

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

371966 IV06/160

Unser Zeichen: O.Z.13366

Ludwigshafen a.Rhein, den 2.April 1942.Fr/Va.

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Es ist bekannt, dass man durch Behandeln von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, vorzugsweise von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Aldehyde oder Ketone oder deren Hydrierungsprodukte erhält.

Es wurde nun gefunden, dass sich diese Umsetzung besonders günstig gestaltet, wenn man bei Gegenwart von Wasser unter solchen Bedingungen arbeitet, dass es zum mindesten teilweise flüssig ist.

Verwendet man als Ausgangsstoffe olefinische Verbindungen, die wasserlöslich sind, z.B. ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Butendiol, so lässt man einfach Kohlenoxyd und Wasserstoff auf eine wässrige Lösung dieser Stoffe in Anwesenheit eines Katalysators einwirken. Bei wasserunlöslichen Olefinen, z.B. aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit olefinischen Doppelbindungen, kann man das Olefin im Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines Verteilungsmittels, fein verteilen und diese

Emulsion zur Umsetzung verwenden. Verwendet man gasförmige Olefine als Ausgangsstoffe, so kann man eine Mischung des Olefins mit Kohlenoxyd und Wasserstoff, gegebenenfalls im Kreislauf, durch Wasser leiten, dem ein Katalysator zugesetzt ist.

Die Umsetzung kann diskontinuierlich ausgeführt werden, beispielsweise indem man die Mischung des Ausgangsstoffs mit Wasser und dem Katalysator in Rührdruckgefäßen oder Drehbomben mit Kohlenoxyd und Wasserstoff behandelt. Die Anwendung von Wasser als Umsetzungsmedium erleichtert besonders das Arbeiten im fortlaufenden Betrieb. Beispielsweise kann man eine wässrige Lösung oder Emulsion des Ausgangsstoffs durch einen mit Füllkörpern beschickten Turm rieseln lassen und ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Gleich- oder Gegenstrom, zweckmäßig im Gegenstrom, hindurchführen. Bei dieser Arbeitsweise kann man auch den Ausgangsstoff und das Wasser getrennt an verschiedenen Stellen des Turms zugeben. Um eine möglichst innige Berührung der Umsetzungsteilnehmer zu bewirken, kann man das Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch durch poröse Platten oder Düsen fein verteilt in die Umsetzungsflüssigkeit pressen.

Beim Arbeiten im kontinuierlichen Betrieb erleichtert die Mitverwendung von Wasser besonders das Abführen der bei der Umsetzung entstehenden Wärme. Durch Einstellung des Drucks und des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Kreislaufs läßt es sich erreichen, dass die auftretende Wärme zu einer Verdampfung eines Teils des eingesetzten Wassers führt. Den vom abziehenden Kreislaufgas mitgeführten Wasserdampf kann man durch Kondensation und/oder Kühlung ausscheiden, bevor man das Gas zurückführt.

Die Vorteile dieser Arbeitsweise machen sich schon

bei

bei einem geringen Wasserezusatz, z.B. 20-% des Olefins, bemerkbar, jedoch setzt man im allgemeinen größere Mengen, z.B. 50 - 200 % oder darüber, zu. Die Aufarbeitung des Umsetzungserzeugnisses wird durch die Mitverwendung von Wasser nicht erschwert. Verwendet man niedrigmolekulare Olefine als Ausgangsstoffe, so erhält man die Umsetzungserzeugnisse, im wesentlichen die entsprechenden Aldehyde oder Ketone oder die daraus durch Weiterhydrierung entstandenen Alkohole, als wässrige Lösungen, aus denen man die sauerstoffhaltigen Erzeugnisse durch einfache Destillation in reiner Form abtrennen kann. Hier wirkt der Zusatz von Wasser auch insofern günstig, als sekundäre Reaktionen zurückgedrängt werden. Verwendet man höhermolekulare olefinische Verbindungen als Ausgangsstoffe, so bildet das Umsetzungsgemisch zwei Schichten, sodass man die Umsetzungserzeugnisse leicht voneinander trennen kann.

Als Katalysatoren eignen sich beispielsweise metallische Hydrierungskatalysatoren der 8. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Kobalt, Nickel und Eisen in Form von feinen Pulvern, Skelettkatalysatoren oder Trägerkatalysatoren, wie man sie z.B. durch Reduktion der auf Träger niedergeschlagenen Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate oder Metalle erhält. Die Katalysatoren können, beispielsweise durch Zusatz von Kupfer oder Metalloxyden, wie Thoriumoxyd, aktiviert sein. Es ist ferner möglich, die Katalysatoren in Form organischer Metallverbindungen anzuwenden, die sich in organischen Lösungsmitteln lösen. Geeignete Katalysatoren dieser Art sind im Patent (Anmeldung I.71 700 IVd/12 o) aufgeführt. Sie sind, wenn man von Olefinen ausgeht, die unter den Umsetzungsbedingungen flüssig sind, in diesen gelöst. Man kann aber auch derartige Katalysatoren in einem besonderen

- 4 -

besonderen Lösungsmittel, z.B. Paraffinkohlenwasserstoffen, Athern, wie Tetrahydrofuran, oder den aus den Umsetzungs-
erzeugnissen erhältlichen Alkoholen, lösen.

