

3454 - 30/5.07 - 21

I.G. Oxidation synthesis Patents.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

073 291 IVd/120

Unser Zeichen: O.Z.13705

Ludwigshafen a. Rhein, den 3. Oktober 1942.

Fr/Va.

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen
organischen Verbindungen.

Zusatz zum Patent (Anmeldung I.71 700 IVd/12 o).

Gegenstand des Patents (Anmeldung I.71 700

IVd/12 o) ist ein Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger
organischer Verbindungen, insbesondere von Aldehyden und
Ketonen und gegebenenfalls von Alkoholen, bei dem man Ver-
bindungen mit olefinischen Doppelbindungen bei erhöhter Tempera-
tur und unter erhöhtem Druck mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in
Gegenwart von organischen, in organischen Lösungsmitteln lös-
lichen Metallverbindungen behandelt.

Es hat sich gezeigt, dass die in dieser Weise herge-
stellten sauerstoffhaltigen Erzeugnisse häufig sehr viel weniger
von dem Katalysatormetall enthalten, als ursprünglich dem Aus-
gangsstoff in Form der gelösten Metallverbindung zugesetzt war.
Ein großer Teil des Katalysators geht verloren, indem er sich im
Umsetzungsgefäß, insbesondere auf darin enthaltenen Füllkörpern
oder fest angeordneten zusätzlichen festen Katalysatoren, nieder-
schlägt.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Katalysatorbestandteile für die Umsetzung in sehr einfacher Weise wieder nutzbar machen kann, wenn man nach längerer Umsetzungsdauer die Umsetzung unterbricht und durch den Umsetzungsraum bei erhöhter Temperatur, zweckmäßig unter erhöhtem Druck, Kohlenoxyd und ein zum Lösen organischer Verbindungen der Katalysatormetalle geeignetes Lösungsmittel leitet. Zweckmäßig setzt man dem Lösungsmittel noch eine geringe Menge einer organischen Säure zu, die zur Bildung einer löslichen Metallverbindung befähigt ist, z.B. Fettsäuren oder Fettsäuregemische oder cycloaliphatische Carbonsäuren, z.B. Hexahydrobenzoesäure oder Naphthensäuren. Es bildet sich dann aus dem im Umsetzungsraum niederge-

schlagenen Metall und der Säure unter dem Einfluss des Kohlenoxyds das entsprechende Metallsalz, das in dem mitverwendeten Lösungsmittel gelöst wird.

Als Lösungsmittel eignen sich insbesondere sauerstoffhaltige organische Flüssigkeiten, z.B. Alkohole, Ester, Ketone oder Aldehyde, insbesondere die durch Reduktion der durch Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung an Olefine erhältlichen Aldehyde hergestellten Alkohole.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd geschieht zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 50 - 250° und unter Drucken von mindestens 30 Atmosphären. Die Behandlung kann solange durchgeführt werden, bis alles Metall aus dem Umsetzungsgefäß entfernt ist; zweckmäßiger ist es, die Kohlenoxydbehandlung vorher abubrechen.

Die so erhaltenen Lösungen löslicher Verbindungen der Katalysatormetalle können ohne weiteres wieder als Katalysator eingesetzt werden, indem man sie,

gegebenenfalls

gegebenenfalls nach weiterem Verdünnen mit Lösungsmittel, dem olefinischen Ausgangsstoff zusetzt. Auf diese Weise ist es möglich, die katalytisch wirksamen Metalle, z.B. Kobalt oder Nickel, immer wieder für die Umsetzung nutzbar zu machen; sie können sozusagen im Kreislauf verwendet werden, sodass die Verluste an diesen wertvollen Metallen auf ein geringes Maß zurückgedrängt werden. Das Verfahren macht weiterhin das häufige Öffnen der Hochdruckgefäße zum Zwecke der Metallrückgewinnung überflüssig.

Beispiel.

