

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

068.642 IVd/125

Unser Zeichen: O.Z.12538

Ludwigshafen a. Rhein, den 10. Januar 1941.
Fr/Va.

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Es ist bekannt, Äthylen mit einer Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Temperaturen zwischen etwa 200 und 250° unter gewöhnlichem Druck in Gegenwart von Katalysatoren zu behandeln. Dabei erhält man höhere Kohlenwasserstoffe und daneben kleinere Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Es wurde nun gefunden, dass man sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere Aldehyde und Ketone, erhält, wenn man auf Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren technische, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gase einwirken lässt, die weitgehend von Kohlendioxyd befreit worden sind.

Als Katalysatoren für die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff eignen sich Metalle der 8. Gruppe des Periodischen Systems, insbesondere Eisen, Kobalt oder Nickel, denen noch andere Metalle, z.B. Chrom oder Mangan, oder Metalloxyde, z.B. die des Aluminiums, Thoriums oder Magnesiums, als Aktivatoren zugesetzt sein können. Besonders geeignet sind Katalysatoren, deren katalytisch aktiver Bestandteil aus Kobalt neben überwiegenden Mengen

Mengen eines oder mehrerer leicht reduzierbare Oxyde, jedoch keine Carbonyl-bildender Metalle besteht. Metalle dieser Art sind beispielsweise solche, deren Oxyde, wie die von Kupfer, Silber, Gold, Zinn, Blei oder Wismut, bei Temperaturen unterhalb etwa 400° mit Wasserstoff zum Metall reduzierbar sind.

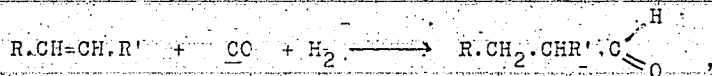
Man kann die Katalysatoren in Form der reinen Metalle anwenden, zweckmäßig bringt man sie aber auf Träger auf. Als solche eignen sich vorzugsweise großoberflächige Stoffe, z.B. Kieselgur, Kieselgel, natürliche oder künstliche Bleicherden, aktive Kohle, Bimsstein oder Metalloxyde. Der Anteil der katalytisch wirksamen Metalle in dem Trägerkatalysator kann in weiten Grenzen schwanken; vorteilhaft beträgt er zwischen etwa 5 und 25 %. Die Reduktion der katalytisch wirksamen Metalle aus ihren Verbindungen kann vor oder während der Umsetzung bewirkt werden.

Als Ausgangsstoffe für das Verfahren kommen insbesondere gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen in Betracht, z.B. Äthylen, Propylen, n- und Isobutylen, Hexylen, Isohexylen, Heptylene, Dodecylen, Ceten, Cyclohexen, Phenylcyclohexen, Butadien, Piperylen, Isopren, Diallyl, Hexatrien oder Styrol, sowie Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe, wie Pinen und andere, oder auch Mischungen verschiedener olefinischer Kohlenwasserstoffe, beispielsweise die beim Cracken von Kohlenwasserstoffölen entstehenden Olefingemische oder Anteile davon oder die bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehenden Olefingemische. Die Olefine können auch in Mischung mit gesättigten Kohlenwasserstoffen angewandt

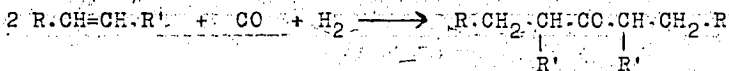
angewandt werden.

Anstelle von olefinischen Kohlenwasserstoffen können auch andere Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen verwendet werden, z.B. ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Halogenverbindungen und andere. Die Umsetzung kann in Gegenwart von flüssigen oder gasförmigen Verdünnungsmitteln durchgeführt werden, die sich unter den Umsetzungsbedingungen nicht an der Umsetzung beteiligen. Beispielsweise eignen sich hierfür Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Die Umsetzung verläuft, am Beispiel eines Monoolefins dargestellt, im wesentlichen nach folgender Gleichung:



worin R und R' Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoff bedeuten. Es können auch 2 Moleküle des Ausgangsstoffes mit je einem Molekül Kohlenoxyd und Wasserstoff reagieren, wobei nach der Gleichung



Ketone gebildet werden. Verwendet man ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren usw., so bilden sich die diesen entsprechenden Carbonylverbindungen, z.B. Aldehydalkohole, Dialdehyde, Ketoaldehyde, Aldehydsäuren, halogenierte Aldehyde, Ketonalkohole, Diketone, Ketosäuren, halogenierte Ketone und andere.

Die für die Umsetzung geeigneten Temperaturen liegen für die Herstellung von Aldehyden zwischen mindestens etwa 80 und 200°, vorteilhaft zwischen 100 und 180°. Unterhalb von etwa 80°

gehen,

gehen die Umsätze stark zurück. Oberhalb etwa 200° bilden sich in zunehmendem Maße anstelle dieser Oxoverbindungen zunächst Alkohole, und bei noch weiteren Steigerungen der Temperatur entstehen in immer stärkerem Umfang Kohlenwasserstoffe anstelle der Alkohole. Durch Einhaltung bestimmter Temperaturen kann man daher gewünschtenfalls das Verfahren so leiten, dass man vorwiegend Oxoverbindungen erhält.

Das Verfahren wird zweckmäßig unter einem Druck über 10 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.

Je nach der benutzten Temperatur und dem Druck wird die Umsetzung in der Gas- bzw. Dampfphase über fest angeordneten Katalysatoren durchgeführt, oder es wird so gearbeitet, dass man das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch auf eine Aufschlammung des feinverteilten Katalysators in dem flüssigen oder gelösten Ausgangsstoff einwirken lässt. In diesem Fall wird zweckmäßig der fein gepulverte Katalysator dem Ausgangsstoff in Anteilen von etwa 3 bis 20 %, vorteilhaft 6 bis 10 %, zugesetzt. Um eine möglichst innige Verteilung des Katalysators in dem Ausgangsstoff zu bewirken, kann man die Mischung in einer Kugelmühle vermahlen und sie entweder in einem Autoklaven oder während des Durchganges durch ein druckfestes Rohr mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unter Druck behandeln.

Die Umsetzung ist bei diskontinuierlichem Betrieb in

kurzer

kurzer Zeit beendet, gewöhnlich nach etwa $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden. Bei längerer Umsetzungsdauer können die Erzeugnisse weiter reagieren, beispielsweise unter Bildung von Estern durch Disproportionierung oder unter Bildung von Aldolen. Die so entstehenden hochsiedenden Nebenerzeugnisse können beispielsweise durch Destillation oder Extraktion von den Haupterzeugnissen der Umsetzung abgetrennt werden. Um ihre Bildung möglichst hintanzuhalten, begnügt man sich zweckmäßig damit, die Ausgangsstoffe nur zum Teil umzusetzen und nach dem Abtrennen der Endstoffe die nichtumgesetzten Anteile von neuem der Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff zu unterwerfen. Es ist im einzelnen Fall leicht durch einen einfachen Vorversuch festzustellen, wie groß die günstigste Umsetzungsdauer bzw. die Verweilzeit ist.

Man gewinnt bei Verwendung suspendierter Katalysatoren die sauerstoffhaltigen Verbindungen, indem man sie von den hauptsächlich aus Katalysatorschlamm mit geringen Mengen von Nebenerzeugnissen bestehenden festen Beimengungen in geeigneter Weise trennt, beispielsweise durch Filtrieren oder Zentrifugieren. Die Ausbeuten an sauerstoffhaltigen Verbindungen betragen ungefähr 80 bis 95 % und darüber, bezogen auf die eingesetzte ungesättigte Verbindung. Die Katalysatoren lassen sich wiederholt verwenden.

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. Vorteilhaft verwendet man beispielsweise Wassergas, das in Generatoren

nach

nach üblichen Verfahren aus Koks, Braunkohle oder Grudekoks erzeugt werden kann. Auch andere technische Gase sind hierfür verwendbar, wie Spaltgase, die durch Umsetzen von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf oder mit Sauerstoff erzeugt worden sind, oder aus Koksofen- oder Leuchtgas abgetrennte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Mischungen. Ferner kann man Gasmischungen, die bei anderen Synthesen abfallen, verwenden, z.B. solche, die nach der ersten Stufe der Kohlenwasserstoffsynthese durch katalytische Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs bei gewöhnlichem oder mäßig erhöhtem Druck erhalten werden.

Diese technisch leicht zugänglichen Gasmischungen enthalten in der Regel Kohlendioxyd, das vor der Verwendung der Gasmischung für das vorliegende Verfahren weitgehend entfernt werden muss. Der Kohlendioxydgehalt der gereinigten Gase soll etwa 1 % nicht übersteigen. Dies kann beispielsweise nach physikalischen Methoden, z.B. durch Waschen des Gases mit Wasser oder ~~anderen lösend wirkenden Flüssigkeiten bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck~~ erreicht werden. Ferner kann man das Kohlendioxyd chemisch binden, z.B. durch Leiten der Gase über Calciumoxyd oder durch wässrige Lösungen von Alkalihydroxyden, Ammoniak oder Stickstoffbasen bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck oder durch Auswaschen mit Alkaliphosphatlösungen. Man kann auch das Kohlendioxyd durch Reduktion in Kohlenoxyd überführen.

Die Entfernung des Kohlendioxyds lässt sich besonders zweckmäßig mit der Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischs dadurch verbinden, dass man die flüssigen, olefinischen Ausgangsstoffe oder die Enderzeugnisse als Lösungsmittel verwendet.

Das

Das Gasgemisch wird zunächst auf den für die Umsetzung gewünschten Druck, z.B. auf 200 Atmosphären oder darüber, gebracht. Unter diesen Bedingungen ist Kohlendioxyd in den Ausgangsstoffen, z.B. in olefinhaltigen Kohlenwasserstoffölen oder in den Enderzeugnissen reichlich löslich. Man kann deshalb das Gasgemisch mit diesen Flüssigkeiten bei erhöhtem Druck zusammenbringen und so das Kohlendioxyd entfernen.

Das nachstehende Beispiel 1 erläutert die Umsetzung mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch, das durch Waschen mit einem Teil des Ausgangsstoffs vom Kohlendioxyd befreit worden ist. Die Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

800 Teile eines zwischen 260 und 280° siedenden Crackolefins, das 42 % Olefine enthält, werden mit 50 Teilen eines Katalysators, der 14 % Kupfer und 1 % Kobalt auf 85 % Bleicherde aufgetragen enthält, vermischt und bei 150° in einem Druckgefäß unter 200 Atmosphären mit Wassergas behandelt. Das Wassergas, das ursprünglich 5,0 % Kohlendioxyd enthält, wird vorher unter 200 Atmosphären Druck mit dem olefinhaltigen Gemisch gewaschen und dadurch vom Kohlendioxyd nahezu vollständig (CO_2 -Gehalt = 0,5 %) befreit. Das als Waschflüssigkeit benutzte Ausgangsolefingemisch wird durch Entspannen von aufgenommenen Gasen befreit und dann für die Umsetzung verwendet.

Nachdem Wassergas etwa 35 Minuten lang auf das Olefingemisch unter den eingangs angegebenen Bedingungen eingewirkt hat, erhält man ein Umsetzungserzeugnis, in dem 90 % des eingesetzten Olefins in sauerstoffhaltige Verbindungen übergeführt worden

worden sind. Man filtriert vom Katalysator ab und zerlegt das Gemisch ohne weitere Vorbehandlung in einen paraffinischen und einen sauerstoffhaltigen Anteil. Dieser besteht zu fast 90 % aus den den olefinischen Ausgangsstoffen entsprechenden Aldehyden und zu etwa 10 % aus höhermolekularen Stoffen.

Arbeitet man mit kohlendioxdhaltigem Wassergas, so sind zur Beendigung der Umsetzung 60 Minuten erforderlich. Die im Umsetzungserzeugnis enthaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen in diesem Fall zu 15 % aus höhersiedenden Stoffen.

Eine kontinuierliche Arbeitsweise, bei der ein Teil des Ausgangsstoffes als Lösungsmittel benutzt wird, sei an Hand der Abbildung 1 erläutert.

Ein Gasgemisch, das neben Kohlenoxyd und Wasserstoff 5 % Kohlendioxyd enthält, wird in dem Kompressor 1 auf 300 Atmosphären verdichtet und in einen mit Füllkörpern beschickten druckfesten Waschturm 2 eingeleitet. Der flüssige olefinische Kohlenwasserstoff wird über den Kompressor 3 und die Leitung 4 dem mit einem Katalysator beschickten Umsetzungsgefäß 5 zugeführt. Ein Teilstrom (etwa ein Zwanzigstel) wird durch das Rohr 3 a abgezweigt und durch den Waschturm 2 im Gegenstrom zu dem Gas geführt. Das gereinigte, nur noch etwa 0,1 % Kohlendioxyd enthaltende Gas wird durch die Leitung 6 gleichfalls in das Umsetzungsgefäß 5 geleitet. Die aus dem Waschturm 2 durch das Rohr 7 a ablaufende, mit Kohlendioxyd beladene Flüssigkeit wird in dem Entspannungsgefäß 7 auf 25 Atmosphären entspannt. Dabei entweicht der größte Teil des in der Flüssigkeit gelösten Kohlenoxyds und Wasserstoffs mit geringen Mengen Kohlendioxyd. Diese

Gas Mischung

Gasmischung wird durch die Leitung 8 in die zweite Stufe des Kompressors 1 zurückgeführt. Die Waschlflüssigkeit wird nun in dem Entspannungsgefäß 9 auf gewöhnlichen Druck entspannt. Sie gibt dabei fast das ganze gelöste Kohlendioxyd ab, das durch die Leitung 10 entweicht. Der Rest des Kohlendioxyds wird in dem Abtreiber 11 ausgetrieben, dem die Flüssigkeit durch die Leitung 12 zugeführt wird. Gleichzeitig wird durch das Rohr 13 in den Abtreiber 11 ein Teilstrom des aus dem Waschturm 2 durch die Leitung 6 entweichenden Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches eingeführt, der das ausgetriebene Kohlendioxyd durch die Leitung 14 mitnimmt und vor dem Kompressor 1 dem frischen kohlendioxydhaltigen Gasgemisch zugesetzt wird. Die von Kohlendioxyd völlig befreite Waschlflüssigkeit führt man durch die Leitung 15 vor den Kompressor 3 zurück. Das Umsetzungserzeugnis wird durch die Leitung 16 abgeleitet.

Wie bereits erwähnt, kann man das Kohlendioxyd aus dem Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch auch mit ~~Hilfe des Umsetzungserzeugnisses entfernen, insbesondere dann,~~ wenn dieses neben sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen noch Kohlenwasserstoffe enthält.

Das nachstehende Beispiel 2 erläutert die Umsetzung mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch, das durch Waschen mit dem Enderzeugnis vom Kohlendioxyd befreit worden ist. Die Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 2.

1000 Teile des in Beispiel 1 angeführten Olefingemisches werden mit 50 Teilen eines Kobaltkatalysators, der aus 30 %

mit

mit 2,5 % Thoriumoxyd aktiviertem Kobalt auf Kieselgur besteht, vermischt und in einem Druckgefäß bei 120° mit Wassergas unter 200 Atmosphären behandelt. Das Wassergas, das ursprünglich 5,2 % Kohlendioxyd enthält, wird vor der Umsetzung bei 200 Atmosphären Druck mit einem aus einem früheren Ansatz stammenden Erzeugnis gewaschen und dadurch vom Kohlendioxyd nahezu vollständig (CO₂-Gehalt = 0,5 %) befreit. Das als Waschflüssigkeit benutzte Gemisch wird durch Entspannen von aufgenommenen Gasen befreit und dann aufgearbeitet.

