

770739 IV ab/120

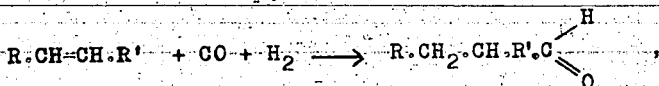
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.13059

Ludwigshafen a/Rh., 24. Oktober 1941. Fr/W

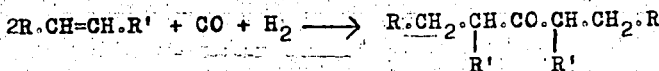
Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen.

Man kann durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren sauerstoffhaltige Verbindungen, vorzugsweise Aldehyde und Ketone, herstellen. Die Umsetzung verläuft, am Beispiel eines Monoolefins dargestellt, im wesentlichen nach folgender Gleichung:



worin R und R' Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoff bedeuten.

Es können auch 2 Moleküle des Ausgangsstoffes mit je einem Molekül Kohlenoxyd und Wasserstoff reagieren, wobei nach der Gleichung



Ketone gebildet werden. Verwendet man ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren usw., so bilden sich die diesen entsprechenden Carbonylverbindungen, z. B. Aldehydalkohole, Dialdehyde, Ketoaldehyde, Aldehydsäuren, halogenierte Aldehyde, Ketonalkohole, Diketone, Ketosäuren, halogenierte Ketone und andere. Daneben entstehen noch die Hydrierungsprodukte dieser Erzeugnisse.

Als Katalysatoren für diese Umsetzung eignen sich vorzugsweise solche, die als wirksamen katalytischen Bestandteil Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Kobalt, ~~enthalten, und denen noch andere Zusätze, z.B. Chrom oder Mangan,~~ oder Metalloxyde, z.B. die des Aluminiums, Thoriums oder Magnesiums, oder auch grössere Mengen leicht reduzierbare Oxyde, jedoch keine Carbonyle bildender Metalle, wie Kupfer oder Silber, beigefügt sein können. Man kann die Katalysatoren in Form der reinen Metalle anwenden, zweckmässig bringt man sie aber auf Träger auf. Als solche eignen sich vorzugsweise grossoberflächige Stoffe, z.B. ~~Kieselgur, Kieselgel, natürliche oder künstliche Bleicherden, aktive Kohle, Bimsstein oder Metalloxyde.~~ Der Anteil der katalytisch wirksamen Metalle in dem Trägerkatalysator kann in weiten Grenzen schwanken; vorteilhaft beträgt er zwischen etwa 5 und 25 %. Die Reduktion der katalytisch wirksamen Metalle aus ihren Verbindungen kann vor oder während der Umsetzung bewirkt werden.

Es wurde nun gefunden, dass man besonders gute Ausbeuten an Aldehyden und Ketonen erhält, wenn man die vorstehend erläuterte ~~Umsetzung olefinischer Verbindungen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Anwesenheit von Stoffen ausführt, die die Hydrierwirkung der Katalysatoren zurückdrängen.~~

Als solche Zusätze eignen sich vorzugsweise die Metalloide der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Schwefel und Arsen, vorzugsweise in Form von Verbindungen, in denen das Element nicht unmittelbar mit Sauerstoff verbunden ist, wie z.B. im Schwefelwasserstoff und seinen Salzen. Man kann diese Stoffe, z.B. Schwefelwasserstoff oder lösliche Metallsulfide, bei

der Herstellung des Katalysators zusetzen, sei es bei der Fällung oder bei der Reduktion des Katalysators. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, die hydrierungsstörenden Stoffe während der Umsetzung mitzuverwenden, beispielsweise durch Zusatz gasförmiger oder dampfförmiger Verbindungen, z.B. von Schwefelwasserstoff oder organischen Schwefelverbindungen, wie Schwefelkohlenstoff oder Thiophen, zum Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch, oder, wenn man in der flüssigen Phase arbeitet, auch durch Zusatz eines flüssigen Stoffes zu dem olefinischen Ausgangsstoff.

Die Menge der Zusätze kann sehr klein sein, zweckmässig beträgt sie etwa 2 bis 30 Gewichtsprozent der im Katalysator enthaltenen katalytisch wirksamen Metalle, wobei man vermeidet, dass die gesamte Menge des katalytisch wirksamen Metalls durch die Zusätze in nichtmetallische Form, z.B. in Metallsulfide, übergeführt wird.

Die für die Umsetzung geeignetsten Temperaturen liegen im allgemeinen zwischen etwa 80 und 200°, vorteilhaft zwischen 100 und 180°. Unterhalb von etwa 80° gehen die Umsätze stark zurück. Das Verfahren wird zweckmässig unter einem Druck über 10 Atmosphären bis zu 400 Atmosphären und darüber ausgeführt. Vorteilhaft arbeitet man, bei einem Druck zwischen etwa 100 und 300 Atmosphären, wobei sich der Druckbereich von etwa 150 bis 300 Atmosphären als besonders geeignet erwiesen hat.

