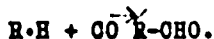


0 20 A 128

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

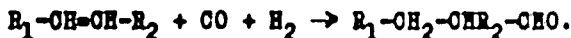
(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der
Ruhrbenzin A.-G. Oberh.-Holten.)

- 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:

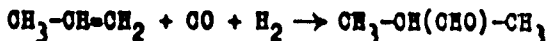
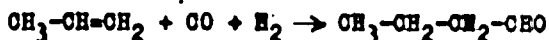


Diese Reaktion führt aber nur in bestimmten Fällen zu einem einheitlichen Aldehyd, z.B. von Benzol zu Benzaldehyd (Gattermann). In der aliphatischen Reihe dagegen entstehen vorwiegend andersartige Nebenprodukte (Hopff).

- 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.

637
G.

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 Dimethylketon. Auch hierbei ist das Mengenverhältnis dieser beiden Reaktionsprodukte abhängig von den Reaktionsbedingungen.

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

- Äthylen,
- Acetylen,
- Propylen,
- Butylen,
- höhere Primärolefine aus der Kohlenoxydhydrierung,
- durch Cracken erhaltene Olefine,
- durch Polymerisation entstandene Olefine,
- Isocoten,
- olefinische Schmieröle,
- Oleinalkohole,
- Ölsäure,
- Leinöl,
- Terpentinöl,
- 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 Eisen-Gruppe (Fe, Co, Ni) als geeignet erwiesen, insbe-

100428

sondere 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, erhielten wir kaum Zeitausbeuten, 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 80 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-Hydrirung. Bei der Aldehydsynthese entstehen gesättigte Verbindungen durch Olefin-Hydrirung und Alkohole durch Aldehyd-Hydrirung. 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 Reaktionstemperatur 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 schiebt, welcher sich zwecks Wärmeabfuhr in geeigneten Reaktionsräumen, z.B. in engen Rohren befindet. Olefine, welche unter den Reaktionsbedingungen flüssig sind, lassen sich vorteilhaft derart umsetzen, dass man den Katalysator in diesem 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 konnten 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, gelöst enthalten, z.B. in Form von Karboxylverbindungen. 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

1000000
670

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 Alkoholbildung 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 dann aber 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, gelüsten Metallverbindungen zerstört, wobei das Metall als solches wieder ausfällt. Geht man da-

11131

her 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 vermengt 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 unseren 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 Olefin-Kohlenwasserstoffe bekanntlich ausnahmslos im Gemisch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen an. Nun gibt es, wenn man von der SO_2 -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 Olefin-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 Siedelücken zwischen den Paraffin-Kohlenwasserstoffen und beispielsweise den Alkoholen und den Fettsäuren so hoch (40° bis 60°), dass neutralölfreie 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 Olefinen hydriert wurde, welche anschliessend in Aldehyde und dann in Alkohole übergeführt wurden - eine lückenlose Reihe aliphatischer primärer Alkohole von C_3 bis C_{20} herstellen.

gez. Roelen.