Man kann auch mit Katalysatoren arbeiten, die in dem zugesetzten Wasser gelöst oder suspendiert sind. Hier kommen in erster Linie die wasserlöslichen Salze des Kobalts oder Nickels, insbesondere die Halogenide oder die Salze niedrigmolekularer Carbonsäuren in Betracht. Dabei kann man gegebenenfalls zur Vermeidung zu stark saurer Reaktion puffernd wirkende Zusätze mitverwenden.

Es können auch mehrere Arten von Katalysatoren gleichzeitig angewandt werden. Beispielsweise kann man beim Arbeiten im Rieselfverfahren lösliche Katalysatoren im Olefin oder Wasser oder in beiden lösen und ausserdem im Umsetzungsgefäß einen metallischen Katalysator, zweckmäßig einen Trägerkatalysator, anordnen.

Die für die Umsetzung geeigneten Temperaturen liegen für die Herstellung von Aldehyden aus olefinischen Kohlenwasserstoffen im allgemeinen zwischen etwa 80° und 250° , am besten zwischen 120° und 200° . Unterhalb von 80° gehen die Umsätze stark zurück; oberhalb etwa 200° bilden sich in zunehmendem Maße Alkohole oder, bei noch weiterer Steigerung der Temperatur, gesättigte Kohlenwasserstoffe. Den Anteil der Alkohole kann man auch dadurch steigern, dass man das Umsetzungsgemisch unmittelbar einer katalytischen Hydrierung unterwirft.

Die Anwesenheit von Wasser bietet den Vorteil, dass man bei hohen Temperaturen innerhalb des angegebenen Bereichs arbeiten kann, ohne dass die Umsetzung infolge der

starken

starken Wärmeentwicklung nicht mehr beherrscht werden kann. Dadurch wird die Bildung von Metallcarbonylen, die sonst die Wirksamkeit der Katalysatoren rasch beeinträchtigt, weitgehend vermieden.

Das Verfahren wird zweckmäßig unter einem Druck von 50 Atmosphären bis zu 400 Atmosphären und darüber ausgeführt. Vorteilhaft arbeitet man bei einem Druck zwischen etwa 100 und 300 Atmosphären, wobei sich der Druckbereich von etwa 150 bis 300 Atmosphären als besonders geeignet erwiesen hat. Da sich Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Bildung von Aldehyden oder Ketonen in gleichmolekularem Verhältnis an der Umsetzung beteiligen, wendet man zweckmäßig Gase an, die Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 enthalten. Die Umsetzung gelingt auch, wenn einer dieser Stoffe im Überschuss ist.

Beispiel 1.

Ein Hochdruckrohr von 10 Litern Inhalt wird mit einem Katalysator gefüllt, der durch Tränken von Kieselgelsträngen mit einer wässrigen Kobaltnitratlösung, anschließendes Erhitzen im Muffelofen bei 500° und Reduktion bei 400° hergestellt worden ist und der 26 Gewichts-% Kobalt enthält. Über diesen Katalysator leitet man bei 200° und einem konstanten Druck von 200 Atmosphären ein Gasgemisch aus Äthylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 : 1 mit einer Stundengeschwindigkeit von 25 Litern (bei Normaldruck gemessen), während man gleichzeitig stündlich 10 Liter Wasser durch das Rohr rieseln lässt. Das aus dem Rohr austretende Erzeugnis ist eine wässrige Flüssigkeit mit geringen öligen Beimengungen. Durch Destillation unter vermindertem Druck kann man daraus Propionaldehyd zusammen mit

geringen

geringen Mengen höhersiedender Anteile abtrennen. Nach nochmaliger Fraktionierung erhält man auf diese Weise im Laufe von 24 Stunden 3000 g Propionaldehyd (Kp. 48-52°, Hauptfraktion 49-50°) und 800 g höhersiedende Anteile, die in der Hauptsache aus Äthylmethylnacrolein bestehen.

Beispiel 2.

In einer 0,5 Liter-Rollbombe presst man zu 125 ccm einer 5 %igen wässrigen Kobaltacetatlösung und 125 ccm Diisobutylen bei 180° eine Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 unter 200-Atmosphären Druck. Insgesamt werden im Laufe von 3 Stunden 2,2 Mol des Gasgemischs auf 1 Mol Diisobutylen aufgenommen. Das Umsetzungserzeugnis kann von der wässrigen Schicht abgetrennt werden. Es liefert bei der Hydrierung mit einem mit Chromoxyd aktivierten Nickelkatalysator unter 200 Atmosphären Druck ein Erzeugnis, das zu 80 % aus Alkoholen, davon zu 65 % aus Isononylalkohol besteht.

Beispiel 3.

In der im Beispiel 2 beschriebenen Weise setzt man unter Verwendung von 125 ccm einer 5 %igen wässrigen Kobaltchloridlösung 125 ccm Diisobutylen bei 190° und unter einem Druck von 150 Atmosphären mit Wasserstoff und Kohlenoxyd um. Bei der Hydrierung der nichtwässrigen Schicht des Umsetzungserzeugnisses erhält man ein Erzeugnis, das zu 85 % aus Alkoholen besteht.

Patentanspruch:

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen, insbesondere von Aldehyden und Ketonen und gegebenenfalls von Alkoholen, durch Behandeln von Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Wasser unter solchen Bedingungen arbeitet, dass es zum mindesten teilweise flüssig ist.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT