

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGEL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
2. AUGUST 1951

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 809 807

KLASSE 12 0 GRUPPE 7 03

p 3115 IV d / 120 D

3307

Dr. Curt Schuster, Ludwigshafen/Rhein und
Dr. Hans Eilbracht, Mannheim
sind als Erfinder genannt worden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
(I. G. Farbenindustrie A. G., »In Auflösung«),
Ludwigshafen/Rhein

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen
organischen Verbindungen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Oktober 1948 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 23. Mai 1951

Es ist bekannt, daß man durch Behandeln von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Metallen der 8. Gruppe des Periodischen Systems, insbesondere von Kobalt, sauerstoffhaltige Verbindungen, vor allem Aldehyde und Ketone erhält. Nach einem älteren Verfahren läßt sich diese Umsetzung in Gegenwart solcher organischer Verbindungen von Metallen der 8. Gruppe des Periodischen Systems, insbesondere von Kobalt, vornehmen, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, wobei sich die Kobaltsalze höhermolekularer Carbonsäuren als besonders geeignet erwiesen haben.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Wirksamkeit derartiger löslicher Katalysatoren noch be-

trächtlich erhöhen läßt, wenn man die Katalysatorlösungen vor ihrer Benutzung mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen behandelt.

Die günstige Wirkung dieser Vorbehandlung macht sich vor allem in einem rascheren Anspringen der Reaktion zwischen dem Olefin und dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch bemerkbar. Beim diskontinuierlichen Arbeiten, z. B. in einem Autoklaven, beobachtet man, daß das auf die Umsetzungstemperatur erhitzte Gemisch des flüssigen oder gelösten Olefins mit dem Kobaltsalz erst nach einiger Zeit beginnt, das aufgepreßte Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu verbrauchen. Behandelt man jedoch gemäß der vorliegenden Erfindung das Olefin-Kobaltsalz-Gemisch oder auch

15

20

25

30

eine Lösung des Kobaltsalzes, bevor sie mit dem Olefin gemischt wird, mit Kohlenoxyd, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur, etwa bei 50 bis 200°, und unter erhöhtem Druck, dann wird anschließend das aufgepreßte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch rasch verbraucht.

Beim Arbeiten im kontinuierlichen Betrieb bietet die Anwendung der Erfindung vor allem den Vorteil einer besseren Ausnutzung des Reaktionsgefäßes. Während bei der Anwendung der nicht vorbehandelten Katalysatorlösung der Umsatz im Anfang des Reaktionsgefäßes nur gering ist, setzt die Umsetzung zwischen Olefin und dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unmittelbar hinter der Eintrittsstelle des Olefins ein, wenn die dem Olefin zugesetzte Katalysatorlösung vorher mit Kohlenoxyd behandelt worden ist. Diese Vorbehandlung kann ebenfalls kontinuierlich durchgeführt werden.

Die für die Umsetzung geeigneten Temperaturen liegen im allgemeinen zwischen etwa 80 und 200°. Der Druck wird zweckmäßig zwischen 50 und 400 at und darüber gewählt. Kohlenoxyd und Wasserstoff werden vorteilhaft im Verhältnis 1 : 1 angewandt, doch kann auch eines dieser Gase im Überschuß sein. Im allgemeinen kann die Katalysatormenge klein sein. Man arbeitet vorzugsweise mit Mengen, die etwa 0,1 bis 0,5 % des wirksamen Metalls, bezogen auf die eingesetzte Menge des Olefins, entsprechen. Bei der Umsetzung können inerte Lösungsmittel benutzt und zu den genannten Katalysatoren noch zusätzliche Aktivatoren und in dem Reaktionsraum fest angeordnete Katalysatoren angewandt werden.

Beispiel

In einen Hochdruckautoklaven von 100 l Inhalt füllt man 60 l eines Synthesebenzins von 65 % Olefingehalt (Kp. = 50 bis 100°) und 0,5 l einer Katalysatorlösung, die in folgender Weise hergestellt worden ist:

250 Teile des Kobaltsalzes einer Vorlauffettsäure (Fraktion C₇-C₁₀) der Paraffinoxydation (Mol.-Gew. etwa 140) löst man in 750 Teilen eines Alkoholgemisches, das durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an das oben bezeichnete Synthesebenzin und nachfolgende Hydrierung erhalten worden ist. Diese Lösung wird bei 150° in einem Druckgefäß mit Kohlenoxyd unter 100 at Druck mehrere Stunden behandelt.

Nach Zusatz dieser Katalysatorlösung erhitzt man den Autoklaven unter Aufpressen eines Gemisches gleicher Raumteile Kohlenoxyd und Wasserstoff von 200 at Druck unter Rühren auf etwa 100°. Die Reaktion setzt lebhaft ein, bleibt ohne Wärmezufuhr in Gang und läuft unter Steigerung der Temperatur auf etwa 120 bis 130° ab. Das Reaktionsprodukt wird zwecks Befreiung von Kobaltverbindungen durch ein mit Bimsstein beschicktes Hochdruckrohr bei 100° geleitet unter gleichzeitiger Behandlung mit Wasserstoff unter 25 at Druck und anschließend katalytisch hydriert. Man erhält in einer Ausbeute von 85 % die den im Ausgangsstoff enthaltenen Olefinen entsprechenden Alkohole.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere von Aldehyden oder Ketonen, durch Behandeln von Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Verwendung von in organischen Lösungsmitteln gelösten organischen Verbindungen der Katalysatormetalle die Katalysatorlösung vor der Umsetzung mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen behandelt.