

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

J 72947 IV ab/ 120

Unser Zeichen: O.Z.13597

Lüdwigshafen a. Rhein, den 10. August 1942.
Fr/Va.

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Es ist bekannt, Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren anzulagern und die dabei erhaltenen sauerstoffhaltigen Erzeugnisse, in erster Linie handelt es sich um Oxoverbindungen, unter Verwendung der gleichen Katalysatoren zu hydrieren.

Es wurde nun gefunden, dass man sauerstoffhaltige Erzeugnisse auf diesem Wege auch unter Verwendung von Ausgangsstoffen, die durch schwefelhaltige Verbindungen verunreinigt sind, in guter Ausbeute erhält, wenn man die Anlagerung des Kohlenoxyds mit Hilfe von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, die Hydrierung der Erzeugnisse der ersten Stufe dagegen in Gegenwart schwefelunempfindlicher Hydrierungskatalysatoren ausführt. Überraschenderweise wird die Fähigkeit der Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems, die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an die olefinische Doppelbindung zu bewirken, durch Schwefelverbindungen

Schwefelverbindungen nicht beeinträchtigt, dagegen wird die Eignung der gleichen Katalysatoren zur Hydrierung der sauerstoffhaltigen Erzeugnisse durch die schwefelhaltigen Verunreinigungen nachteilig beeinflusst.

Als Ausgangsstoffe kommen in erster Linie durch Schwefelverbindungen verunreinigte Olefine, insbesondere im Gemisch mit Paraffinen, in Betracht, wie man sie z.B. beim Kracken von Erdöl, Teer und dgl., beim Schwelen schwefelhaltiger Kohlen, Schiefer und anderer fossiler Materialien, oder bei der Hydrierung derartiger Stoffe erhält. Auch wenn man in der ersten Stufe ein durch Schwefelverbindungen verunreinigtes Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch verwendet, lässt sich das vorliegende Verfahren mit Vorteil anwenden.

In der ersten Stufe arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 150° und unter einem Druck von mindestens 50 Atmosphären. Die Katalysatoren wendet man zweckmäßig in suspendierter Form an, in der sie durch das im Überschuss angewandte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch in besonders gute Berührung mit dem flüssigen Umsetzungsgemisch gebracht werden. Das in der ersten Stufe erhaltene Erzeugnis wird vor der Hydrierung nach dem Abtrennen vom Katalysator zweckmäßig auch noch von Metallcarbonylen befreit, die im Laufe der Umsetzung aus dem Katalysator entstehen und sich zum Teil in den flüssigen Erzeugnissen lösen.

Zur Hydrierung verwendet man zweckmäßig sulfidische Katalysatoren, insbesondere die Sulfide von Wolfram, Molybdän oder Nickel, gegebenenfalls im Gemisch

mit

mit Aktivatoren und auf die üblichen Trägerstoffe aufgebracht. Die Katalysatoren können in dem zu hydrierenden Erzeugnis aufgeschlämmt oder auch im Hydriergefäß fest angeordnet sein, sodass man das Verfahren beispielsweise in Rieseltürmen kontinuierlich ausführen kann. Die günstigsten Hydrierungstemperaturen liegen im allgemeinen höher als die der ersten Stufe. In der Regel arbeitet man bei etwa 160 - 250°, gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Verdünnungsmittel, um Nebenreaktionen der Oxoverbindungen möglichst zu unterdrücken.

Beispiel 1.

Ein durch Kracken von rumänischem Petroleum erhältliches Paraffin-Olefinmisch (Kp. = 220 - 320°) mit 31 % Olefingehalt, das 0,16 % Schwefel in organisch gebundener Form enthält, wird mit 5 % seines Gewichts eines auf Kieselgur niedergeschlagenen und mit Thoriumoxyd aktivierten Kobaltkatalysators versetzt und unter 250 at Druck mit Wassergas bei 135° bis 145° behandelt, bis kein Wassergas mehr aufgenommen wird. Man entspannt die Umsetzungsflüssigkeit auf etwa 10 at und wäscht das dabei freiwerdende, vorher gelöste Gas mit frischem Ausgangsstoff, um es von Kobaltcarbonyl zu befreien, während das flüssige Erzeugnis durch Begasen mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch von etwa der zwanzigfachen Volumenmenge ebenfalls carbonylfrei gemacht wird. Die Flüssigkeit wird dann unter etwa 4 at Druck durch Filterkerzen aus keramischem Material abfiltriert und drucklos abgezogen. Der so abfiltrierte Katalysator wird mit frischem Ausgangsstoff angerührt und erneut verwendet.

Das Filtrat wird in ein stehendes Rohr eingespritzt, das mit einem zu Pilleh geformten Wolfram-Nickelsulfid-Katalysator gefüllt ist. Bei einem Wasserstoffdruck von 200 Atmosphären werden

bei

bei 180° die Oxoverbindungen nahezu vollständig in Alkohole überführt. Es werden pro Liter Kontakt und Stunde 2 Liter flüssiges Produkt eingespritzt. Diese Belastung kann auch nach längerer Betriebsdauer beibehalten werden. Durch Destillation des Hydrierungserzeugnisses erhält man Alkohole in einer Ausbeute von 85 %, berechnet auf die ursprünglich vorhandenen Olefine.

Beispiel 2.

Ein im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen mit 12 Kohlenstoffatomen bestehendes Kracköl mit 40 % Olefingehalt, das frei von Schwefel ist, wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit einem technischen Wassergas, das 25 mg gebundenen Schwefel in 1 Ncbm enthält, umgesetzt, anschließend von Kobaltcarbonyl befreit und vom Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wird bei 190° in Gegenwart eines Gemisches von Nickelsulfid und Wolframsulfid im Verhältnis 1 : 2 mit Wasserstoff unter 220 Atmosphären Druck behandelt. Im Laufe einer halben Stunde ist die Hydrierung beendet. Auch beim fortlaufenden Arbeiten im Dauerbetrieb ändert sich die Hydrierdauer nicht wesentlich.

Patentanspruch:

~~Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen~~
organischen Verbindungen durch Anlagern von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren und anschließende Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Verwendung von Ausgangsstoffen, die durch Schwefelverbindungen verunreinigt sind, die Anlagerung des Kohlenoxyds und Wasserstoffs an die olefinischen Verbindungen in Gegenwart von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, die Hydrierung hingegen in Gegenwart schwefelunempfindlicher Katalysatoren unter erhöhtem Druck ausführt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT