

A-Fall

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

D. 73072 14d/120

Unser Zeichen: O. Z. 13634

Ludwigshafen a. Rhein, den 29. August 1942.
Fr/Va.

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Es ist bekannt, dass man durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere Aldehyde oder Ketone oder deren Hydrierungserzeugnisse, erhalten kann. Die günstigste Temperatur für diese Umsetzung liegt im Bereich von etwa 80 bis 150°.

Es wurde nun gefunden, dass sich die Umsetzung besonders vorteilhaft gestalten lässt, wenn man die Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf die olefinischen Verbindungen bei niedrigen Temperaturen innerhalb des Bereiches von 80-150° beginnen und bei höherer Temperatur innerhalb des genannten Bereichs zu Ende gehen lässt.

Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an die olefinische Doppelbindung ist mit einer starken Wärmeentwicklung verbunden, sodass die Abführung der Wärme große Schwierigkeiten macht, wenn man die Gesamtreaktion bei höherer Temperatur innerhalb des genannten Bereichs durchführt. Beginnt man

hingegen die Umsetzung bei weniger hoher Temperatur, so lässt sich die entstehende Wärme gut abführen, ohne dass hierdurch die Umsetzungsgeschwindigkeit zu gering würde. Durch Erhöhung der Umsetzungstemperatur gegen das Ende der Umsetzung wird die Ausbeute an Anlagerungsverbindungen verbessert.

Die bei verschiedenen, allmählich ansteigenden Temperaturen stattfindende Umsetzung kann in einem oder mehreren Gefäßen durchgeführt werden. Am vorteilhaftesten lässt sich die Umsetzung im Rahmen eines kontinuierlich arbeitenden Verfahrens ausführen, wobei man besonders gleichmäßige Betriebsverhältnisse erzielen kann, die die besten Ausbeuten ergeben. Man hat dann an einer ganz bestimmten Stelle jeweils die durch die gleichmäßige Zufuhr von Flüssigkeit, Gas und gegebenenfalls Kühlmittel sich einstellende Temperatur, die man durch Abstimmung dieser Faktoren nach Wunsch beeinflussen kann. So kann man die Umsetzung bei etwa 100-135° beginnen lassen, wobei man durch Abführen der entstehenden Wärme dafür sorgt, dass die Temperatur diesen Bereich nicht übersteigt. Wenn die Umsetzung nachlässt, also wenn die Wärmeentwicklung und die Gasaufnahme zurückgehen, kann man durch Fortlassen der Kühlung dafür sorgen, dass die Reaktion bei höheren Temperaturen, z.B. zwischen etwa 135 - 145°, zu Ende geht. Die jeweils günstigsten Temperaturen in den verschiedenen Umsetzungsstufen hängen naturgemäß von dem Ausgangsstoff, dem Katalysator und den übrigen Umsetzungsbedingungen ab. Die Umsetzung lässt sich auch so unterteilen, dass man im kontinuierlichen Durchfluss, zuerst in einem Gefäß unter Kühlen

bei

bei weniger hoher Temperatur und dann in einem zweiten Gefäß, gegebenenfalls unter Erwärmen, bei höherer Temperatur arbeitet. Man kann die Temperaturen sprunghaft ansteigen lassen, besonders dann, wenn man in verschiedenen Gefäßen arbeitet, oder auch einen stetigen Anstieg wählen. Letzteres ist im allgemeinen dann zu empfehlen, wenn die Umsetzung nur in einem Gefäß ausgeführt wird.

In dem oben angegebenen Fall erstreckt sich die Umsetzungstemperatur über einen Bereich von 45° . Man kann auch in engeren Bereichen, z.B. von 80 bis 100, 90 bis 115, 100 bis 135 oder 130 bis 150° , arbeiten. Im letztgenannten Fall würde also die Temperatur bei Reaktionsbeginn 130° und bei Reaktionschluss 150° betragen.

Wenn man die Umsetzung kontinuierlich in einem Gefäß ausführt, so ist es zweckmäßig, sie in zwei voneinander getrennten Umsetzungsräumen derart vorzunehmen, dass die im ersten Teil entstehende Wärme zur Erzielung einer höheren Temperatur in dem zweiten Umsetzungsraum ausgenutzt wird. Eine für diese Zwecke brauchbare Anordnung ist in schematischer Form in der beiliegenden Zeichnung dargestellt.

Das Umsetzungsgefäß besteht aus einem Hochdruckrohr a, in das ein zweites Rohr b eingesetzt ist. Durch das Rohr c presst man eine Aufschlammung des Katalysators in dem Olefin zusammen mit einem überschüssigen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch in den von den Rohren a und b gebildeten Ringraum. Das Rohr a ist von einem Kühlmantel d umgeben, der die Reaktionswärme abführt. Das Kühlmittel verdampft hierbei zum Teil, die Dämpfe werden im Kühler e niedergeschlagen. Der Abstand zwischen dem Hochdruckrohr a und dem inneren Rohr b ist so klein, dass die mittlere Weglänge, die ein Teilchen des Umsetzungsgemischs zurücklegen

muss,

muss, um zur Kühlfläche zu gelangen, gering ist. Die Hauptumsetzung lässt sich dadurch auch bei sehr hoher Olefinkonzentration gut beherrschen. Das weitgehend umgesetzte Gemisch gelangt, nachdem es den von den Rohren a und b gebildeten Ringraum durchlaufen hat, in das Innere des Rohres b, wo die Umsetzung zu Ende geht. Durch das Rohr f wird hier im Gegenstrom Kohlenoxyd und Wasserstoff eingeblasen. Durch die bei der Nachreaktion gebildete Wärme wird die Temperatur im Innenraum zwangsläufig höher gehalten als in dem Ringraum, da die hier entstehende Wärme nicht sofort vom Kühlmedium fortgeführt wird. Andererseits wird aber die Umsetzung gegen Ende langsamer, sodass keine Gefahr besteht, dass die Temperatur zu hoch wird. Erforderlichenfalls kann man zusätzlich Wärme durch Vorwärmung des bei f eingepressten Gases einführen. Nicht umgesetztes Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch entweicht bei g. Es kann im Kreislauf zurückgeführt werden. Das Umsetzungserzeugnis verlässt durch h das Umsetzungsgefäß.

Durch die Unterteilung des Umsetzungsraumes in der vorstehend erläuterten Weise gelingt es, selbst bei starker Kühlung von aussen, das Erlöschen der Reaktion zu vermeiden, da durch die im Innenraum vor sich gehende Reaktion die im Ringraum befindliche Flüssigkeit immer wieder auf die Reaktionstemperatur gebracht wird.

Beispiel 1.

Beispiel 1.

Durch zwei hintereinandergeschaltete, senkrecht stehende Hochdruckrohre von 200 mm Durchmesser und 8 m Länge, in denen Rohre eingebaut sind, die zum Kühlen bzw. Heizen dienen, werden stündlich 500 Liter einer Suspension von 5 Teilen eines Katalysators, der auf Kieselgur niedergeschlagenes Kobalt (etwa 30 %) enthält, in 95 Teilen eines bei 215 bis 252° siedenden Paraffin-Olefin-Gemisches mit 40 % Olefin von oben eingeführt. Gleichzeitig werden 200 Ncm Wassergas bei 200 Atmosphären Druck im Gegenstrom zur Suspension geführt. Der Flüssigkeitsstand in beiden Hochdruckrohren wird etwa im oberen Fünftel der Gesamtlänge gehalten. Im ersten Rohr hält man die Temperatur auf 135°, im zweiten auf 145°. 95 % des Olefins werden in Aldehyd übergeführt.

Durch Hydrierung des Erzeugnisses erhält man ein Gemisch, aus dem sich die alkoholische Fraktion bei 275 bis 305° (760 mm) durch Destillation abtrennen lässt.

Beispiel 2.

In einem Hochdruckrohr von 200 mm Durchmesser und 8 m Länge ist ein Rohr von 160 mm Durchmesser zentrisch eingefügt, wie es in der beiliegenden Zeichnung dargestellt ist. In den Ringraum werden bei einer Temperatur von 130° stündlich 250 Liter einer Aufschlammung von 4 Teilen des in Beispiel 1 angegebenen Katalysators in 80 Teilen eines olefinischen Mittelöls vom Siedebereich 220 bis 240° und einem Olefingehalt von 30 % eingespritzt. Im Innenraum herrscht eine Temperatur von 140 bis 142°. Durch beide Räume werden insgesamt stündlich 150 Ncm eines gereinigten Wassergases geleitet.

Das in dem Mittelöl enthaltene Olefin ist in der aus dem Ofen austretenden Aufschlammung gleichbleibend zu über 95 % umgesetzt

umgesetzt worden. Die sauerstoffhaltigen Anteile bestehen in der Hauptsache aus Aldehyden, weniger als 10 % sind unerwünschte Nebenprodukte.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere Aldehyde oder Ketone oder deren Hydrierungserzeugnissen, durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei etwa 80 - 150° und unter erhöhtem Druck an olefinische Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion, zweckmäßig im kontinuierlichen Betrieb, bei weniger hoher, innerhalb des angegebenen Bereichs liegender Temperatur beginnt und sie, vorteilhaft unter Ausnutzung der entstehenden Reaktionswärme, bei höherer Temperatur innerhalb des angegebenen Bereichs zu Ende führt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abb. 2

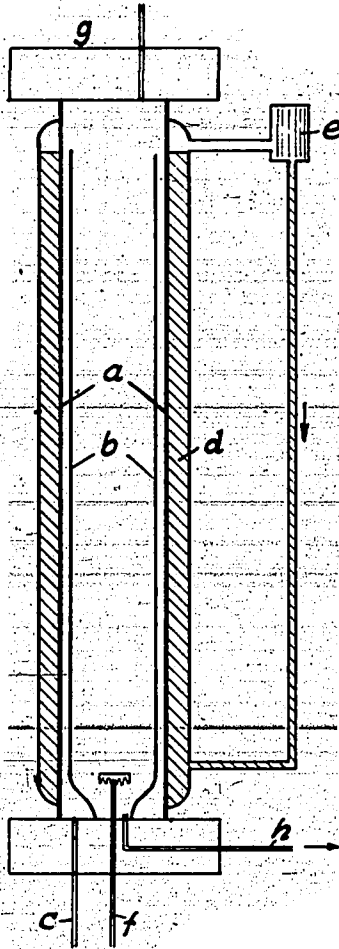


Abb. 1

