

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

J. 72.948 IV. d. / 120

Unser Zeichen: O. Z. 13599

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

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Es ist bekannt, dass man sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere Aldehyde oder Ketone oder deren Hydrierungserzeugnisse, durch Anlagern von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen unter der Einwirkung von metallischen Hydrierungskatalysatoren, vorzugsweise Metallen der Eisengruppe, herstellen kann. Dabei kann man, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen, das Kohlenoxyd und den Wasserstoff in großem Überschuss, beispielsweise als Kreislaufgas, anwenden.

Es wurde nun gefunden, dass sich dieses Verfahren besonders vorteilhaft gestaltet, wenn man das den Umsetzungsraum verlassende Gasgemisch und gewünschtenfalls auch das flüssige Umsetzungserzeugnis von Verbindungen der Katalysatormetalle, die im wesentlichen in Form von Metallcarbonylen vorliegen, befreit.

Man kann die flüchtigen Metallverbindungen, im folgenden stets der Kürze wegen als "Carbonyle" bezeichnet, aus den das Umsetzungsgefäß verlassenden Gasen, deren Menge sich gegebenen-

raus noch durch die beim Entspannen der in dem flüssigen Umsetzungsgemisch enthaltenen gelösten Anteile freiwerdenden Gase erhöht, durch physikalische Methoden, z.B. Oberflächenabsorption oder Auswaschen, oder auch durch chemische Verfahren, z.B. Behandeln mit verdünnten Säuren, entfernen. Die physikalischen Methoden sind in der Regel vorzuziehen, da man dabei die Carbonyle als solche zurückerhalten und sie so unmittelbar wieder verwerten kann. Gibt man nämlich die Carbonyle in die Umsetzung der olefinischen Verbindungen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff zurück, so wird die sonst zu beobachtende rasche Verminderung der Katalysatorwirksamkeit vermieden oder stark verlangsamt.

Aus den bei der Umsetzung entstehenden flüssigen Erzeugnissen entweicht ein Teil des darin enthaltenen Carbonyls beim Entspannen zusammen mit dem vorher darin gelösten Kreislaufgas. Der dann noch darin gelöste Carbonylanteil kann gewünschtenfalls durch Ausgasen, zweckmäßig mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch, das dem Kreislaufgas zugesetzt werden kann, entfernt werden.

Besonders vorteilhaft ist es, die Gase mit organischen Flüssigkeiten, z.B. Paraffinöl, oder anderen flüssigen Kohlenwasserstoff-Fractionen, beispielsweise mit dem zur Umsetzung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bestimmten olefinischen Ausgangsstoff, auszuwaschen. Im letztgenannten Falle vermeidet man nicht nur Verluste an Katalysatormetall, sondern kann auf einfachste Weise die Konzentration an katalytisch wirkender Substanz im Umsetzungsgefäß aufrechterhalten. Indem nämlich so dem Ausgangsstoff Carbonyl

zugesetzt

zugesetzt wird, vermeidet man nach Einstellung eines Gleichgewichtszustandes eine weitere Verarmung an katalytisch wirksamer Substanz. Dabei kann man die gesamte einzusetzende olefinische Verbindung zum Waschen verwenden, doch genügt es meistens, nur einen Teil davon zu benutzen. Man kann auch zum Auswaschen einen Teil des Umsetzungserzeugnisses oder seines Hydrierungsproduktes verwenden und so das Carbonyl in den flüssigen Erzeugnissen anreichern. Aus diesen kann man es dann als solches oder in Form des Katalysatormetalls oder anderer Verbindungen dieses Metalls gewinnen und erneut nutzbar machen.

Die Abtrennung der Carbonyle kann unter gewöhnlichem oder auch unter erhöhtem Druck, beispielsweise unter 5, 10 oder 25 Atmosphären, oder unter dem bei der Anlagerungsreaktion benutzten oder noch höherem Druck durchgeführt werden.

Bei der Ausführung der Anlagerungsreaktion unter Anwendung eines Gaskreislaufs ist wegen der hierbei besonders häufigen Berührung der Base mit den Katalysatoren das aus dem Umsetzungsgefäß austretende Kreislaufgas stark mit Carbonyl beladen, sodass sich dieses an kalten Stellen der Kreislaufleitung absetzen und dadurch Betriebsstörungen verursachen kann. Das Carbonyl löst sich auch im Öl der Gasumlaufpumpe und geht dadurch dem Prozess verloren. Alle diese Schwierigkeiten und Verluste werden durch die Befreiung des Gases von Carbonylen beseitigt. Wenn man von niedrigsiedenden Olefinen ausgeht, sodass mindestens ein Teil des Umsetzungsgemisches dampfförmig ist, kann man durch Leiten der Gase durch einen Kühler so viel flüssige Anteile niederschlagen, dass diese selbst ohne zusätzliche Zufuhr von Lösungsmittel die Waschung besorgen und dadurch das Carbonyl aus dem gekühlten Gas entfernen.

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich, dass man vorteilhaft die physikalischen Trennverfahren bei nicht zu hohen Temperaturen anwendet. So ist es meist zweckmäßig, die Gase nicht bei der eigentlichen Reaktionstemperatur, d. i. im allgemeinen zwischen etwa 80 und 200°, zu waschen, sondern bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, beispielsweise von 0 - 30° oder noch weniger.

Man kann für die Entfernung der Carbonyle aus dem Gas mehrere der verschiedenen Maßnahmen gleichzeitig anwenden. Beispielsweise kann man in einer ersten Stufe mit frischem olefinischen Ausgangsstoff bei erhöhtem Druck auswaschen und dann in einer zweiten Stufe den Rest der Carbonyle vollständig durch eine adsorptive Behandlung oder Waschen mit Salpetersäure oder anderen oxydierenden Mitteln entfernen.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

~~In einem Hochdruckgefäß presst man zu einer~~
Aufschlammung von 4,5 Teilen eines Kobaltkatalysators (33 % Kobalt, 2 % Thoriumoxyd, 2 % Magnesiumoxyd und 63 % Kieselerde) in 95,5 Teilen eines Mittelöls vom Siedebereich 240 bis 260° mit einem Olefingehalt von 35 % Wassergas unter 200 Atmosphären bei 135°, bis nichts mehr aufgenommen wird. Bei der Entspannung des heißen Erzeugnisses aus dem Umsetzungsgefäß werden 40 Liter Gas je kg Aufschlammung frei. In 1 Ncbm Gas sind 3,5 g Kobalt in Form von Kobaltcarbonyl enthalten. Das Gas wird in einer Waschkolonne mit 8 Böden bei 25° mit 8 Liter

frischem

frischem Mittelöl von den oben angegebenen Eigenschaften je 1 Ncbm Gas gewaschen. In dem gewaschenen Entspannungsgas ist Kobalt nicht mehr nachweisbar. Das Waschöl wird dann für eine neue Umsetzung mit dem gleichen Katalysator verwendet. Auf diese Weise lässt sich der Katalysator mehrfach verwenden, ohne dass seine Wirksamkeit rasch abnimmt.

Man kann auch das bei der Entspannung freiwerdende kobalthaltige Gas in einer Waschkolonne mit 5 Liter je Ncbm Gas eines metallcarbonylfreien Erzeugnisses waschen, das durch Hydrierung des bei der Behandlung mit Wassergas erhaltenen Erzeugnisses gewonnen worden ist. Das Waschöl wird dem Umsetzungsprodukt, aus dem das Gas entspannt worden ist, zugesetzt. Auf diese Weise wird das Gas von Kobalt befreit, das Carbonyl findet sich dann vollständig im flüssigen Erzeugnis.

Beispiel 2.

