten diskutiert, welche für die technische Durchbildung und die Arbeitsweise der zu errichtenden neuen Anlage bestehen.

Grundlage bildet:

1.) die Notwendigkeit, das eingesetzte Material möglichst vollständig auszunutzen und

2.) der Kostpunkt, das aus einer bestehenden Anlage die Gas mit 50% CO und 50% N<sub>2</sub> und nur 4% Inerte bei einem Druck von 500 atü entschwefelt zur Verfügung steht.

Für die Konstruktion der Reaktionskammer ist zu berücksichtigen, dass die Sicherstellung der Reaktionskammer erst nach einer Begrenzung des lichten Durchmessers des Reaktionsraumes oder die Anbringung von mehreren Internalkammern verlangt. Letzteres soll jedoch vermieden werden, um die Anlage möglichst einfach zu halten. Daher wurde vereinbart, dass ein lichter Durchmesser von nicht über 15 cm vorzuziehen sein soll. Die Reaktionskammer für gasförmige Reaktionen soll ein Volumen von 100 l haben, so liegt daher die Größe eines einzelnen Reaktionsgefäßes fest, und zwar bei einem Nutzvolumen von ca. 50 kg stabilisiertes Reaktionsprodukt je Umschlag.

Man ist nun, dass eine Umschlagzeit bei 3 Stunden Gasumwälze und einer stündlichen Manipulation zusammen 4 Stunden dauert, so ergeben sich 6 Umschläge pro Tag. Bei 1,5 t Gesamtgewicht / Tag können demnach 300 kg je Umschlag erzeugt werden. Hierfür sind bei einem Nutzvolumen von 50 kg mindestens 4 Rohre erforderlich. Für die Erzeugung einer 10 Propylaldehyd pro Tag wären also 4 - 5 Rohre vorzuziehen.

Die anzuhängende Schaltung ist als der beiliegenden Skizze zu entnehmen. Die Anlage soll hiernach folgendes Teil enthalten:

1.) die Reaktionskammer

2.) hinter jeder Reaktionskammer ein Abweiser mit abschließender

Durchsicht

000464

3.) Zu jedem Reaktionsgefäß eine Vorlage zur Aufnahme der  
Suspension beim Abfüllen,

4.) Eine Gasabfangevorrichtung,

5.) Ein Druckfilter zur Abtrennung des Katalysators,

6.) Eine Destillationsanordnung zur Aufarbeitung der flüssigen  
Produkte,

7.) Eine Fällfällvorrichtung zur Herabnahme des Aldehyds des Endprodukts,

8.) Eine Wäsche zur Reinigung des Apparates nach dem Gebrauch,

9.) Ein Kompressor für Methan.

Strukturen und Rohrleitungen sollen so angeordnet werden, daß es  
möglich ist, entweder jedes Reaktionsgefäß einzeln mit ein-  
zelner Gasabfuhr oder in direkter Verbindung zu führen, oder auch mehrere  
über die Gefäße hintereinander.

