

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

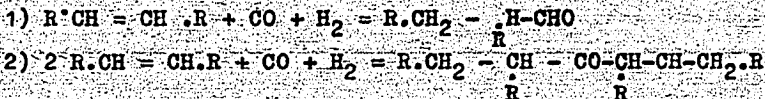
Bru/Pm

Oberhausen-Holten, den 16.9.1938

Verfahren zur Herstellung wertvoller Oxoverbindungen.

D₁
Es ist schon vorgeschlagen worden, bei der Überführung gasförmiger Olefine, wie z.B. Äthylen, in flüssige Kohlenwasserstoffe von Petroleum-Charakter dem Reaktionsgas Wassergas beizumischen, um die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen zu erhöhen.

Es wurde nun gefunden, dass Doppelbindungen enthaltende Kohlenstoffverbindungen durch Anlagerung einer Carbonylgruppe in Oxo-Verbindungen übergeführt werden können, indem die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mit Kohlenoxyd, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff, unter Druck und bei mäßig erhöhten Temperaturen wie z.B. 50 - 200° umgesetzt werden, wobei nach den unten angegebenen Gleichungen in der Hauptsache Aldehyde und Ketone erhalten werden:



worin R ein Radikal oder ein Wasserstoffatom bedeutet.

Bei Anwendung genügend hoher Drücke von etwa 50 Atm. und höher verläuft die Reaktion schon bei so niedrigen Temperaturen z.B. 50 - 100° bei welchen noch keine reduktive Aufspaltung des Kohlenoxyds eintritt, sodass ausschliesslich durch Kondensation unter Einhaltung der Carbonylgruppe Oxoverbindungen, wie Aldehyde und Ketone, erhalten werden, bzw. die hieraus durch Folgereaktionen entstehenden Nebenprodukte. Insbesondere wird kein Methan gebildet.

Bei Anwendung niedriger Drücke muss die Temperatur entsprechend höher gewählt werden, was aber zur Folge hat, dass neben der Kondensation der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mit dem Kohlenoxyd eine reduktive Spaltung des Kohlenoxyds unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Wasser bzw. Kohlensäure erfolgt, sodass also z.B. bei Anwendung mittlerer Drücke von etwa 10 Atm. und Temperaturen von etwa 180° als Reaktionsprodukte Kohlenwasserstoffe, Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen und Wasser gebildet werden.

Als ungesättigte Kohlenstoffverbindungen kommen infrage:

vor allem gasförmige oder flüssige Olefin-Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen, Propylen, Butylen, sowie Benzin-Kohlenwasserstoffe oder Spaltbenzine; ferner gemischt aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Styrol $C_6H_5 \cdot CH = CH_2$, ferner Terpenkohlenwasserstoffe, wie Limonen oder Pinen; ferner die Substitutionsprodukte dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie z.B. ungesättigte Alkohole, Ketone, Aldehyde oder Säuren, die durch Kondensation mit Kohlenoxyd in Ketoalkohole oder Oxyaldehyde bzw. Diketone oder Ketoaldehyde bzw. Dialdehyde oder Ketoaldehyde bzw. Ketosäuren oder Aldehydsäuren übergeführt werden.

Anstelle von Kohlenoxyd können auch kohlenoxydhaltige Gase, insbesondere Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gase verwendet werden. Als Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische können z.B. Wassergas oder kohlenoxydreichere Gemische oder auch wasserstoffreichere Gemische verwendet werden. Als Katalysatoren haben sich die Metalle der 8. Gruppe, insbesondere Eisen, Kobalt und Nickel bewährt, deren katalytische Wirksamkeit gegebenenfalls durch die Zugabe von Aktivatoren, wie Alkalien, Chrom, Mangan, Aluminium, Thorium oder Magnesium erhöht werden kann.

Die Katalysatoren können in fester Form angewandt und die in Reaktion zu bringenden Stoffe in Gas- bzw. Dampfform über die Katalysatoren geleitet werden. Es ist aber auch möglich, den Katalysator in den flüssigen, ungesättigten Kohlenstoffverbindungen zu suspendieren und das kohlenoxydhaltige Gasgemisch bzw. das Kohlenoxydgas unter Druck mit der Katalysatoraufschlammung zusammen zu bringen.

Die entstehenden Reaktionsprodukte sind ausserst wertvoll, da diese Oxoverbindungen als Ausgangsstoffe zu weiteren chemischen Umwandlungen dienen, sowie auch selbst unmittelbar vielfach Verwendung finden können.

Die Erfindung sei anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert:

Durch ein Reaktionsrohr, das mit einem Kobalt-Thorium-Katalysator von der Zusammensetzung 100 Teile Kobalt, 15 Teile Thorium und 200 Teile Kieselgur gefüllt ist, wird bei einer Temperatur von 80° und unter einem Druck von 100 Atm. ein Gemisch von Äthylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 : 1 bis 2 : 1 : 1 geleitet. Dabei ist für eine gute Wärmeableitung Sorge zu tragen, z.B. durch Einlegen der Reaktionsrohre in ein

Wasserbad. Man erhitzt je nach der Strömungsgeschwindigkeit je obm des durchgeleiteten Gasgemisches 200 - 700 g flüssige Produkte. Hieraus kann man durch einfaches Fraktionieren etwa 20 % eines bei 50° siedenden Anteiles abtrennen, welcher aus reinem Propylaldehyd besteht. Ausserdem werden höhere Aldehyde und Ketone, sowie geringe Mengen daraus entstandener sauerstoffhaltiger Nebenprodukte, wie Carbonsäuren usw. erhalten. Gasförmige Nebenprodukte entstehen nicht in nennenswerter Menge. Da infolgedessen im Endgas lediglich etwa anwesende Inertgase wie z.B. Stickstoff angereichert sind, so kann das Endgas erneut zur Umsetzung gebracht werden, gegebenenfalls nach Korrektur des Mischungsverhältnisses und der Konzentration der drei Reaktionsteilnehmer.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

Anspruch 1

Verfahren zur Herstellung wertvoller Oxoverbindungen durch Kondensation von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mit Kohlenoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen wie z.B. Olefin-Kohlenwasserstoffe bei erhöhten Drucken und mässig erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren mit Kohlenoxyd, kohlenoxydhaltigen Gasen oder solchen Gasgemischen umgesetzt werden, die neben Kohlenoxyd auch noch Wasserstoff enthalten.

Anspruch 2

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Drucken von 50 Atm. oder höher und Temperaturen von unter 100° durchgeführt wird.