Je nach der benutzten Temperatur und dem Druck wird die Umsetzung in der Gas- bzw. Dampfphase über fest angeordnete Katalysatoren durchgeführt, oder es wird so gearbeitet, dass man das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch auf eine Aufschlammung des feingewinkelten

verteilten Katalysators in dem flüssigen oder gelösten Ausgangsstoff einwirken lässt. In diesem Fall wird zweckmässig der feingepulverte Katalysator dem Ausgangsstoff in Anteilen von etwa 3 bis 20 %, vorteilhaft 6 bis 10 %, zugesetzt. Um eine möglichst innige Verteilung des Katalysators in dem Ausgangsstoff zu bewirken, kann man die Mischung in einer Kugelmühle vermahlen und sie entweder in einem Autoklaven oder während des Durchganges durch ein druckfestes Rohr mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unter Druck behandeln.

Da sich Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Bildung von Aldehyden oder Ketonen in gleichmolekularem Verhältnis an der Umsetzung beteiligen, wendet man zweckmässig Gase an, die Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 enthalten. Die Umsetzung gelingt auch, wenn einer dieser Stoffe im Überschuss ist. Vorteilhaft verwendet man beispielsweise Wassergas, das in Generatoren nach üblichen Verfahren aus Koks, Braunkohle oder Grudekoks erzeugt werden kann. Auch andere technische Gase sind hierfür verwendbar, wie Spaltgase, die durch Umsetzen von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf oder mit Sauerstoff erzeugt worden sind, oder aus Koksofen- oder Leuchtgas abgetrennte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Mischungen. Ferner kann man Gasmischungen, die bei anderen Synthesen abfallen, verwenden, z.B. solche, die nach der ersten Stufe der Kohlenwasserstoffsynthese durch katalytische Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs bei gewöhnlichem oder mässig erhöhtem Druck erhalten werden.

Man gewinnt bei Verwendung suspendierter Katalysatoren die sauerstoffhaltigen Verbindungen, indem man sie von den hauptsächlich

hauptsächlich aus Katalysatorschlamm mit geringen Mengen von Nebenerzeugnissen bestehenden festen Beimengungen in geeigneter Weise trennt, beispielsweise durch Filtrieren oder Zentrifugieren. Die Ausbeuten an sauerstoffhaltigen Verbindungen betragen ungefähr 80 bis 95 % und darüber, bezogen auf die eingesetzte ungesättigte Verbindung. Die Katalysatoren lassen sich wiederholt verwenden.

Bei der Umsetzung können als Nebenprodukte die Carbonyle der Katalysatormetalle entstehen, die die Aufarbeitung des aldehyd- oder ketonhaltigen Umsetzungsgemisches erschweren. Zur Beseitigung dieser Carbonyle behandelt man vorteilhaft das Umsetzungserzeugnis in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren mit Wasserstoff unter Druck bei erhöhter Temperatur, ebenfalls in Anwesenheit der hydrierungsstörenden Stoffe, am besten unmittelbar im Anschluss an die eigentliche Umsetzung unter Abbrechen der Kohlenoxydzufuhr. Dabei wird das Metallcarbonyl zum freien Metall reduziert, ohne dass die Aldehyde oder Ketone zu Alkoholen hydriert werden.

Die im nachstehenden Beispiel angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel.

60 Teile eines aus 34 % Kobalt, 2,2 % Thorium, 1,4 % Magnesiumoxyd und 62 % Kieselgur bestehenden Katalysators, der durch Fällen der Metalle als Carbonate in Gegenwart von Kieselgur und nachfolgende Reduktion mit Wasserstoff bei 400° hergestellt worden ist, versetzt man mit 800 Teilen einer durch Cracken hergestellten Olefin-Paraffin-Mischung vom Siedebereich 250 bis 260°

und

und 2 Teilen Schwefelkohlenstoff. Die Mischung wird unter Rühren bei 140° mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff unter einem Druck von 200 Atm. mit Wassergas behandelt, bis nichts mehr aufgenommen wird. Dann ersetzt man das Wasserstoff-Kohlenoxydgemisch durch Wasserstoff und erhitzt nochmals 15 Minuten lang auf 180° unter 200 Atm. Druck. Man erhält so ein im wesentlichen aus Aldehyden neben Paraffinen (Umsatz etwa 90 %) bestehendes Gemisch, das eine Carbonylzahl von 110 und eine Hydroxylzahl von 0,0 besitzt und frei von Kobaltcarbonyl ist.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen, dadurch gekennzeichnet, dass man auf Verbindungen mit olefinischer Doppelbindung Kohlenoxyd und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren, die als wirksamen Bestandteil Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Kobalt, enthalten, und in Anwesenheit von Stoffen einwirken lässt, die die Hydrierwirkung der Katalysatoren zurückdrängen.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Metalloiden der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere von Schwefel oder dessen Verbindungen, arbeitet, in denen das Metalloidatom nicht unmittelbar mit Sauerstoff verbunden ist.