gez. Roelen

Ruhrchemie  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

# Schaltzschemata d. Universal-Steinanlage

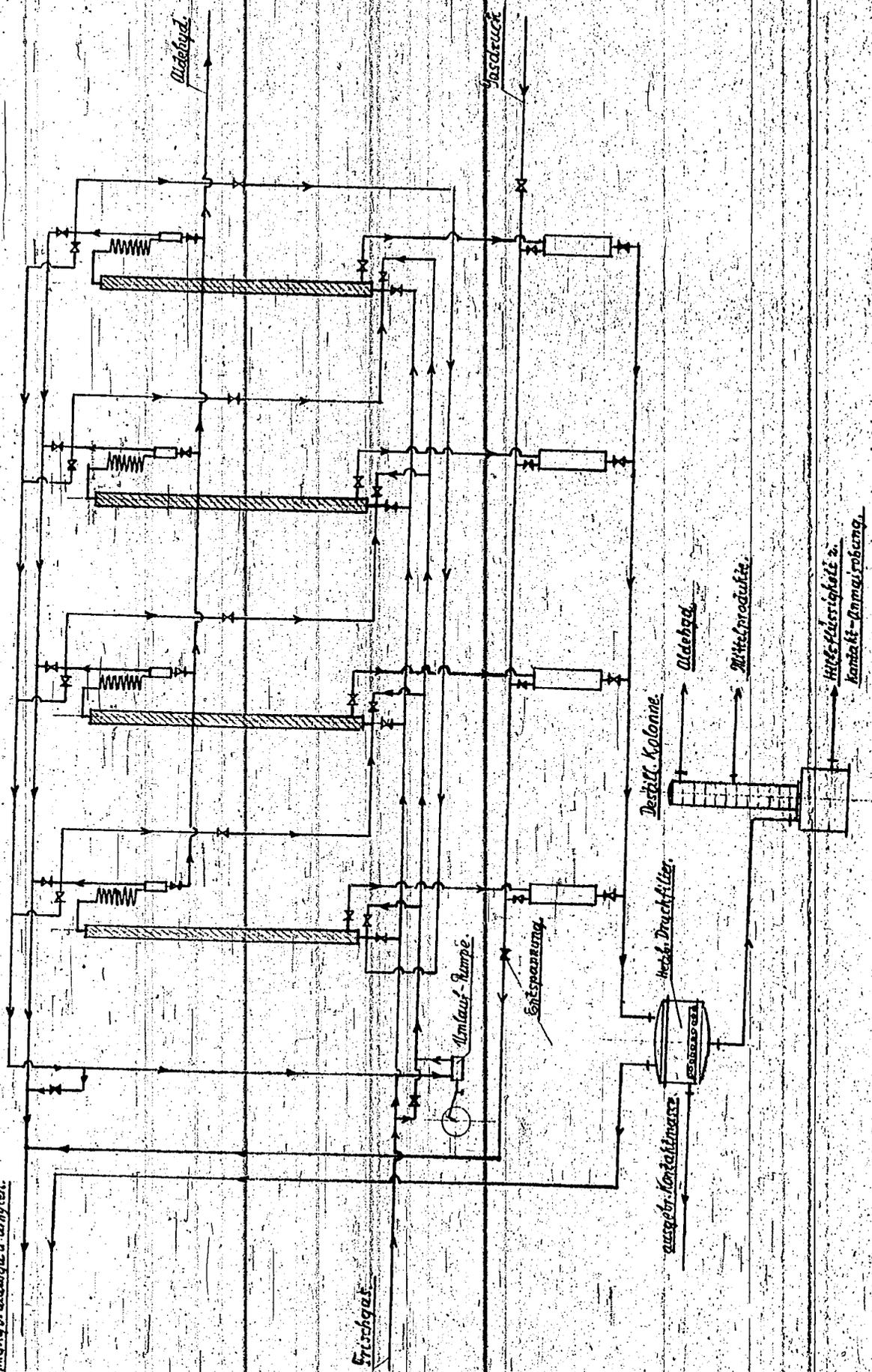
600-007

Modell Nr. 11/10/10/10

18. II. 61.

030465

Gas-Überström- u. Ölwanne  
u. Bewehrung v. Aldehyd u. Äthylen



Ruhrchemie  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

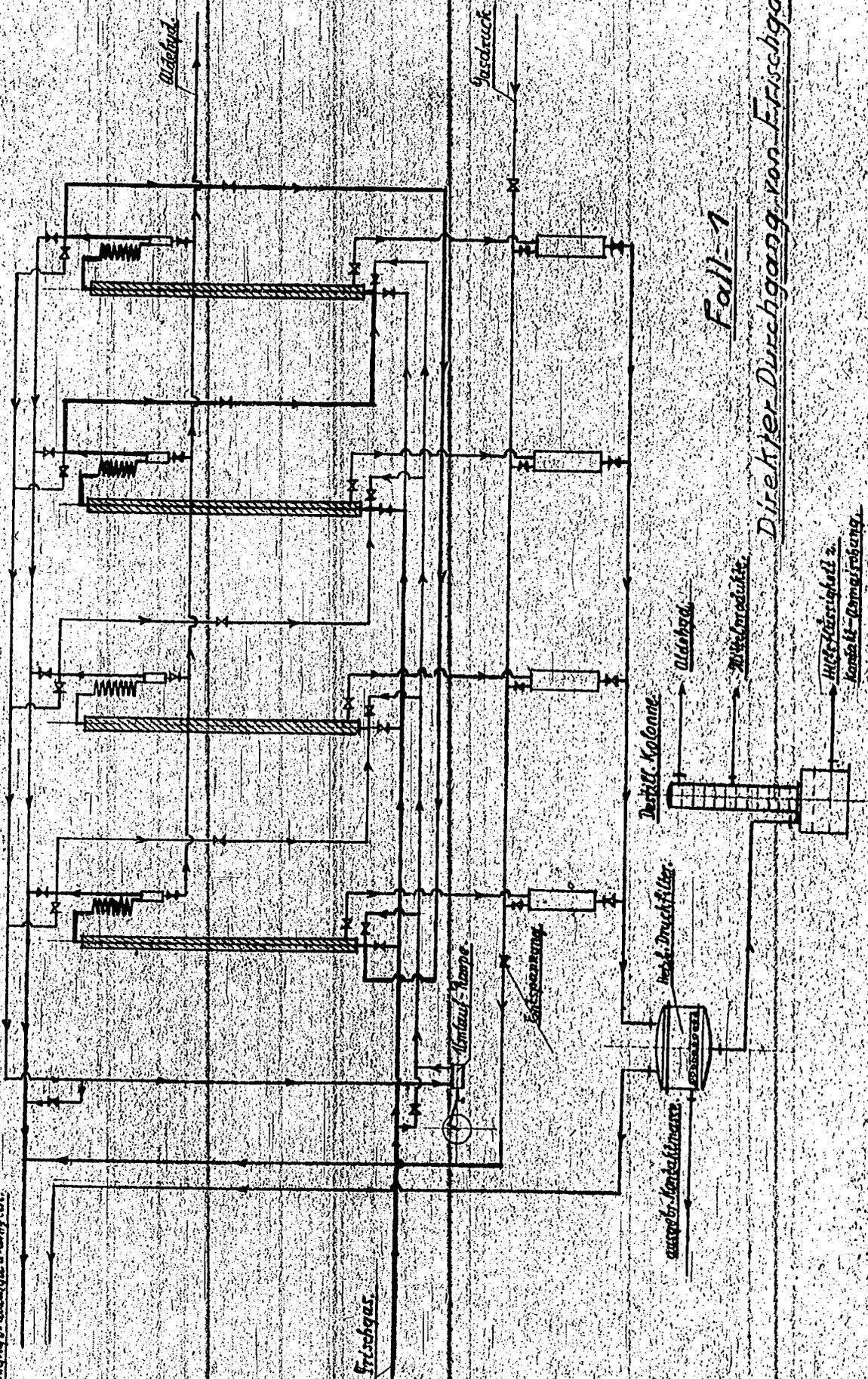
Schaltischema d. Umwälz-Heizanlage.

