

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

J 73 059 IV d/1.121

Unser Zeichen: O.Z. 13631

Ludwigshafen a. Rhein, den 27. August 1942.  
Fr/Va.

## Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Es ist bekannt, dass man durch Anlagern von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere Metallen der Eisengruppe, sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Aldehyde und Ketone, erhält. Unterwirft man diese Erzeugnisse unmittelbar nach ihrer Herstellung einer katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff als Kreislaufgas bei erhöhter Temperatur, wobei man zweckmäßig die gleichen Katalysatoren verwendet wie bei der Kohlenoxyd-Wasserstoffanlagerung, so stellt man fest, dass die Ausbeute an Alkoholen der den Aldehyden entsprechenden Kohlenstoffatomzahl geringer ist, als man auf Grund der Menge der Oxoverbindungen und der Hydrierungsausbeute mit frischem Wasserstoff erwarten sollte.

Es wurde nun gefunden, dass sich die durch Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung an Olefine erhältlichen sauerstoffhaltigen Erzeugnisse in befriedigender Ausbeute hydrieren lassen, wenn man bei der unter Verwendung eines Wasserstoffkreislaufs vorgenommenen katalytischen Hydrierung den Kohlenoxydgehalt im Kreislaufgas

Kreislaufgas möglichst gering zweckmäßig unter 0,1 %, hält.

Dies kann man beispielsweise dadurch erreichen, dass man das aus der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerungsstufe

abgezogene flüssige Erzeugnis weitgehend von Kohlenoxyd

befreit. So kann man, ohne das Erzeugnis entspannen zu

müssen, durch Behandeln mit Wasserstoff, zweckmäßig bei der

Temperatur, mit der es aus dem Umsetzungsgefäß abgezogen

wird, das darin gelöste Kohlenoxyd austreiben, wozu

bereits eine verhältnismäßig sehr kleine Wasserstoff-

menge ausreicht. Die hierbei verwendeten Hochdruck-

Waschkolonnen sind zweckmäßig mit Einbauten versehen,

die eine gute Durchmischung von Gas und Flüssigkeit

gewährleisten. Den dabei erhaltenen kohlenoxydhaltigen

Wasserstoff kann man zur Herstellung des für die erste

Stufe erforderlichen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischs

verwenden. Man kann auch durch Druckminderung des

aus der ersten Stufe kommenden Erzeugnisses das darin

gelöste Kohlenoxyd zum größten Teil entspannen, ge-

wünschtenfalls unter zusätzlichem Durchspülen mit

Wasserstoff, und die Flüssigkeit erst dann in das

Hydrierungsgefäß einführen.

Das Austreiben des Kohlenoxyds kann grundsätzlich bei beliebiger Temperatur vorgenommen

werden, z.B. kann man eine Temperatur wählen, die

zwischen der Temperatur der ersten Stufe und der üblicher-

weise etwas höheren Hydriertemperatur liegt, um die Wärme

auszunützen. Wenn die Temperatur beim Austreiben mit Hilfe

von Wasserstoff nahe an die Hydriertemperatur herankommt,

kann

kann bereits eine teilweise Hydrierung der Oxoverbindungen zu Oxyverbindungen eintreten. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, das Austreiben bei wesentlich niedrigerer Temperatur vorzunehmen, z.B. dann, wenn das Erzeugnis bei erhöhter Temperatur bereits einen merkbaren Dampfdruck hat.

Durch das Austreiben des Kohlenoxyds vor der Hydrierung wird nicht nur die Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung beschleunigt und die Ausbeute an Alkoholen erhöht, sondern auch eine beträchtliche Menge Wasserstoff gespart, der sonst zur Umwandlung von Kohlenoxyd in Methan nutzlos verbraucht würde.

In vielen Fällen genügt es, das in dem Erzeugnis der ersten Stufe enthaltene Kohlenoxyd zu entfernen, um eine Anreicherung von Kohlenoxyd im Hydrierungskreislauf zu vermeiden. Manchmal enthalten jedoch die bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung erhaltenen sauerstoffhaltigen Erzeugnisse so viel Metallcarbonyl, das bei der nachfolgenden Hydrierung einen Teil des darin enthaltenen Kohlenoxyds an den im Kreislauf geführten Wasserstoff abgibt, dass hierdurch die Möglichkeit gegeben ist, dass trotz der Entfernung des Kohlenoxyds aus dem zu hydrierenden Erzeugnis sich Kohlenoxyd im Hydrierungswasserstoffkreislauf anreichert.

Um auch dieses Kohlenoxyd aus dem Wasserstoffkreislauf zu entfernen, kann man, wenn es sich um kleinere Mengen handelt, von Zeit zu Zeit einen Teil des Kreislaufgases abzweigen und durch frischen Wasserstoff ersetzen. Der abgezweigte Wasserstoff kann dann in die erste Stufe eingesetzt werden. Auch kann man beispielsweise an einer Stelle des Kreislaufs eine katalytische Überführung des Kohlenoxyds in Methan oder höhere Kohlenwasserstoffe bewirken. Dies geschieht in an sich bekannter Weise bei erhöhter

erhöhter Temperatur mit Hydrierungskatalysatoren, die z.B. Kobalt, Nickel oder Eisen als katalytisch wirksame Bestandteile enthalten können. Zur Überführung des Kohlenoxyds in Methan eignen sich insbesondere Katalysatoren, die in bekannter Weise durch Schmelzen von metallischem Eisen im Sauerstoffstrom, gegebenenfalls mit Zusätzen, und anschließendes Reduzieren erhalten wurden. Die Temperatur, bei der die Überführung in Methan am besten gelingt, liegt im allgemeinen über  $150^{\circ}$ . Das in dieser Weise aus dem Kohlenoxyd entstandene Methan ist im flüssigen Hydrierungserzeugnis löslich, sodass der Methangehalt im Wasserstoffkreislauf einen gewissen Wert nicht überschreitet und konstant bleibt. Das im Kreislaufgas enthaltene Methan beeinträchtigt im übrigen die Ausbeute an Alkoholen kaum merkbar und viel weniger als das Kohlenoxyd. Es empfiehlt sich, das bei der Hydrierung des Kohlenoxyds entstehende Wasser aus dem Gaskreislauf zu entfernen, besonders dann, wenn man in Gegenwart suspendierter Katalysatoren hydriert.

Das Kohlenoxyd kann aus dem Kreislaufgas auch durch physikalische Trennverfahren, z.B. durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln, wie Cyclohexanon, oder mit Schwermetallsalzlösungen, gegebenenfalls unter Druck und bei tiefen Temperaturen, entfernt werden.

Wenn man für eine Entfernung des Kohlenoxyds aus dem Hydrierungskreislauf sorgt, so erübrigt sich allenfalls eine besondere Entfernung des Kohlenoxyds aus dem flüssigen Erzeugnis vor der Hydrierung. Das gelöste und

das

das in Form von Metallcarbonyl gebundene Kohlenoxyd werden dabei zusammen beseitigt. Um jedoch die Vorrichtungen für die Kohlenoxydentfernung aus dem Hydrierungsgaskreislauf nicht zu umfangreich werden zu lassen, kann es zweckmäßig sein, schon das Erzeugnis der ersten Stufe weitgehend von Kohlenoxyd zu befreien und anschließend eine noch vollständigere Entfernung des Kohlenoxyds im Hydrierungskreislaufgas durchzuführen, um eine Beeinträchtigung der Ausbeute an Alkohol zu vermeiden.

Beispiel 1.

Durch ein Hochdruckgefäß lässt man von oben nach unten eine Aufschlammung von 5 Teilen eines Kobaltkatalysators in 95 Teilen eines zwischen 240 und 260° siedenden Mittelöls mit 30 % Olefingehalt bei 140° fließen und führt gleichzeitig im Gegenstrom Wassergas unter 200 at Druck durch das Gefäß. Der Durchsatz an Wassergas wird so gewählt, dass etwa das 30-fache der Menge durchströmt, die zur Anlagerung an die Doppelbindung verbraucht wird. Die aus dem Hochdruckraum austretende Aufschlammung enthält im Liter etwa 10 N-Liter Wasserstoff und 15 N-Liter Kohlenoxyd gelöst. Man führt sie, ohne zu entspannen, in einen nachgeschalteten Waschturm, der aus einem leeren Raum mit schräggestellten Flächen besteht, wo die Aufschlammung im Gegenstrom mit 30 Liter Wasserstoff je Liter Erzeugnis gespült wird. Etwa 95 % des Kohlenoxyds werden durch diese Maßnahme aus der Aufschlammung ausgetrieben. Das aus dem Waschturm austretende Spülgas enthält Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1,45; es kann nach Zugabe von Kohlenoxyd erneut für die Umsetzung mit dem Mittelöl eingesetzt werden. Die vom Kohlenoxyd weitgehend befreite Aufschlammung wird fortlaufend durch ein Hochdruckrohr geleitet und bei 180 bis 190° gleichzeitig mit im Kreislauf

geführten

geführten Wasserstoff bei 200 Atmosphären behandelt. Wasserstoffkreislauf befindet sich hinter dem Hochdruckrohr, in dem die Hydrierung durchgeführt wird, ein mit Eisenkatalysator beschicktes und auf 250° gehaltenes Rohr, in dem das Kohlenoxyd in Methan übergeführt wird. Dadurch wird der Kohlenoxydgehalt im Wasserstoffkreislauf unter 0,05 % gehalten. Die Ausbeute an Alkohol ist die gleiche, wie wenn man mit frischem Wasserstoff arbeitet.

#### Beispiel 2.

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise behandelt man eine Aufschlammung von 6 Teilen eines Kobaltkatalysators in 94 Teilen eines zwischen 100 und 130° siedenden Benzins mit 35 % Olefingehalt bei 130°. Die aus dem Hochdruckrohr austretende Aufschlammung enthält 25 N-Liter Kohlenoxyd im Liter Flüssigkeit gelöst. In einer Druckkolonne wird die Aufschlammung mit 150 Liter Wasserstoff je Liter Flüssigkeit gespült. Die Aufschlammung enthält dann praktisch kein Kohlenoxyd mehr. Das aus der Druckkolonne austretende Spülgas enthält Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 6.

Die Aufschlammung wird fortlaufend durch ein Hochdruckrohr geführt und dort bei 180 bis 190° und unter 200 Atmosphären mit Wasserstoff behandelt, der im Kreislauf geführt wird. Anfänglich beträgt die zur Erzielung einer vollständigen Hydrierung erforderliche Verweilzeit weniger als 3/4 Stunden, wobei die Ausbeute an Alkohol, bezogen auf Aldehyd, 95 % beträgt; sie steigt während einer längeren Betriebsdauer bis auf über 2 Stunden an, während

die

die Alkoholausbeute auf 8 % sinkt. Man stellt dann einen Gehalt von 0,45 % Kohlenoxyd im Kreislaufwasserstoff fest. Man leitet nun den die Hydrierung verlassenden Wasserstoff durch ein mit einem Eisenkatalysator beschicktes auf 250° erhitztes Rohr. Der Kohlenoxydgehalt des in die Hydrierung zurückgehenden Gases fällt dann auf etwa 0,01 %, die zur vollständigen Hydrierung erforderliche Verweilzeit sinkt auf den Anfangswert von etwa 3/4 Stunden, und man erhält wieder die ursprüngliche Ausbeute an Alkohol.

### Beispiel 3.

In der im Beispiel 2 beschriebenen Weise behandelt man ein Mittelöl vom Siedebereich 220 - 240° (Olefingehalt 40 %) bei 140° mit Wassergas. Die Aufschlammung wird ohne Zwischenentspannung in ein Hydriergefäß geführt, in dem bei etwas geringerem Druck mit Wasserstoff als Kreislaufgas gearbeitet wird. Die Hydrierung kommt immer mehr zum Stillstand, und die Ausbeute an Alkoholen sinkt auf unter 40 %. Im Kreislaufgas sind dann 5,5 % Kohlenoxyd enthalten. Durch Einschalten des in Beispiel 2 beschriebenen Eisenkatalysators in den Wasserstoffkreislauf gelingt es, den Kohlenoxydgehalt des Gases auf 0,05 % zu senken und dort zu halten, wobei das dem Eisenkatalysator zugeführte Gas durch Zugeben von bereits kohlenoxydfreiem Kreislaufwasserstoff auf einen Gehalt von unter 2 % Kohlenoxyd herabgesetzt wird. In einem in den Hydrierwasserstoffkreislauf eingebauten Wasserabscheider findet man für je 100 kg durchgesetzte Aufschlammung 1400 g Wasser, was einer Kohlenoxydmenge von annähernd 2 Ncbm entspricht. Das aus dem Kohlenoxyd entstandene Methan reichert sich allmählich bis zu einem konstantbleibenden Gehalt von 14 % im Wasserstoffkreislauf an, die Hydrierung verläuft jedoch bei etwa 3/4 Stunden Verweilzeit vollständig; eine Abzweigung von Kreislaufgas ist nicht notwendig.

Patentansprüche:

Patentansprüche:

1. 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 katalytische Hydrierung unter erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung unter Anwendung eines Wasserstoffkreislaufes vornimmt und den Kohlenoxydgehalt in diesem Kreislaufgas möglichst gering, vorteilhaft unter 0,1 %, hält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kohlenoxyd aus dem Wasserstoffkreislauf durch katalytische Umsetzung mit Wasserstoff unter Druck entfernt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man vor der Hydrierung aus dem Umsetzungserzeugnis der ersten Stufe gelöstes Kohlenoxyd entfernt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT