

*Q-Fall*

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*D. 72975 IV. d. / 12 v.*

Unser Zeichen: O.Z.13604

Ludwigshafen a. Rhein, den 14. 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 Oxoverbindungen, katalytisch zu hydrieren. Verwendet man bei diesem Verfahren Ausgangsstoffe, die durch schwefelhaltige Verbindungen verunreinigt sind, so wird zwar Kohlenoxyd und Wasserstoff angelagert, jedoch sind die bei der nachfolgenden Hydrierung erhaltenen Alkohole durch Nebenprodukte verunreinigt, und die Ausbeute an Alkoholen ist unbefriedigend.

Es wurde nun gefunden, dass man auch aus olefinischen Ausgangsstoffen, die Schwefelverbindungen enthalten, durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff und anschließende Hydrierung in guter Ausbeute Erzeugnisse erhält, die reich an Alkoholen sind, wenn man in den Ausgangsstoffen den organisch gebundenen Schwefel beseitigt und die Umsetzung und die Hydrierung in Gegenwart von Metallen der 8. Gruppe ausführt.

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.

Es ist eine ganze Reihe von Maßnahmen bekannt, um den Gehalt an organischen Schwefelverbindungen in Kohlenwasserstoffen zu verringern bzw. gänzlich zu beseitigen, die auch bei dem vorliegenden Verfahren angewandt werden können. Beispielsweise kann man die Kohlenwasserstoffe in der Gasphase über feste Stoffe leiten, die organische Schwefelverbindungen zu binden oder katalytisch in Schwefelwasserstoff überzuführen vermögen. Man kann sie auch mit Metallsalzen, insbesondere Kupfer-, Eisen-, Arsen-, Quecksilber- und Kadmiumsalzen oder -oxyden, behandeln. Auch kann man durch Einwirkung von Sauerstoff, erforderlichenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie Bleisulfid oder Kupfersulfid, die Schwefelverbindungen oxydieren und die Oxydationsprodukte gegebenenfalls durch Laugen auswaschen. Auch durch Oxydation mit chemischen Agentien, wie Hypochloriten, Permanganaten und anderen Oxydationsmitteln, kann der Schwefel unschädlich gemacht werden. Man kann auch die Schwefelverbindungen einfach durch Waschen mit verdünnten Laugen entfernen, z.B. wenn es sich um Thiophenole handelt, während man die schwerer

zu-entfernenden Mercaptane mit konzentrierteren Laugen und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und Druck auswäscht. Dabei kann man in bekannter Weise die Löslichkeit der organischen Schwefelverbindungen in den alkalischen Flüssigkeiten steigern, indem man ihnen organische Amine oder Alkalisalze organischer Säuren, insbesondere von niederen Fettsäuren oder Dicarbonsäuren, zufügt. Andere die Löslichkeit der organischen Schwefelverbindungen in den alkalischen Flüssigkeiten erhöhende Zusätze sind z.B. Monomethylglycerinäther und andere wasserlösliche Äther, z.B. Triäthylenglykol, Äther, die  $\text{NH}_2$ -Gruppen enthalten, Alkylolamine und andere Amine, niedere Alkohole wie Methanol und Äthanol.

Man kann auch verschiedene der vorstehend angegebenen Maßnahmen anwenden, besonders dann, wenn Schwefelverbindungen verschiedener Art in einem Olefin bzw. Olefingemisch vorkommen. So kann man z.B. zuerst mit verdünnten Laugen die Thiophenole und anschließend mit stärkeren Laugen, denen man einen Lösungsverstärker zugesetzt hat, Mercaptane auswaschen und dann den Rest der organischen Schwefelverbindung durch Oxydation mit Luft in Gegenwart von Bleisulfid beseitigen. Die organischen Schwefelverbindungen können auch durch Hydrieren der zur Herstellung der Olefine verwendeten Paraffine und anschließendes Auswaschen mit Alkalien oder Destillieren entfernt werden, sodass die aus den so-entschwefelten Paraffinen hergestellten Olefine ebenfalls schwefelfrei sind.

Die gleichen Maßnahmen kann man anwenden, wenn man schwefelhaltiges Wassergas zur Umsetzung verwendet.

In der ersten Stufe arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen etwa  $80$  und  $150^\circ$  und unter einem Druck von mindestens 50 Atmosphären. Die Katalysatoren wendet man zweckmäßig in suspensierter Form an, in der sie durch das im

Überschuss

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 zweckmäßig auch noch von Metallcarbonylen befreit, die im Laufe der Umsetzung aus dem Katalysator entstehen und sich zum Teil in den flüssigen Erzeugnissen lösen.

Die günstigsten Hydrierungstemperaturen liegen im allgemeinen höher als die der ersten Stufe. In der Regel arbeitet man bei etwa 150 bis 220° mit hohem Wasserstoffdruck.

Beide Stufen können kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden, wobei die Anordnung der Katalysatoren in den beiden Stufen gleich oder verschieden sein kann. Beispielsweise kann man die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung mit Hilfe suspendierter Katalysatoren, die Hydrierung aber mit fest angeordneten Trägerkatalysatoren aus Metallen der 8. Gruppe ausführen.

#### Beispiel.

Ein durch Cracken von Erdöl erhaltenes Paraffin-Olefin-Gemisch (Kp. = 230 - 310°) mit 30 % Olefingehalt und 0,2 % Schwefel wird durch mehrfaches Waschen mit konzentrierter heißer Natronlauge bis zu einem Schwefelgehalt von 0,002 % entschwefelt. Das Gemisch wird sodann mit 3 % eines Katalysators versetzt, der aus auf Kieselgur niedergeschlagenem metallischem Kobalt mit einem Zusatz von Thoriumoxyd und Magnesiumoxyd besteht, und bei 135° eine Stunde lang mit schwefelfreiem Wassergas unter 250 Atmosphären so behandelt, dass der Katalysator durch einen großen Überschuss von Wassergas gerührt und in der Schwebe gehalten wird. Die Flüssigkeit wird

wird nunmehr ohne Entspannung in ein Hydriergefäß übergeführt und dort mit Wasserstoff, der von organisch und anorganisch gebundenem Schwefel frei ist, unter 240 Atmosphären Druck bei 185° hydriert. Nach einer halben Stunde ist die Hydrierung beendet.

Die Flüssigkeit wird auf etwa 4 Atmosphären entspannt und unter diesem Druck durch Filterkerzen aus keramischem Material filtriert und drucklos abgezogen. Der Katalysator wird mit frischem Ausgangsstoff angerührt und erneut verwendet. Aus dem Filtrat erhält man durch Destillation ein Gemisch von C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub>-Alkoholen (Kp. = 300-365°) in einer Ausbeute von 60 %, bezogen auf die umgesetzte Olefinmenge.

Der Katalysator kann 3 Wochen lang im ununterbrochenen Betrieb verwendet werden, ohne dass die Hydrierdauer nennenswert verlängert und die Ausbeute an Alkoholen verringert wird.

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen durch Anlagern von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren und anschließende katalytische Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Verwendung von Ausgangsstoffen, die durch Schwefelverbindungen verunreinigt sind, den organisch gebundenen Schwefel weitgehend beseitigt und die Umsetzung sowie die anschließende Hydrierung unter Verwendung von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems als Katalysator ausführt.