

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

773.2.12/125
am 12.12.1942

Unser Zeichen: O.Z. 13 837 Lu/T
Ludwigshafen/Rh., den 11. Dezember 1942

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

Durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, vorzugsweise solchen, die carbonylbildende Metalle, besonders Kobalt, enthalten, bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck erhält man sauerstoffhaltige Verbindungen, z.B. Aldehyde und Ketone sowie Alkohole. Der Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff lässt man häufig noch eine Hydrierung folgen, wobei alle Oxoverbindungen in Oxyverbindungen umgewandelt werden.

Bei diesem Verfahren entstehen, selbst bei Verwendung reiner einheitlicher Olefine, immer Gemische verschiedener sauerstoffhaltiger Verbindungen, und zwar neben den zu erwartenden Stoffen, deren Kohlenstoffgerüst mit dem des Ausgangsolefins übereinstimmt, meistens zahlreiche Isomere, worin die sauerstoffhaltigen Gruppen an verschiedenen Stellen stehen.

Es wurde nun gefunden, dass man die Bildung verschiedenartiger Endstoffe zurückdrängen und die Umsetzung derart vereinheitlichen kann, dass vornehmlich Endstoffe des erwarteten Aufbaus entstehen, wenn man dafür sorgt, dass während der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an mindestens 3 Kohlenstoffatome enthaltende Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen in Gegenwart carbonylbildende

bildende Metalle enthaltender Katalysatoren die Bildung von Metallcarbonyl aus dem Katalysator weitgehend unterbleibt.

Um dies zu erreichen, sorgt man beispielsweise dafür, dass die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff sehr schnell verläuft, so dass sie schneller als die Carbonylbildung vor sich geht. Zu diesem Zweck kann man das umzusetzende, mit dem Katalysator gemischte Gut in feiner Verteilung durch einen mit den Gasen gefüllten Hochdruckraum führen, indem man die Aufschlammung über Kühl- oder Heizvorrichtungen rieseln lässt, die in den Hochdruckraum eingebaut sind. Man kann aber auch die Flüssigkeit in einen mit den Gasen gefüllten Hochdruckraum einsprühen. Auf diese Weise verläuft die Umsetzung besonders rasch. Die Umsetzungswärme kann in diesem Fall durch Verdampfung eines dem Gut zugesetzten leichtersiedenden Stoffs abgeführt werden. Die feine Verteilung der Flüssigkeit kann man auch erzielen, indem man in einem senkrecht stehenden Hochdruckrohr die Flüssigkeit an der Wand in einem dünnen Schleier herablaufen lässt; auf diese Weise können Umsetzung und Wärmeabführung besonders rasch vor sich gehen. Die feine Verteilung über die Wand kann z.B. durch Spritzdüsen oder durch eine waagerechte Überlaufrinne erzielt werden. Der gleiche Vorgang kann sich auch an walzenförmigen oder ähnlich gestalteten Einbauten im Inneren des Rohres in gleicher Weise vollziehen. Hierdurch wird der Hochdruckraum besonders gut ausgenutzt.

Weiterhin kann man zwischen Flüssigkeit und Gas eine möglichst grosse Oberfläche, die die rasche Umsetzung fördert, auch in der Weise herbeiführen, dass man das Umsetzungsgemisch sehr lebhaft bewegt, beispielsweise in einem Turbomischer oder ähnlichen

ähnlichen Vorrichtungen. Ausserdem sorgt man dafür, dass die Umsetzung möglichst rasch beginnt, z.B. indem man die Umsetzungsteilnehmer oder wenigstens die Flüssigkeit durch Wärmeaustauscher oder Vorheizler oder durch beide etwa auf die Umsetzungstemperatur vorheizt. Desgleichen führt man die Umsetzung möglichst rasch aus, z.B. in höchstens, besser noch in weniger als 10 Minuten.

Schliesslich kann man die Carbonylbildung auch dadurch weitgehend unterdrücken, dass man den Anteil an Kohlenoxyd in dem Ausgangsgas niedrig hält, indem man wasserstoffreiches Gas anwendet, das beispielsweise nur 20 % und weniger Kohlenoxyd enthält. Um dann die unerwünschte Wirkung des Wasserstoffs allein auf den ungesättigten Ausgangsstoff zurückzudrängen, kann man die die Hydrierung fördernde Wirkung des Katalysators ganz oder teilweise beseitigen, z.B. nach dem Verfahren des Patents ... (Anmeldung I 70 739 IVd/12 o).

Die Arbeitstemperatur kann wie üblich zwischen etwa 80 und 170° liegen, kann aber auch höher sein.

Die Katalysatoren können in verschiedenen Formen angewandt werden, z.B. als gelöstes Metallsalz oder als Aufschlämmung auf einem Träger, oder fest angeordnet.

Besonders vorteilhaft ist die neue Massnahme für die Umwandlung vorzugsweise geradkettiger Olefine in höhermolekulare Alkohole, die durch Sulfonierung in Waschmittel übergeführt werden sollen. Alkoholsulfonate aus den Alkoholgemischen, wie sie bei den bisherigen Verfahren aus solchen Olefinen durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff und nachfolgende Hydrierung hergestellt wurden, sind weich und klebrig, so dass sie sich zur Herstellung von Waschpulvern wenig eignen. Die einheitlicheren Alkohole, die

man

man nach dem neuen Verfahren herstellt, zeigen diese unangenehme Eigenschaft nicht oder nur in geringem Mass.

Beispiel.

Man behandelt eine aus 97 Teilen eines durch Wärmespaltung eines durch Behandeln von Kohlenoxyd mit Wasserstoff gewonnenen Eraffins erhaltenen, zwischen 195 bis 215° siedenden Olefins mit hauptsächlich endständigen Doppelbindungen und 3 Teilen eines Kobaltkatalysators aus 35 % Kobalt und 65 % Kieselgur hergestellte Aufschlämmung unter lebhaftem Rühren bei einer von 140 bis 155° steigenden Temperatur fortlaufend mit Wassergas bei einer mittleren Verweilzeit im Umsetzungsraum von 7 Minuten; die Gasmenge beträgt insgesamt 180 m³ je m³

Flüssigkeit. Das Olefin wird zu 97 % umgesetzt. Das aus dem Gefäß austretende Gut wird alsdann bei 190° mit Wasserstoff behandelt. Der entstandene Alkohol wird von dem Katalysator und den nichtumgesetzten Anteilen durch Destillation getrennt. Er schmilzt bei 14°, während das gleiche Olefin bei einer Einwirkungsdauer der Gase von 30 Minuten ein Alkoholgemisch liefert, das schon bei 5° schmilzt und im Gegensatz zu dem Endstoff des neuen Verfahrens ein klebriges Sulfonat ergibt.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen durch katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass während der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an mindestens 3 Kohlenstoffatome enthaltende Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen in Gegenwart carbonylbildende Metalle enthaltender Katalysatoren für ein weitgehendes Unterbleiben der Bildung von Carbonyl aus dem Katalysator gesorgt wird.