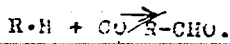


Oberh.-Holtten, den 14. Februar 1940
Rd. Abt. FV. Hoe./Hdz.-

Über die Synthese von Aldehyden und anderen
sauerstoffhaltigen Verbindungen, ausgehend
von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

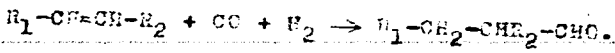
(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der
Ruhrbenzin A.-G. Oberh.-Holtten.)

1.) Es ist bereits bekannt, aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd mittels Aluminiumchlorid Aldehyde und andere sauerstoffhaltige Verbindungen herzustellen. Hierbei wird das Kohlenoxyd in eine Kohlenstoff - Wasserstoff - Bindung eingelagert, nach:

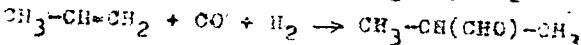
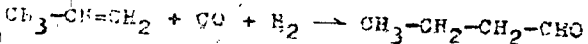


Diese Reaktion führt aber nur in bestimmten Fällen zu einer einheitlichen Aldehyd, z.S. von Benzol zu Benzaldehyd (Gattermann). In der aliphatischen Reihe dagegen entstehen vorwiegend andersartige Nebenprodukte (Hopff).

2.) Es wurde nun gefunden, dass olefinische Doppelbindungen bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Katalysatoren Kohlenoxyd und Wasserstoff anlagern. Hierbei nimmt jede Doppelbindung ein Mol Kohlenoxyd und ein Mol Wasserstoff auf, und es entsteht aus dem Olefin der nächsthöhere Aldehyd, nach:

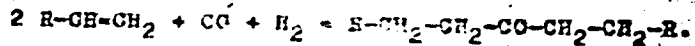


Das Kohlenoxyd lagert sich teils an das eine und teils an das andere Kohlenstoffatom der Doppelbindung an. Aus unsymmetrischen Olefinen erhält man daher die beiden Isomeren. Beispielsweise entstehen aus Propylen n-Butyraldehyd und iso-Butyraldehyd:



Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren wird von den Reaktionsbedingungen beeinflusst.

Es wurde weiter gefunden, dass Kohlenoxyd und Wasserstoff statt mit je einem auch mit zwei Molekülen Olefin zusammenzutreten können und dabei statt des Aldehyds das betreffende Keton bilden, nach:



Beispielsweise erhält man bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Äthylen ausser Propylaldehyd auch Diäthylketon. Auch hierbei ist das Mengenverhältnis dieser beiden Reaktionsprodukte abhängig von den Reaktionsbedingungen.

In der geschilderten Weise lassen sich Olefine der verschiedensten Art in die nächst höheren Aldehyde überführen, so z.B. konnten wir Aldehyde herstellen u.s. aus folgenden olefinischen Körpern:

Äthylen,

Acetylen,

Propylen,

Butylen,

höhere Primärolefine aus der Kohlenoxydhydrierung,
durch Cracken erhaltene Olefine,

durch Polymerisation entstandene Olefine,

Isoceten,

Olefinische Schmieröle,

Oleinalkohole,

Essäure,

Meinöl,

Terpeninöl,

Kautschuk,

Styrol,

Cyclohexen,

usw. usw.

Man kann also annehmen, dass es sich um eine allgemein anwendbare Reaktion handelt, welche ^{von} Olefinen zu Oxoverbindungen führt.

- 3.) Als Katalysatoren für die neue Reaktion haben sich Metalle der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) als geeignet erwiesen, insbe-

*Deutscher Metallgesellschaft
Frankfurt*

sowohl in feinverteilter bzw. aktivierter Form. Unspezifische Katalysatoren, wie z.B. Aktivkohle, sind völlig unwirksam.

In sehr geringem Umfange verläuft die Reaktion bereits bei gewöhnlichem Druck. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch mit steigendem Druck sehr rasch zu. Bei Drücken von 100 atü und mehr, z.B. bei 400 atü, erzielen wir Raumzeitausbeuten, welche sich technisch verwerten lassen.

Der Temperaturbereich, in welchem die Umsetzungen erfolgen, liegt bemerkenswert niedrig. Die tiefste Temperatur, bei welcher wir Wassergas an Äthylen anlagern konnten, lag bei etwa 40°. Wie allgemein, so ist auch in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit ausser von der Temperatur auch von der Aktivität des Katalysators abhängig. Mit hochaktiven Katalysatoren erzielen wir befriedigende Umsätze bei 30 bis 120°. Mit anderen Katalysatoren liegen die Reaktionstemperaturen etwas höher, z.B. bei 140° bis 160°.

