

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1735/18/125
1. Dezember 1942

Unser Zeichen: O.Z. 13 835 Lu/T
Ludwigshafen/Rh., den 10. Dezember 1942

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen in Gegenwart von Metallen der 8. Gruppe, besonders Kobalt, bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck erhält man sauerstoffhaltige Verbindungen, hauptsächlich Aldehyde und Ketone neben Alkoholen. Meistens schliesst man hieran eine Behandlung mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur unter erhöhtem Druck an, um die vorhandenen Oxo-Verbindungen in Alkohole umzuwandeln.

Bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an die Doppelbindungen der Ausgangsstoffe bilden sich gleichzeitig aus dem Metall des Katalysators die entsprechenden Metallicarbonyle.

Diese sind in den entstehenden organischen Flüssigkeiten löslich und daher bei der anschliessenden Hydrierung noch vorhanden. Das zu hydrierende Erzeugnis enthält z.B. oft bis zu 30 % des Katalysatormetalls als Carbonyl gelöst. Bei der Einwirkung des Wasserstoffs in dem kurz "Hydrierofen" genannten Umsetzungsgefäss spaltet sich das Carbonyl, und das entstehende Kohlenoxyd stört die Hydrierung, so dass sie längere Zeit erfordert. Wenn man den Wasserstoff dem zu hydrierenden Gut im Hydrierofen entgegenführt,

verläuft

verläuft die Hydrierung zwar rascher, aber mit dem Wasserstoff entweichen erhebliche Mengen Metallcarbonyl, so dass sich nach einiger Zeit in den Wasserstoffleitungen Abscheidungen bilden; in entsprechendem Mass verringert sich die Menge des Katalysators, und seine Wirkung lässt folglich unerwünscht rasch nach.

Es wurde nun gefunden, dass das Austreten von Metallcarbonyl aus dem Hydrierofen und die damit verbundenen Störungen vermieden werden können, wenn man das zu hydrierende Gut in den mit Flüssigkeit gefüllten Teil des Hydrierofens einführt, und zwar etwa dort, wo in der Flüssigkeit bereits ein erheblicher Teil der gelösten Metallcarbonyle zu Metall reduziert und noch weiterer Wasserstoff darin gelöst ist. Die Reduktion des Metallcarbonyls geht dort so rasch vor sich, dass kein Metallcarbonyl durch den zur Reduktion durchgeleiteten Wasserstoff mehr aus der Aufschlammung herausgetragen wird. Es ist ausreichend, die zu hydrierende Aufschlammung mindestens 50 cm, vorteilhaft 1 m, unter der Stelle einzuführen, wo unter den Umsetzungsbedingungen die Trennung von Gas und Flüssigkeit stattfindet. Diese Stelle ist entweder ein im Ofen gehaltener Flüssigkeitsspiegel oder bei einem mit Flüssigkeit voll gefüllten Ofen die Stelle, wo Flüssigkeit und Gas gemeinsam den Ofen verlassen. Besonders vorteilhaft ist es, zuerst im Gleichstrom mit dem Wasserstoff eine Art Vorhydrierung derart auszuführen, dass neben der Reduktion des Metallcarbonyls auch schon die Hydrierung eines grossen Teils der Oxo-Verbindungen stattfindet, und dann die Hydrierung mit frischem Wasserstoff im Gegenstrom zu Ende zu führen. Für diese Arbeitsweise kann z.B. sehr gut

gut der in dem Patent (Anmeldung I 73 072 IVd/12 c) beschriebene Ofen angewandt werden.

Man kann jede Stufe des Verfahrens fortlaufend oder in unterbrochenem Betrieb ausführen, und zwar in einem oder in mehreren Gefäßen. Die Anwendung mehrerer Gefäße ist, vor allem auch für das Hydrieren, empfehlenswert, weil man auf diese Weise die Temperaturen in den einzelnen Gefäßen verschieden wählen kann. So kann man beispielsweise in den ersten Ofen unter milden Bedingungen hydrieren und in den folgenden bei höherer Temperatur, höherem Wasserstoffteil- druck, geringerem Kohlenoxydgehalt des Gases usw.

Beispiel 1.

97 Teile eines Gemischs olefinischer Kohlenwasserstoffe vom Siedebereich 200 bis 250°, in denen 3 Teile eines mit Thoriumoxyd und Magnesiumoxyd aktivierten, auf Kieselgur niedergeschlagenen Kobaltkatalysators aufgeschlämmt sind, werden fortlaufend bei 150° und 220 Atm. Druck mit Wassergas behandelt. Die aus dem Ofen austretende Aufschlammung enthält 0,2 % Kobalt in Form von gelöstem Kobaltcarbonyl. Sie wird, ebenfalls fortlaufend, in einen stehenden Hydrierofen von 200 mm Durchmesser und einer Länge von 8 m 1 m unter dem auf 7 m Ofenhöhe eingestellten Flüssigkeitsspiegel eingeführt und bei 185° und 200 Atm. Druck im Gegenstrom mit Wasserstoff behandelt. Das den Ofen verlassende Gas enthält kein Kobaltcarbonyl.

Beispiel 2.

Eine nach Beispiel 1 erhaltene, Kobaltcarbonyl enthaltende Aufschlammung wird in einem Ofen der im Patent (Anmeldung I 73 072 IVd/12 c) beschriebenen Art gemeinsam mit überschüssigem Wasserstoff in den Ringraum unten eingeführt. Das umzusetzende Gut und das Gas gehen im Gleichstrom im Ringraum nach oben. Neben der vollständigen

vollständigen Reduktion des Kobaltcarbonyls findet hier schon teilweise eine Hydrierung statt. Im Innenrohr wird dann die Hydrierung im Gegenstrom mit Wasserstoff zu Ende geführt. Die Temperatur beträgt 185° , der Druck 200 Atm. Im Vergleich zum Arbeiten im Gleichstrom allein ist die dreifache Belastung des Hochdruckraumes möglich; ausserdem ist in dem austretenden Gas kein Kobaltcarbonyl mehr vorhanden.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen in flüssiger Phase in Gegenwart von Metallen der 8. Gruppe und nachfolgende Behandlung der entstandenen Oxo-Verbindungen mit Wasserstoff unter erhöhtem Druck bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu hydrierende flüssige Gut in den mit Flüssigkeit gefüllten Teil des Hydrierofens einführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zu hydrierende Gut mindestens 0,5 m, vorteilhaft 1 m, von der Stelle entfernt eingeführt wird, wo unter den Umsetzungsbedingungen die Trennung von Gas und Flüssigkeit stattfindet.