600-001

17. I. 21

000466

Zur Wasser- u. Ölumschleife  
z. Heizung v. Aldehyd u. Äthylen







Ruhrchemie  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

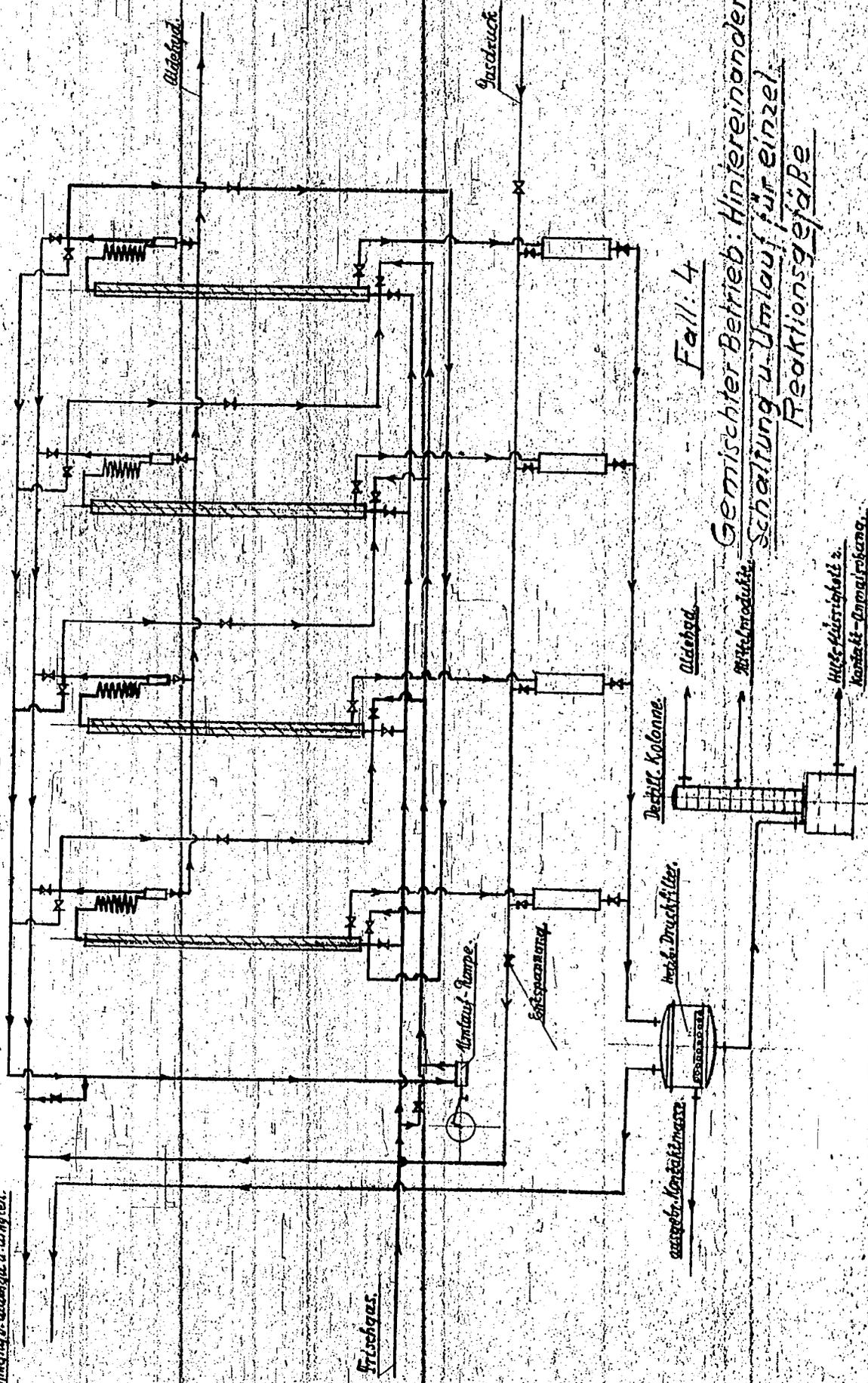
# Schaltzschemata d. Universal-Reinanlage

600-001

PROJEKT: *W. H. W.*  
11. II. 41

000459

Zur Wasser- u. Ölwäsche  
u. Gewinnung u. Abzug u. Erhitzen.



Fall: 4

Gemischter Betrieb: Hintereinander-  
Schaltung u. Umlauf für einzel-  
Reaktionsgefäße

Kohlensäurehalt. Kohlenstoff-Abgabe.