Die Aldehydsynthese aus Olefin, Kohlenoxyd und Wasserstoff verläuft im übrigen ähnlich wie die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff am günstigsten in einem ganz bestimmten Temperaturbereich. Ist die Temperatur zu niedrig, so ist der Umsatz zu gering. Ist die Temperatur zu hoch, so treten Nebenreaktionen ein. Bei der Kohlenwasserstoff-Synthese entsteht Methan durch Kohlenoxyd-Hydrierung. Bei der Aldehydsynthese entstehen gesättigte Verbindungen durch Olefin-Hydrierung und Alkohole durch Aldehyd-Hydrierung. Im Gegensatz zur Kohlenwasserstoff-Synthese, bei welcher der günstigste Temperaturbereich sehr eng ist und beispielsweise nur etwa 5° beträgt, ist jedoch der ausnutzbare Temperaturbereich bei der Aldehyd-Synthese grösser und beträgt etwa 30 bis 50°.

Die Aldehyd-Synthese aus Olefin, Kohlenoxyd und Wasserstoff ist stark exotherm. Da die Reaktionstemperatur ausserdem innerhalb bestimmter Grenzen gehalten werden muss, so ist bei der Durchführung der Reaktion für eine gute Wärmeabfuhr Sorge zu tragen. Da die Reaktion unter hohem Druck

und bei relativ niedrigen Temperaturen ausgeführt wird, so bietet die Beherrschung der Reaktions-temperatur keine Schwierigkeiten.

Die Durchführung der Reaktion ist apparativ auf die verschiedenste Weise möglich. Äthylen und Wassergas lassen sich leicht umsetzen, indem man das Gasgemisch über den fest angeordneten Katalysator schickt, welcher sich zwecks Wärmeabfuhr in geeigneten Reaktionsräumen, z.B. in engen Röhren befindet. Olefine, welche unter den Reaktionsbedingungen flüssig sind, lassen sich vorteilhaft derart umsetzen, dass man den Katalysator in diesen Olefinen aufschlämmt und die Suspension dann mit Wassergas behandelt. Man kann aber auch die flüssigen Olefine über eine fest angeordnete Katalysatorschicht rieseln lassen, welche gleichzeitig von Kohlenoxyd und Wasserstoff durchströmt wird. Alle drei Ausführungsformen könnten wir ohne Schwierigkeit verwirklichen.

Die Aufnahme von Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgt bei richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen genau im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1. Gasförmige Nebenprodukte, wie Methan oder dergleichen, entstehen nicht. Daher kann man das zur Anlagerung verwendete Wassergas im Kreislauf führen, bis die Anreicherung der Inerten zu gross wird.

- 4.) Bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine können verschiedene Nebenreaktionen eintreten. Beispielsweise können die Reaktionsprodukte je nach den Bedingungen mehr oder weniger Metall, herrührend aus dem Katalysator, selbst enthalten, z.B. in Form von Carbonylverbindungen. Die Befreiung der Reaktionsprodukte von dem gelösten Metall gelingt leicht, wie wir gefunden haben, durch Behandeln derselben mit verdünnten Säuren, sauren Salzen, Sulfiden oder dergleichen. Unter bestimmten Bedingungen werden die Aldehyde erfahrungsgemäss durch eine derartige Behandlung nicht verändert. Wie bereits erwähnt, können als Nebenreaktionen ferner eintreten die Hydrierung der Olefine zu gesättigten Verbindungen, sowie der Aldehyde zu Alkoholen. Erfahrungsgemäss ist dies aber nur dann

der Fall, wenn die Reaktionstemperatur zu hoch liegt. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang, dass reiner Wasserstoff unter den Bedingungen der Oxo-Synthese (also z.B. bei 100°, 150 atü und mit Kobaltkatalysator) Olefin-Kohlenwasserstoffe bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zu hydrieren vermag, als diejenigen, bei welchen in Gegenwart von Kohlenoxyd die Oxo-Synthese eintritt. Man muss also annehmen, dass das Kohlenoxyd den Katalysator belegt und für die Olefin-Hydrierung unwirksam macht.

Schliesslich neigen die Aldehyde dazu, bereits während der Synthese höhermolekulare Stoffe zu bilden, wie z.B. Polymere, Aldole, Ester und dergleichen. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen lässt sich jedoch die Bildung derartiger Nebenprodukte bis auf unerhebliche Mengen vermeiden.

- 5.) Es ist bekannt, dass man Aldehyde mit grosser Leichtigkeit zu Alkoholen reduzieren kann. Auf dem Wege über die Aldehyd-Synthese ist es daher leicht möglich, aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff die nächst höheren primären Alkohole herzustellen. Wie bereits erwähnt, tritt diese Alkoholtbildung unter Umständen bereits während der Aldehyd-Synthese als Nebenreaktion ein. Zur Überführung von Olefinen in Alkohole kann man daher entweder so verfahren, dass man zunächst aus Olefin und Wassergas in erster Stufe Aldehyde herstellt und diese dann in einer zweiten Stufe mit Wasserstoff hydriert. Man kann aber auch aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff in einem Arbeitsgang Alkohole herstellen, wozu aber sehr bereits so hohe Temperaturen erforderlich sind, dass eine beträchtliche Hydrierung von Olefin zur gesättigten Verbindung unvermeidlich wird. Die besten Ausbeuten an Alkohol erhält man daher beim zweistufigen Arbeiten. Hierbei sind die Ausbeuten ausgezeichnet. Mit geeigneten Katalysatoren kann man die erste und zweite Stufe der Alkohol-Herstellung mit dem gleichen Katalysator und natürlich auch in dem gleichen Gefäss durchführen. Bei der Hydrierung der aldehydischen Reaktionsprodukte werden die früher erwähnten, gleichen Metall-Verbindungen zerstört, wobei das Metall als solches wieder ausfällt. Geht man da-

...er von irgendeinem reinen Olefin aus, so kann man, nach Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit nachfolgender Hydrierung, den Katalysator leicht vollständig abfiltrieren, und man erhält unmittelbar den reinen Alkohol, lediglich verunreinigt mit geringen Mengen höher siedender Nebenprodukte.

Die Herstellung von primären Alkoholen aus Olefinen gelingt auf diese Weise sehr einfach.

6.) Es ist bekannt, dass sich die Aldehyde sehr leicht zu Fettsäuren oxydieren lassen. Wir konnten dementsprechend aus unseiner synthetischen Aldehyden durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff auf einfache Weise Fettsäuren herstellen. Bekanntlich nehmen die Aldehyde den Sauerstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig auf. Man kann daher die Oxydation zu Fettsäuren bei sehr niedrigen Temperaturen, z. B. unterhalb von 40° und ohne Katalysatoren, mit genügender Geschwindigkeit durchführen. Diese milden Bedingungen ermöglichen es, die Aldehyd-Oxydation in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen durchzuführen, ohne dass die letzteren angegriffen werden, was die Reinherstellung der Fettsäuren erleichtert.

7.) Von besonderem Interesse ist die Anwendung der Aldehyd-Synthese auf diejenigen olefinischen Kohlenwasserstoffe, welche bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds erhalten werden. Hierbei fallen die olefinischen Kohlenwasserstoffe bekanntlich zusammen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen an. Nun gibt es, wenn man von der SO₂-Extraktion absieht, bis jetzt keine einfache Arbeitsweise, um die Olefine aus diesem Gemisch rein abzutrennen. Man ist daher genötigt, für die Herstellung von Aldehyden, Alkoholen oder Fettsäuren von dem Gemisch der olefinischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe auszugehen.

Wir haben gefunden, dass man durch folgende Arbeitsweise die Abtrennung der Reaktionsprodukte von den Paraffin-Kohlenwasserstoffen verhältnismäßig einfach bewirken kann. Bei der Synthese wird der olefinische Kohlenwasserstoff in die nächst höhere, homologe sauerstoffhaltige Verbindung über-

geführt. Dies ist mit einer so beträchtlichen Erhöhung des Siedepunktes verbunden, dass eine glatte Trennung durch Destillation möglich wird. Zu diesem Zweck wird das Ausgangs-Kohlenwasserstoffgemisch durch fraktionierte Destillation so zerlegt, dass nach der Reaktion der höchst siedende Kohlenwasserstoffanteil noch niedriger siedet, als die niedrigst siedenden Reaktionsprodukte. Am besten zerlegt man die Ausgangskohlenwasserstoffe einfach so, dass jede Fraktion nur eine Molekülgröße enthält. Dann sind die Siedepunkte zwischen den Paraffin-Kohlenwasserstoffen und beispielsweise den Alkoholen und den Fettsäuren so hoch (40° bis 60°), dass neutralisierbare Reaktionsprodukte mit Leichtigkeit schon mit mäßiger Fraktionierung erreicht werden.

8.) Durch die neue Synthese sind nicht nur allgemein Aldehyde, sondern auch zahlreiche aus diesen herstellbare Verbindungen der verschiedensten Art verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Wir haben einige derselben bereits hergestellt. U.a. konnten wir, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserstoff - wobei zunächst das Kohlenoxyd katalytisch zu Glutinen hydriert wurde, welche anschliessend in Aldehyde und dann in Alkohole übergeführt wurden - eine lückenlose Reihe aliphatischer primärer Alkohole von C₃ bis C₂₀ herstellen.

gez. Roelen.

Besprechung mit Ruhrchemie in Holten am 15. Februar 1940.

Anwesend: Prof. MARTIN }
 Dr. ROELEN } Ruhrchemie
 Dir. Dr. AMBROS }
 Dir. Dr. REPPE } I.G. Lu.
 Dr. HEROLD } Leuna.

Einleitend entwickelte sich eine Diskussion über die verschiedenen Wege der Olefinherstellung, der Vorstufe für die Oxo-Reaktion, wie die Ruhrchemie ihr neues Verfahren der Überführung der Olefine mit Wassergas in Aldehyde bezeichnet.

I. Die Herstellung der Olefine.

- 1.) Nach dem alten FISCHER-Niederdruckverfahren enthält die Benzinfraktion (C₂ bis C₉) Siedepunkt bis 155° 30% Olefine, die Dieselölfraktion (C₁₀ bis C₁₉) Siedepunkt 155-320° 15-20% Olefine.
- 2.) Bei der neuen Mitteldrucksynthese (20 atü) enthält die Benzinfraktion 20 - 25% Olefine,
die Dieselölfraktion 7 - 8% "
die Paraffinfraktion ca. 1% "
- 3.) Arbeitet man mit Mitteldruck (20 atü) unter Verwendung von Eisenkatalysatoren, so sind
in der Benzinfraktion 60 - 90% Olefine,
in der Dieselölfraktion 80 - 87% "
alles bestimmt durch schwefelsäurelösliche Anteile mit P₂O₅-H₂SO₄. Diese Methode erfasst natürlich auch die Diolefine und ferner auch die vorhandenen Alkohole.

Die OH-Zahl ist stark wechselnd, bei den niederen Fraktionen ist die OH-Zahl hoch, in der Dieselölfraktion dagegen geringer.

Es liegt im Sinne einer Zusammenarbeit zur schnellen Entwicklung des neuen Verfahrens, wenn die Analysemethoden zwischen Ruhrchemie und I.G. ausgetauscht werden.

4.) Die Gewinnung von Olefinen durch Paraffin cracking.

Handwritten notes:
Kochpunkt
fl. KW =
Anzahl
Mol
C₂

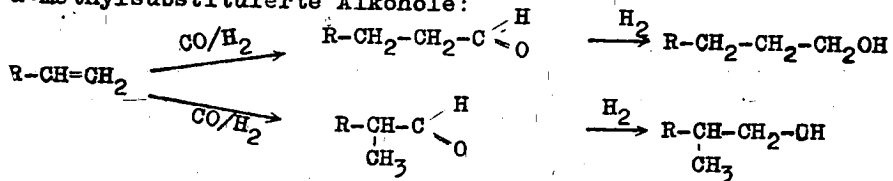
Ruhrchemie führt diese Cracking rein thermisch unter milden Bedingungen mit 85% Olefinausbeute bei nur 5% Verlust bereits grosstechnisch durch. Diese Ergebnisse stehen annähernd in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die Oppau bei der Entwicklung seines Paraffin crackingverfahrens machte.

Bei Temperaturen von etwa 250° erhält man langkettige Olefine mit endständiger Doppelbindung. Bei höheren Temperaturen findet Wanderung der Doppelbindung vom Ende der Kette nach der Mitte zu statt.

II. Das O x o v e r f a h r e n .

ROELEN erläutert eingehend das Oxoverfahren. Als Katalysator wird bisher der übliche FISCHER-Kontakt (Co auf Kieselgur + MgO-Zusatz) verwendet. Ausbeute an Aldehyden bis 90% d. Th. Temperatur 105 - 115°. Der Co-Katalysator wird mit hydrierter Octanfraktion angerührt und gemahlen, dann mit den entsprechenden Olefinen verdünnt und im Hochdruckautoklaven mit Rührwerk eingebracht, bei 100 bis 200 atü mit CO/H₂ behandelt. Reaktionsdauer wenige Stunden, CO/H₂ wird dann abgelassen und der Inhalt bei 180° mit reinem H₂ mit dem gleichen Kontakt hydriert, wobei direkt die Alkohole entstehen. Der Katalysator wird abfiltriert und neu benutzt. Zur Zeit sind Versuche im Gange, den Co-Katalysator durch einen Eisenkatalysator zu ersetzen.

