

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Fr/Va
eingereicht am 11. April 1942

Unser Zeichen: O.Z. 13373

Ludwigshafen a. Rhein, den 9. April 1942.

Fr/Va.

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

Es ist bekannt, sauerstoffhaltige Erzeugnisse, insbesondere ~~Aldehyde und Ketone oder deren Hydrierungsprodukte,~~ durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen unter der Einwirkung von metallischen Hydrierungskatalysatoren, vorzugsweise von Eisen, Kobalt oder Nickel, herzustellen. Diese Hydrierungskatalysatoren werden durch Reduktion von Oxyden oder Hydroxyden der genannten Metalle oder Verbindungen dieser Metalle, die bei höherer Temperatur unter Bildung der Oxyde oder Hydroxyde zerfallen, mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen hergestellt. Die Metalle sind in dieser Form katalytisch sehr wirksam, aber auch andererseits sehr reaktionsfähig, sodass sie sehr vorsichtig, insbesondere unter völligem Ausschluss von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen, gehandhabt werden müssen.

Es wurde nun gefunden, dass man Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen sehr gut auch unter dem Einfluss solcher Katalysatoren anlagern kann, die den katalytisch

aktiven

aktiven Bestandteil, insbesondere Eisen, Kobalt oder Nickel, nicht in metallischer, sondern in oxydischer Form enthalten.

Gegenüber den metallischen Katalysatoren bieten die oxydischen Katalysatoren den erheblichen Vorteil, dass man sie vor der Umsetzung nicht reduzieren muss, wodurch der damit verbundene Aufwand an Zeit, Rohstoffen und Apparaturen wegfällt, und dass sie sich ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen leicht handhaben lassen.

Man kann als Katalysatoren die Oxyde der Metalle der 8. Gruppe, insbesondere des Eisens, Kobalts oder Nickels, als solche benutzen oder auch Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen in die Oxyde übergehen, wie z.B. Hydroxyde oder Carbonate, ferner auch Gemische der Oxyde mit nichtflüchtigen Oxyden anderer Metalle, z.B. Chrom oder Molybdän, und auch Verbindungen solcher Oxyde miteinander, z.B. Kobaltchromit.

Die Katalysatoren können als solche oder auf Trägern, gegebenenfalls mit Aktivatoren, angewandt werden. Sie können auch zusammen mit gelösten Kontakten Verwendung finden; sie eignen sich in gleicher Weise für das diskontinuierliche Verfahren im Autoklavenbetrieb, wie für das kontinuierliche Verfahren im Riesel- oder Sumpfbetrieb.

Das Verfahren eignet sich besonders für die Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen aus verflüssigten, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen mit olefinischen Doppelbindungen. Man kann auch von Mischungen verschiedener Olefine ausgehen, beispielsweise von den beim Kracken von Kohlenwasserstoffölen entstehenden Olefingemischen oder Anteilen davon, oder den bei der Kohlenwasserstoffsynthese

aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehenden Olefingemischen. Die Olefine können im Gemisch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen angewandt werden.

Die für die Umsetzung geeigneten Temperaturen liegen für die Herstellung von Aldehyden aus olefinischen Kohlenwasserstoffen im allgemeinen zwischen etwa 80 und 200°, am besten zwischen 120 und 150°. 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.

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. Die Umsetzung kann diskontinuierlich ausgeführt werden, beispielsweise indem man eine Suspension des Katalysators im Ausgangsstoff in Rührdruckgefäßen oder in Drehbomben mit Kohlenoxyd und Wasserstoff behandelt. 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.

Die Anwendung oxydischer Katalysatoren erleichtert besonders das Arbeiten im fortlaufenden Betrieb. Beispielsweise kann man den Ausgangsstoff, in dem zusätzlich eine katalytisch

wirksame

wirksame Metallverbindung gelöst sein kann, durch einen mit dem Katalysator beschickten Turm rieseln lassen und ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Gleich- oder Gegenstrom, zweckmäßig im Kreislauf, hindurchführen. Um eine möglichst innige Berührung der Umsetzungsteilnehmer zu bewirken, kann man das Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch durch poröse Platten oder Düsen fein verteilt in die Lösung pressen.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

Zur Herstellung des Katalysators lässt man zu einer Lösung von 120 Teilen kristallisiertem Kobaltnitrat in 400 Teilen Wasser bei 25° eine Lösung von 75 Teilen Ammoniummolybdat ($3 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) laufen; nach Zugabe von 300 Teilen 20 %igem Ammoniak wird die Lösung bis zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand wird unter langsamer Temperatursteigerung auf 300° erhitzt und etwa 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten.

400 Teile eines Olefin-Paraffingemisches vom Kp. 100-150°, das im wesentlichen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 8-9 Kohlenstoffatomen besteht und 67 % Olefin enthält, werden mit 30 Teilen des nach dem oben geschilderten Verfahren hergestellten Kontakts versetzt und in einem Hochdruckautoklaven bei einer Temperatur von 150° mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 unter einem Druck von 150 Atmosphären solange behandelt, bis der Druck nicht mehr abnimmt. Wird das Umsetzungserzeugnis abfiltriert und in Gegenwart eines Nickel-Chrom-Hydrierungskatalysators bei 180° unter 200 Atmosphären Druck hydriert,

so erhält man nach dem Abdestillieren der Paraffine ein Gemisch von primären und sekundären Alkoholen in einer Menge von 310 Teilen.

Beispiel 2.

Zur Herstellung des Katalysators lässt man eine Lösung von 13,5 Teilen Bariumnitrat und 110 Teilen Chromnitrat in 1200 Teilen Wasser bei 25° unter Rühren zu einer Lösung von 125 Teilen kristallisiertem Kupferniträt und 150 Teilen kristallisiertem Kobaltniträt in 500 Teilen Wasser laufen. Zu dieser Mischung gibt man bei 25° im Verlauf von 3 Stunden eine Lösung von 236 Teilen Ammoniumcarbonat in 1400 Teilen Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet und der getrocknete Rückstand erhitzt, bis keine Gase mehr entweichen. 400 Teile des in Beispiel 1 angegebenen olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischs werden in Anwesenheit von 20 Teilen des Katalysators in einem Hochdruckgefäß bei 150° mit Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 bei 150 Atmosphären Druck behandelt, bis nichts mehr aufgenommen wird. Bei der Hydrierung des Umsetzungsgemischs erhält man in einer Ausbeute von 80 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten Olefins, ein Gemisch verschiedener Alkohole neben Paraffinkohlenwasserstoffen.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen 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 hier als Katalysatoren Oxyde der Katalysatormetalle, insbesondere des Eisens, Kobalts oder Nickels, verwendet.