In ein Hochdruckgefäß wird eine Aufschlammung von 5 Teilen des in Beispiel 1 angegebenen Kobaltkatalysators in 95 % eines Benzins vom Siedebereich 130 bis 150° mit einem Olefingehalt von 30% kontinuierlich eingepumpt und bei 220 Atmsphären und 130° mit Wassergas, das fein verteilt eingeführt wird, im Gegenstrom behandelt. Der Durchsatz an Wassergas beträgt die 25-fache Menge des theoretischen Verbrauches. Die umgesetzte Aufschlammung wird laufend aus dem Gefäß entspannt und, nachdem sie in einem Kühler auf 20° abgekühlt ist, in einen Abscheider geleitet. Je kg Aufschlammung werden 65 Liter Gas frei, das 0,95 g Kobalt in Form von Kobaltcarbonyl im Liter enthält. Es wird in einer Waschkolonne bei 0° mit 2 Liter des olefinischen Ausgangsstoffes je 1 Ncbm Gas gewaschen. Im Entspannungsgas ist kein Kobalt mehr nachweisbar. Das olefinische metallcarbonylhaltige Waschöl wird erneut in den Prozess eingesetzt. Das gewaschene

gewaschene Entspannungsgas kann ebenfalls wieder für die Umsetzung verwendet werden. Auf diese Weise werden Störungen an den Rohrleitungen und Pumpen vermieden, und die Wirksamkeit des Katalysators lässt sich lange erhalten.

Beispiel 3.

In einem Hochdruckgefäß wird eine Aufschlammung, wie sie nach den Beispielen 1 und 2 verwendet worden ist, mit im Kreislauf geführtem Wassergas unter den im Beispiel 2 geschilderten Bedingungen behandelt. Von diesem Wassergas wird nur ein Teil bei der Anlagerungsreaktion verbraucht, der größere Teil, dient zur Bewegung der Aufschlammung und wird unverändert im Kreislauf umgepumpt. Dieses dem Reaktionsraum entströmende Kreislaufgas enthält 165 mg Kobalt je Ncbm Gas in Form von Kobaltcarbonyl. Das Gas wird ohne Entspannung auf 35° abgekühlt unter 200 Atmosphären Druck mit dem olefinischen Ausgangsstoff und in einer Hochdruckwaschkolonne, in einer Menge von 10 Litern auf 200 Ncbm Gas gewaschen. Das die Kolonne verlassende Kreislaufgas ist frei von Kobaltcarbonyl. Die Waschflüssigkeit wird der Umsetzung als Ausgangsstoff zugeführt.

Beispiel 4.

In einem Hochdruckgefäß wird eine Aufschlammung von 5 Teilen des in Beispiel 1 beschriebenen Kobaltkatalysators in 95 Teilen eines zwischen 300 und 320° siedenden Kracköls mit 40 % Olefingehalt unter den im Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen behandelt. Das aus dem Hochdruckgefäß abziehende Kreislaufgas wird laufend mit 10 Litern des Ausgangsstoffs je 100 Ncbm Gas in einen Schlangenkühler eingeführt und dort auf 35° gekühlt. Dabei wird das Carbonyl ausgewaschen. Das Waschlösung tritt aus einem Abscheider über eine Falleitung wieder in das Hochdruckgefäß. Das auf diese Weise gewaschene Gas enthält

nur

nur noch 0,009 g Kobalt im Ncbm. Dieser an sich geringe Gehalt wird durch das Zumischen von Frischgas hinter dem Kühler weiter auf 0,0055 g Kobalt im Ncbm herabgedrückt, sodass die Verstopfungsgefahr im Gaskreislauf völlig vermieden wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere von Aldehyden oder Ketonen oder deren Hydrierungserzeugnissen, durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf olefinische Verbindungen in Gegenwart von Metallen der 8. Gruppe, dadurch gekennzeichnet, dass man das den Umsetzungsraum verlassende Gasgemisch und gewünschtenfalls auch das flüssige Umsetzungserzeugnis von Verbindungen der Katalysatormetalle befreit.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aus den Gasen entfernten Metallverbindungen wieder in den Umsetzungsraum zurückgeführt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die den Umsetzungsraum verlassenden Gase mit metallocarbonyllösenden Flüssigkeiten wäscht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Waschflüssigkeit die flüssigen olefinischen Ausgangsstoffe verwendet.