Bei der Reaktion entstehen sowohl geradkettige als auch α-methylsubstituierte Alkohole:



Bei allen Aldehyden bzw. Alkoholen, auch bei den höheren, tritt diese Verzweigung ein, sodass also immer Gemische dieser Alkohole erhalten werden. Ferner kann vom Olefin her

eine weitere Verzweigung in der C-Kette vorhanden sein.

ROELEN hat die verschiedensten Olefine seiner Reaktion unterworfen. Interessant ist, dass er bei kurzkettigen Olefinen auch Ketone erhält, indem z w e i Moleküle Olefine mit e i n e m Mol CO reagieren, z.B. aus Äthylen Diäthylketon. ROELEN hat neben der ganzen Reihe der Alkohole von C₃ bis C₁₉, die er auf Basis von Olefinen, gewonnen durch Paraffin-krackung, hergestellt hat, alle möglichen Doppelbindungen enthaltende Produkte der Oxoreaktion unterworfen. Er hat z.B. die Aldehyde, Alkohole und Säuren aus folgenden Substanzen hergestellt: Ölsäure, Schweröl, Spaltdieselöl, Terpentinöl (Pinen), Cyklohexen; auch zu den Benzinaldehyden hat er über die Bisulfit-Verbindungen gelangen können. Er hat auch nach CANNIZZARO aus den höheren Aldehyden, z.B. aus Nonanaldehyd und C₁₈-Aldehyd, die entsprechenden Ester, schöne kristallisierte feste Körper, hergestellt. Die Carbonsäuren erhält Dr. ROELEN durch Oxydation der Aldehyde mit Luft bei 40°.

Bei der Diskussion über die Ausweitung dieser Reaktion erwähnt Dr. REPEE seine Arbeiten der Umsetzung von ungesättigten Verbindungen mit CO unter Anwendung bestimmter Kontakte, wonach man z.B. aus Acetylen + CO → Acrylsäure und aus den Olefinen die entsprechenden Karbonsäuren bekommt.

Die technische Ausführung der Oxoreaktion stellt man sich wie folgt vor: Olefin mit darin suspendiertem Katalysator wird in mehreren hintereinandergeschalteten Türmen mit CO/H₂ behandelt, das Ganze dann durch einen weiteren Turm, der mit H₂ allein betrieben wird, geschickt, schliesslich der Kontakt abfiltriert und von neuem verwandt.

Dr. ROELEN hat uns ein Exposé über seine Arbeitsweise übergeben (Anlage 2).

Prof. MARTIN diskutierte die praktischen Verhältnisse für den Fall einer ersten technischen Grossanlage.

Es ging davon aus, dass man nach den Angaben von I.G. und HENKEL ca. 40 000 to Fettalkohole für den Sektor der synthetischen Waschmittel (Persil, Gardinol, Cyclanon) brauchen

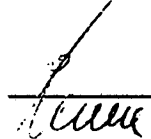
würde. Er rechnet dann mit der Notwendigkeit
120 000 to Rohprodukt
nach seiner Olefinsynthese (gem.No. 3, S.1) erzeugen zu müssen
und gab dafür ein Schema (siehe Anlage 3). Daraus sieht man,
dass zur Primärreaktion der Umwandlung des Wassergases eine
zweite Reaktion der Krackung des Primärparaffins hinzukommen
muss, um im Endeffekt 40% für die Fettsynthese brauchbare Al-
kohole, bezogen auf den Wassergaseinsatz, zu erhalten.

Der Rest in der Gesamtbilanz von ca. 20% sind Gasverluste,
wie CO_2 von der Primärsynthese, oder CH_4 vom Krackprozess
u.a.

Die höheren Paraffine können als schwere Treibstoffe (Diesel-
öle) untergebracht werden.

Die niederen Olefine müssten zu Lösungsmitteln, wie Propanol,
Butanol und höhere Alkohole, resp. Estern und Weichmachern
verarbeitet werden.

Im Anschluss an die Besprechung wurden die Anlagen der Ruhr-
chemie für die Olefinstufe und die Oxoreaktion besichtigt.



Anlage 3

100 Teile Reaktionsprodukt C_3-C_{19}
(nach Olefinsynthese Ruhrchemie)

setzen sich folgendermaßen zusammen:

$C_3 - C_{10}$		$C_{15} - C_{19}$	
Olefinanteil	70 %		50 %
Paraffinanteil	30 %		50 %
<hr/>		<hr/>	
mengenmäßig	20 %		80 %