

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WiGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM

2. APRIL 1951

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTCHRIFT

Nr. 803 352

KLASSE 120 GRUPPE 7 03

p 3116 IV d / 120 D

---

Dipl.-Ing. Dr. Walter Büche, Ludwigshafen/Rhein, Dr. Hans Eilbracht,  
Mannheim und Dr. Curt Schuster, Ludwigshafen/Rhein  
sind als Erfinder genannt worden

---

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
(I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. »In Auflösung«),  
Ludwigshafen/Rhein

## Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Oktober 1948 an  
Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Februar 1951

Es ist bekannt, daß man durch Behandeln von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere von Kobalt, sauerstoffhaltige Verbindungen, vor allem Aldehyde und Ketone erhält. Das Verfahren läßt sich sehr vorteilhaft in der flüssigen Phase kontinuierlich unter Verwendung eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches als Kreisgas durchführen.

5  
10  
15  
Es wurde nun gefunden, daß man, insbesondere bei der Verwendung niedrigmolekularer Olefine, wie z. B. des Äthylens, Propylens und n- und iso-Butylens, höhere Umsätze erzielt, wenn man dafür sorgt, daß das als Kreisgas verwendete Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch vor dem Eintritt in das

Umsetzungsgefäß bereits so viel des umzusetzenden Olefins gasförmig enthält, wie etwa dem Sättigungsdruck des Olefins bei den Umsetzungsbedingungen entspricht. Dies läßt sich auf verschiedene Weise erreichen.

Man kann beispielsweise das dem Umsetzungsraum verlassende Kreisgas in einen Abscheider führen, der auf einer über dem Kondensationspunkt des Olefins liegenden Temperatur gehalten wird. Es werden so die bei der Reaktion gebildeten sauerstoffhaltigen Verbindungen abgetrennt, während die Olefine im Kreisgas bleiben. Das in das Reaktionsgefäß wieder eintretende Kreisgas enthält dann bereits so viel Olefin, wie etwa dem Sättigungsdruck entspricht, so daß aus der im Reaktionsgefäß ent-

20

25

30

haltenen Reaktionsflüssigkeit kein Olefin mehr an das Kreisgas abzugeben und dadurch der Reaktion entzogen wird.

Man kann auch so verfahren, daß man das Kreisgas durch mehrere voneinander getrennte Abscheider führt, durch Abstimmen der Kühltemperaturen zuerst die sauerstoffhaltigen Produkte und dann die nicht umgesetzten Olefine abscheidet. Dem Kreisgas wird erst vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß wieder die erforderliche Menge Olefin zugesetzt. Diese Arbeitsweise empfiehlt sich vor allem dann, wenn das Umpumpen des an Olefin gesättigten Kreisgases Schwierigkeiten macht oder wenn es noch vor der Wiederverwendung weiteren Behandlungen unterzogen werden soll.

Die vorliegende Erfindung läßt sich besonders vorteilhaft beim Arbeiten mit gelösten Katalysatoren anwenden, ohne daß sie indessen auf diese Ausführungsform der Umsetzung von Olefinen zu Kohlenoxyd und Wasserstoff beschränkt wäre.

#### Beispiel

Durch ein Hochdruckrohr von 500 l Inhalt, das mit Bimssteinstücken von 10 bis 12 mm  $\phi$  gefüllt ist, läßt man ein Olefin-Paraffin-Gemisch ( $D = 0,752$ ,  $Kp. = 100$  bis  $150^\circ$ , Olefingehalt 67%) rieseln, während ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 bei 200 at im Kreislauf durch das Rohr geführt wird. Das Olefin-Paraffin-Gemisch enthält 0,75 g Kobalt im Liter gelöst in Form von naphthensaurem Kobalt. Die Temperatur im Rohr beträgt 140 bis  $160^\circ$ , der Zulauf 200 l Olefin-Paraffin-Gemisch in der Stunde. Die Kreisgasmenge wird so bemessen, daß unter Ergänzung der für die Reaktion verbrauchten Menge von 1 Mol CO + 1 Mol H auf 1 Mol Doppelbindung durch zugeführtes Frischgas die oben genannte Umsetzungstemperatur aufrechterhalten wird. Sie beträgt etwa 20 m<sup>3</sup>/Stunde bei 200 at.

Das das Rohr verlassende Reaktionsgemisch wird zunächst durch einen Abscheider geführt, der durch einen Dampfmantel auf einer etwa  $20^\circ$  unter der Reaktionstemperatur liegenden Temperatur gehalten wird. In ihm scheiden sich die durch Anlage von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefin entstandenen Produkte ab, während nicht umgesetztes Olefin-Paraffin mit dem Strom des Kreisgases weitergeführt wird. In einem zweiten, mit entsprechenden Kühlvorrichtungen versehenen Abscheider werden diese Olefin-Paraffin-Anteile dem Kreisgas entzogen. Dieses passiert dann die Kreislaufpumpen und danach einen Sättiger, der bei einer Temperatur, die bei der Temperatur im Oberteil des Reaktionsrohres liegt, gehalten wird. Dieser Sättiger wird mit dem umzusetzenden Olefin-Paraffin-Gemisch beschickt, so daß das in das Rohr eintretende Kreisgas an Olefin-Paraffin gesättigt ist.

Es werden so 95 % des in flüssiger Form zugeführten Olefin-Paraffin-Gemisches (davon etwa 80 % zu Aldehyden der Formel  $C_n + 1$ , wenn  $C_n$  das Ausgangsolefin kennzeichnet), der Rest zu höhersiedenden Kondensationsprodukten umgesetzt.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere von Aldehyden und Ketonen durch katalytische Behandlung von Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Durchführung der Umsetzung in der flüssigen Phase das in Form eines Kreislaufgases verwendete Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch vor dem Eintritt in das Umsetzungsgefäß bereits so viel des umzusetzenden Olefins gasförmig enthält, wie etwa dem Sättigungsdruck des Olefins bei den Umsetzungsbedingungen entspricht.