Die Umsetzung des kohlendioxydfreien Wassergases mit dem olefinhaltigen Gemisch ist in weniger als 15 Minuten beendet, und man erhält bei der Destillation in über 90-%iger Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Olefin, sauerstoffhaltige Verbindungen, die zum größten Teil aus Aldehyden bestehen.

Beim Arbeiten mit kohlendioxydhaltigem Wassergas benötigt die Umsetzung 30 Minuten und man erhält mehr höhermolekulare Nebenerzeugnisse, die sich aus den primär entstandenen Aldehyden gebildet haben.

Mit der erhaltenen, bereits unter Druck stehenden Flüssigkeit, die nach der Umsetzung entspannt werden muss, kann man ohne besonderen Aufwand das störende Kohlendioxyd auch kontinuierlich entfernen. Diese Arbeitsweise sei an Hand der Abbildung 2 erläutert.

In dem mit einem Katalysator-beschickten Umsetzungsgefäß 21 behandelt man eine Mischung von olefinischen und paraffinischen flüssigen Kohlenwasserstoffen, die durch die Leitung 22 eingeführt wird, unter einem Druck von 250 Atmosphären bei 120°

mit!

mit einem Wassergas, das ursprünglich 4,5 % Kohlendioxyd enthält. Das Umsetzungserzeugnis wird am Kopf des Umsetzungsgefäßes durch das Rohr 23 abgezogen. Es durchläuft denn einen Kühler 24, in dem es auf etwa 30° gekühlt wird. Darauf tritt es durch das Rohr 25 in den oberen Teil des mit Füllkörpern beschickten Waschturms 26 ein. Dort wäscht es das über den Kompressor 27 und die Leitung 28 von unten in den Waschturm 26 eintretende kohlenoxydhaltige Wassergas bis auf Spuren von Kohlendioxyd aus. Die gereinigte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Mischung wird durch die Leitung 29 in das Umsetzungsgefäß 21 eingeführt.

Das mit Kohlendioxyd beladene Umsetzungserzeugnis tritt durch die Leitung 30 in ein Entspannungsgefäß 31 ein, in dem es auf 10 Atmosphären entspannt wird. Die hierbei freiwerdende Kohlenoxyd-Wasserstoff-Mischung führt man durch die Leitung 32 in die zweite Stufe des Kompressors 27 zurück. Das Umsetzungserzeugnis wird nun in einem zweiten Entspannungsgefäß 33 auf Atmosphärendruck entspannt, wobei durch die Leitung 34 das Kohlendioxyd entweicht, während das flüssige Erzeugnis durch die Leitung 35 abgezogen wird.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere von Aldehyden und Ketonen, gegebenenfalls auch von Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, dass man auf Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren technische Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gase einwirken lässt, die weitgehend von Kohlendioxyd befreit worden sind.

I. G. FARBLINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT,

Abb. 1

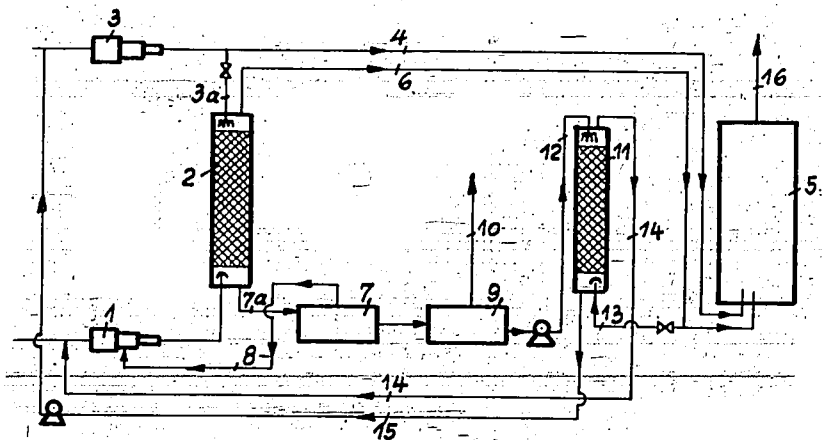


Abb. 2

