

148001680

4

Pat. Nr. 689/44

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Erfinder: Dr. Harold,
Dr. Wenzel,
Dr. Zeeussener,

Unser Zeichen : O.Z.14 118

Ludwigshafen a.Rh., 31. März 1943 J/Z1.

3042-144

30/4/43

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Es ist bekannt, daß man durch Anlagern von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Doppelbindungen enthaltende Kohlenstoffverbindungen in Gegenwart carbonylbildender Metalle, insbesondere Kobalt, als Katalysatoren sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Aldehyde, Ketone und dergl. herstellen kann (sog. Oxoreaktion). Man hat hierfür schon Olefine verschiedener Herkunft vorgeschlagen, meist solche, die durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen erhalten wurden, ferner auch schon ein synthetisches Leichtbenzin. Verwendet man Spaltolefine oder solche Olefine, die durch Kohlenoxydhydrierung unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck über Kobaltkatalysatoren entstanden sind, so entstehen die Oxoprodukte - nach einer Hydrierung mit Wasserstoff die Alkohole - in einer Ausbeute, die, berechnet auf die vorhandenen umsetzungsfähigen Olefine, meist 80-90 % beträgt, wenn man die als Nebenprodukte entstehenden höhermolekularen Anteile einrechnet.

Es wurde nun gefunden, daß man Reduktionsprodukte von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, die mit Hilfe von Katalysatoren der Eisengruppe, vorwiegend Eisen, bei Temperaturen unter 250° und vorzugsweise bei mittleren Drucken gewonnen wurden, (z.B. nach dem in den Patenten..... und..... (Anmeldungen I. 70 503 vom 25. Sept. 1941 und I. 73 384 vom 16. Oktober 1942) beschriebenen Verfahren und mehr

oder weniger grosse Mengen von Verbindungen, die nicht Olefine und andere Kohlenwasserstoffe sind, enthalten, zusammen mit diesen gleichzeitig entstehenden Verbindungen verwenden kann und dabei nach der Anlagerung und der Reduktion mehr neugebildete Alkohole erhält, als der verbrauchten Menge der olefinischen Doppelbindungen enthaltenen Kohlenstoffverbindungen und den oben genannten Ausbeuten entspricht. Dies ist auch dann der Fall, wenn man den bereits in dem Ausgangsstoff vorhandenen Gehalt an Alkoholen in Rechnung stellt. Man hätte annehmen sollen, daß zunächst entstehende Aldehyde mit den Alkoholen Acetale bilden würden, die die Ausbeuten vermindern, gegebenenfalls auch unerwünschte Nebenreaktionen veranlassen. Dies ist jedoch überraschenderweise nicht der Fall. Zum Ziel der Erhaltung bestmöglicher Ausbeuten wird das Rohprodukt ohne Entfernung der vorhandenen Nebenbestandteile, wie Ester, Aldehyde und Ketone, Säuren und dergl. als Ausgangsstoff verwendet. Offenbar werden diese Nebenbestandteile durch die Oxoreaktion und die anschliessende Hydrierung ebenfalls zum Teil oder ganz in Alkohole übergeführt. Ein sehr wichtiger Vorteil ist ausserdem dadurch gegeben, daß man Ausgangsstoffe mit Hilfe von Eisenkatalysatoren gewinnt, die billiger und leichter zugänglich sind als die Kobaltkatalysatoren.

Ein weiterer Vorteil der Arbeitsweise ergibt sich mitunter aus der Zusammensetzung der so entstandenen Alkohole. Die über Eisenkatalysatoren bei Mitteldruck durch Kohlenoxydreduktion entstandenen Alkohole sind nämlich überwiegend geradkettig, die aus den Olefinen durch Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung und nachträgliche Hydrierung entstandenen dagegen zu einem grossen Teil verzweigt. Die Mischung der ursprünglich in dem Ausgangsstoff vorhandenen und der durch die Oxoreaktion entstandenen Alkohole verhält sich in manchen Fällen besonders günstig, z.B. wenn Ester für Schmieröle

hergestellt werden sollen, die ausser einem tiefen Stockpunkt eine genügende Polhöhe aufweisen sollen.

Der Alkoholgehalt der Ausgangsstoffe kann innerhalb weiter Grenzen liegen. In manchen Fällen beträgt er 10 - 20 %. Er kann jedoch durch Anwendung tiefer Temperaturen bei der Kohlenoxydreduktion auf 30, 50 und sogar 70 % und mehr gebracht werden. Der Olefingehalt der Ausgangsstoffe kann in etwa ebenso breitem Maße schwanken. Der Synthesedruck für die Herstellung der Ausgangsstoffe kann gleichfalls sehr verschieden sein, z.B. 8, 20, 40 at und mehr betragen.

Besonders geeignet für die Umsetzung nach der Erfindung ist ein Ausgangsstoff, der unter Gasumwälzung und Abscheidung der bei der Synthese gebildeten höhermolekularen Verbindungen aus dem Gaskreislauf gemäß Patent.....(Anmeldung.....vom gleichen Tage = unser Zeichen O.Z.14 117) hergestellt wurde.

Für die Oxoreaktion und die Hydrierung sind praktisch alle olefinhaltigen Fraktionen der genannten Syntheserzeugnisse verwendbar. Es können schmale Ausschnitte oder auch das gesamte Erzeugnis angewandt werden. Der Ausgangsstoff kann vor Einführung in die Oxoreaktion zur Entfernung anorganischer Bestandteile, z.B. Katalysatorteilchen, einer besonderen Behandlung unterworfen werden. Dagegen brauchen organische Bestandteile im wesentlichen nicht entfernt zu werden.

Beispiel.

Als Ausgangsstoff für die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine dient eine von 160-180° siedende Fraktion eines Erzeugnisses, das durch Leiten von feingereinigtem Wassergas über einen sogenannten Eisenschmelzkatalysator (hergestellt durch Schmelzen von Eisen mit aktivierenden Zusätzen im Sauerstoffstrom und Reduzieren des dabei gebildeten Eisenoxyduloxys) bei 194°

und 25 at erhalten wurde. Die genannte Fraktion enthält 54 % Alkohole, 26 % Olefine, 2,2 % Ester und 7,3 % Aldehyde, Ketone und Säuren. Sie wird mit 3 % eines Kobaltkatalysators versetzt, der als Träger Kieselgur und als Aktivator geringe Mengen Thorium- und Magnesium-Oxyd enthält. Dann wird ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch mit 250 at aufgespresst und die Anlagerung bei 135° durchgeführt. Das Produkt wird dann noch mit Wasserstoff bei 250 at Druck und 180° hydriert. Das hierbei erhaltene Erzeugnis wird von Katalysatoren sorgfältig abgetrennt und nach Zusatz von Borsäure verestert. Das nicht veresterte Neutralöl wird abgetrieben. Nur 12 %, bezogen auf den ursprünglich vorhandenen Ausgangsstoff zeigen sich als nicht veresterbar. Alle übrigen Bestandteile sind, soweit sie nicht schon vorher Alkohole waren, durch die Anlagerung und Hydrierung in veresterbare Alkohole übergegangen. Der Alkoholanteil besteht also nicht nur aus den ursprünglich vorhandenen und den durch Umsetzung der olefinischen Verbindungen neu entstandenen Alkoholen. Es haben sich auch aus den Nebenbestandteilen des Ausgangsstoffes veresterbare Alkohole gebildet. Die anschließende Verseifung der Borsäureester und Aufarbeitung der Alkohole bestätigt diesen Befund.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen durch Anlagern von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck und in Gegenwart carbonylbildender Metalle als Katalysatoren an olefinische Doppelbindungen enthaltende Kohlenstoffverbindungen und gegebenenfalls Reduktion der entstandenen Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsstoffe sauerstoffhaltige organische Verbindungen neben Olefinen enthaltende Erzeugnisse verwendet, die durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei Temperaturen unter 250° mit Hilfe von Katalysatoren der Eisengruppe, vorzugsweise Eisen, und erhöhten Drucken, insbesondere bei mittleren Drucken, erhalten wurden.