Durch ein stehendes Hochdruckrohr von 2,5 Liter Inhalt, das mit einem auf Bimsstein niedergeschlagenen Kobaltkatalysator (1 % Co, Gesamtmenge Co = 10 g) beschickt ist, leitet man bei einem Druck von 200 Atmosphären unter Aufpressen eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 bei 160° stündlich 700 cm³ eines Gemisches aus 97,25 Gew.-% eines Synthese-Benzins (Kp. 760 = 50-100°) mit 65 % Olefingehalt, 2,0 Gew.-% eines als Lösungsmittel für den Katalysator dienenden Alkoholgemisches, das durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an das Synthese-Benzin (Kp. 760 = 50-100°), anschließende Hydrierung und Abdestillation des Paraffinantells erhalten worden ist, und 0,75 Gew.-% des Kobaltsalzes aus sogenannter Vorlaufettsäure (aus der Paraffinoxydation stammend, Durchschnittsmolekulargewicht 142). Die Ausgangslösung enthält etwa 0,12 % Kobalt. Das den Umsetzungsraum verlassende Umsetzungsgemisch enthält im Durchschnitt nur noch 0,006 % Kobalt. Es wird bei 190° unter 200 Atmosphären Druck unter Verwendung eines durch Chrom aktivierten, auf Kieselsäuregel niedergeschlagenen Kupferkatalysators hydriert. Man erhält so in mehr als 90 %iger Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Olefin, ein Gemisch primärer und sekundärer Alkohole, das sich leicht

von

von den mitgeführten Paraffinkohlenwasserstoffen trennen lässt. Wenn die Umsetzung so lange durchgeführt worden ist, dass 150 g Kobalt (als Metall berechnet) im Umsetzungsraum niedergeschlagen sind, stellt man die Zufuhr von Wasserstoff und Ausgangslösung ab und leitet durch das mit Kobalt angereicherte Umsetzungsgefäß unter einem Druck von 150 Atmosphären und bei 150° Kohlenoxyd und stündlich 700 cm³ eines Gemisches von 75 Gew.-% des oben erwähnten Alkoholgemisches (als Lösungsmittel) und 25 Gew.-% Vorlauffettsäure. In etwa 12 Stunden erhält man so etwa 6,9 kg einer Lösung mit 1,2 % Kobaltgehalt. Es sind somit 83 g Kobalt gelöst und aus dem Umsetzungsraum entfernt worden. Die Regeneration wird nun abgebrochen. Die 6,9 kg Lösung verdünnt man mit 338 kg des frischen olefinischen Synthese-Benzins und setzt die Lösung, die 0,024 Gew.-% Kobalt enthält, unter den oben beschriebenen Bedingungen im gleichen Umsetzungsraum ohne Katalysatorwechsel und ohne weiteren Zusatz gelösten Katalysators um. Die das Umsetzungsgefäß verlassende Lösung wird katalytisch hydriert. Man erhält so in über 90-%iger Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Olefin, primäre und sekundäre Alkohole. Wenn im Umsetzungsgefäß wieder eine größere Menge Kobalt niedergeschlagen worden ist, wiederholt man die Kohlenoxydbehandlung. Auf diese Weise kann die Umsetzung viele Wochen erfolgreich durchgeführt werden.

Patentanspruch:

1) Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere von

Aldehyden

Aldehyden und Ketonen und gegebenenfalls von Alkoholen, in Weiterbildung des Verfahrens nach Patent ... (Anmeldung I.71 700 IVd/12 o), dadurch gekennzeichnet, dass man nach längerer Umsetzungsdauer durch den Umsetzungsraum bei erhöhter Temperatur und zweckmäßig bei erhöhtem Druck Kohlenoxyd und ein zum Lösen organischer Verbindungen der Katalysatormetalle geeignetes Lösungsmittel, sowie zweckmäßig eine organische Säure, die zur Bildung löslicher Metallsalze geeignet ist, leitet.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltene Lösung dem olefinischen Ausgangsstoff zusetzt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT