

d-Pall

Merseburg

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

772/25 V 1/25
eingereicht am 10. AUG. 1942

Unser Zeichen: O.Z. 13596.

Ludwigshafen a/Rh., 8. August 1942 Fr/Sp.

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Es ist bekannt, sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere Aldehyde oder Ketone oder deren Hydrierungserzeugnisse durch Behandeln von olefinischen Verbindungen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, und gegebenenfalls eine sich daran anschließende Hydrierung herzustellen. Wenn man hierbei zu einer Suspension des Katalysators im flüssigen Ausgangsstoff in einem Hochdruckgefäß unter Rühren eine bestimmte Menge eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischs aufpresst und die erhaltenen sauerstoffhaltigen Erzeugnisse hydriert, so erhält man neben den zu erwartenden Alkoholen auch eine mehr oder weniger grosse Menge höhermolekularer, weniger wertvoller Erzeugnisse.

Es wurde nun gefunden, dass sich die Umsetzung wesentlich vorteilhafter und mit besseren Ausbeuten an den erwünschten sauerstoffhaltigen Erzeugnissen ausführen lässt, wenn man fortlaufend die flüssigen oder verflüssigten Ausgangsstoffe mit Wasserstoff und Kohlenoxyd im Gleichstrom oder im Gegenstrom derart durch Hochdruck-

gefässe leitet, dass der eintretende Ausgangsstoff sich nicht mit dem das Umsetzungsgefäss verlassenden Erzeugnis vermischt.

Am einfachsten lässt sich dies bewerkstelligen, indem man eine Suspension oder Lösung des Katalysators im Ausgangsstoff, beispielsweise einem flüssigen Olefin oder Paraffin-Olefin-Gemisch, von unten nach oben oder von oben nach unten durch ein leeres senkrecht stehendes, enges Hochdruckrohr leitet und gleichzeitig ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch durch das Rohr führt. Man kann auch durch liegende enge Rohre oder Rohrbündel die Suspension zusammen mit dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch im Gleichstrom schicken. Wenn man weite Umsetzungsgefässe verwendet, lässt sich durch den Einbau von Blenden oder Böden, die bei Benutzung suspendierter Katalysatoren zweckmässig geneigt sind, das Vermischen der Ausgangsstoffe mit dem Enderzeugnis verhindern.

Die Umsetzung kann in einer oder mehreren derartigen Vorrichtungen ausgeführt werden, wobei im letztgenannten Fall die Strömungsrichtung der Flüssigkeit und der Gase in den verschiedenen Gefässen gleich oder verschieden sein kann.

Bei der Ausführung der Umsetzung in einer der vorstehend beschriebenen Anordnungen bietet es keine Schwierigkeiten, die Temperatur durch Heizen oder Kühlen innerhalb des für die Anlage jeweils günstigsten Temperaturbereichs, der im allgemeinen zwischen 80 und 150° liegt, zu halten. Die fortlaufende Zufuhr von flüssigem Ausgangsstoff und Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch, das zweckmässig in starkem Überschuss als Kreislaufgas angewandt wird, verteilt die Umsetzung auf eine längere Strecke und bewirkt so ebenfalls einen stetigeren Verlauf. Das im Überschuss angewandte Gas kann zur Wärmeabfuhr verwendet werden, sodass die von

aussen wirkenden Kühleinrichtungen entlastet werden. Auch ist es möglich, einen Teil der entstehenden Wärme dadurch zu beseitigen, dass man den Ausgangsstoff kalt in das Umsetzungsgefäss einführt. Besser ist es jedoch, das Umsetzungsgemisch während des ganzen Weges durch den Umsetzungsraum ungefähr auf der Reaktionstemperatur zu halten. Bei Beginn der Umsetzung kann daher durch zusätzliche Heizung die Reaktion zum Anspringen gebracht werden, z.B. durch Vorheizen der Ausgangsstoffe, durch eingebaute Heizelemente oder auch durch einen um den Ofen gelegten Heizmantel. Aber auch bei starker Belastung der Gefässe, besonders wenn die Umsetzungsflüssigkeit und das Gas im Gleichstrom von unten eingeführt werden, kann es notwendig werden, während des Betriebes noch zusätzlich im unteren Teil des Gefässes zu heizen, damit man schon dort möglichst nahe an die Reaktionstemperatur herankommt und auch diesen Teil des Gefässes für die Reaktion ausnutzt. Man kann auch zusätzlich oder auch ausschliesslich den flüssigen Ausgangsstoff und/oder vor allem das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch vorheizen. Auch wenn die Reaktion zum grossen Teil beendet ist und der Umsatz der restlichen Ausgangsstoffe nur noch wenig Wärme bringt, kann man durch eine zusätzliche Heizung gegen Ende der Reaktion das Ergebnis verbessern. Dies ist besonders beim Arbeiten in verschiedenen Hochdruckräumen zu empfehlen, wo durch die Zufuhr von Wärme die Wärmeverluste durch Strahlung auszugleichen sind. Man kann so weitgehende Temperatursenkungen vermeiden, die sonst verhindern, dass die Reaktion zu Ende läuft.

Arbeitet man mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch als Kreislaufgas, so ist es zweckmässig, die das Umsetzungsgefäss verlassenden flüssigen Erzeugnisse nicht zusammen mit dem Kreislaufgas zu entspannen, sondern dieses ohne Entspannung nach Ersatz der

verbrauchten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Mengen im Kreislauf zu führen. Auf diese Weise wirkt man der bei der Verwendung technischer Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische bestehenden Gefahr der Anreicherung von Inertgasen entgegen. Diese Gase, z.B. Stickstoff oder Methan, bleiben, wenn man nicht entspannt, in den flüssigen Umsetzungserzeugnissen gelöst und werden so durch das Abziehen der Flüssigkeit von dem Kreislaufgas getrennt. Durch Abkühlen des den Hochdruckraum verlassenden flüssigen Umsetzungserzeugnisses unter Aufrechterhaltung des bei der Umsetzung angewandten Drucks kann man die Anreicherung der inerten Gase in der Flüssigkeit noch verstärken.

Das ohne Entspannen von dem Kreislaufgas abgetrennte Umsetzungserzeugnis kann nun seinerseits entspannt und so von den darin enthaltenen Gasen befreit werden. Dies kann auch in mehreren Stufen geschehen, wodurch man eine gewisse Fraktionierung der gelösten Gase erreicht. Arbeitet man beispielsweise in drei Stufen, so erhält man bei der ersten Stufe ein stickstoffreiches Gas, bei der zweiten ein Gas, das Wasserstoff und Kohlenoxyd in etwa gleichem Verhältnis enthält und wieder dem Kreislaufgas der Umsetzung zugeführt werden kann, und schliesslich bei der dritten Stufe ein kohlendioxidreiches Gas.

Die bei der Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Erzeugnisse bestehen in der Hauptsache aus Aldehyden und gegebenenfalls auch Ketonen, allenfalls neben kleinen Mengen Alkoholen. Es empfiehlt sich, diese Erzeugnisse, die neben den Reaktionsprodukten auch noch unveränderten Ausgangsstoff und Verdünnungsmittel, z.B. Paraffinkohlenwasserstoffe, enthalten können, unmittelbar katalytisch zu hydrieren, zweckmässig unter erhöhtem Druck, z.B. 100-300 Atmosphären, und bei erhöhter Temperatur, im allgemeinen bei 100 - 200°. Als Katalysatoren kann

man hierbei die gleichen verwenden wie bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, doch eignen sich auch andere metallische sowie oxydische und sulfidische Katalysatoren. Die Hydrierung kann in der gleichen Weise kontinuierlich bewirkt werden wie die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, wobei auch hier zweckmässig mit Wasserstoff als Kreislaufgas gearbeitet wird. Um eine Anreicherung der Inertgase in dem Hydrierungsgaskreislauf zu vermeiden, entspannt man das Umsetzungserzeugnis der ersten Stufe zweckmässig vor der Hydrierung oder hydriert ohne Entspannung, trennt das Hydrierungserzeugnis ohne Entspannung vom Hydrierungskreislaufgas ab und entspannt es erst dann, gegebenenfalls in mehreren Stufen.

Gegenüber dem Arbeiten in diskontinuierlichem Betrieb besteht ein wesentlicher Vorteil des vorliegenden Verfahrens darin, dass die Temperaturen während der Durchführung der gesamten Reaktion bei gleichem Durchsatz an einer und derselben Stelle nur gering schwanken. Man erreicht hierdurch eine wesentlich höhere Sicherheit in der Arbeitsweise, da Temperaturschwankungen in Hochdruckgefässen zu Undichtigkeiten, Spannungszuständen und dgl. Veranlassung geben können. Ebenso ist es von grossem Vorteil, dass der Druck in den Gefässen immer konstant bleibt, während man bei der periodischen Arbeitsweise im allgem^einen Druckveränderungen vornehmen muss, um das Füllen, Entleeren und dgl. zu bewirken.

Beispiel 1:

Durch ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von 8 m Länge und 200 mm Innendurchmesser, das mit einem Heiz- bzw. Kühlmantel umgeben ist, leitet man stündlich von unten nach oben 200 kg einer Aufschlämmung von 5 Teilen eines Kobaltkatalysators (33% Kobalt, 2% Thoriumoxyd, 2% Magnesiumoxyd und 63% Kieselgur) in 95 Teilen eines Mittelöls vom Siedebereich 260-290° und der Jodzahl 47. Die

Temperatur im Innern des Rohres wird auf 140° gehalten. Am unteren Ende des Rohres leitet man Wassergas (52% H_2 , 41% CO , 2% N und 5% CO_2) unter 200 Atm. Druck mit einer solchen Geschwindigkeit ein, dass nur $\frac{1}{30}$ des Wassergases durch das in der Flüssigkeit enthaltene Olefin chemisch gebunden wird. Der so eingepresste Gasüberschuss bewirkt gleichzeitig auch eine Rührung der Suspension. Das überschüssige Wassergas wird oben abgezogen und in einem Kühler abgekühlt. Das sich im Kühler abscheidende Öl wird wieder in das Umsetzungsrohr zurückgeführt. Das Kreislaufgas wird entsprechend dem Verbrauch mit Frischgas versetzt und im Kreislauf wieder in das Umsetzungsgefäß zurückgeführt.

Die aus dem Rohr laufend abgezogene Aufschlammung wird gekühlt und entspannt, wodurch der grösste Teil der gelösten Gase frei wird. Die Flüssigkeit besitzt eine Hydroxydzahl 12 und die Carbonylzahl 72. Die Aufschlammung wird dann durch eine Pumpe in das Hydriergefäß gedrückt. Die apparative Anordnung, Arbeitsweise und Gasbelastung in der Hydrierstufe entsprechen annähernd den bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff gewählten Bedingungen. Durch Hydrieren bei 180° mit Wasserstoff unter 200 Atm. Druck in Gegenwart des Kobaltkatalysators der ersten Stufe erhöht sich die Hydroxylzahl auf 91, während die Carbonylzahl praktisch verschwindet. Die kontinuierlich aus dem Hydriergefäß abgezogene Aufschlammung wird laufend bis auf 10 Atm. entspannt und unter 10 Atm. in einem Druckfilter vom Kontakt abgetrennt. Bei der Fraktionierung dieses Erzeugnisses erhält man zunächst eine Kohlenwasserstofffraktion ($Kp_{760} = 260 - 290^{\circ}$, Jodzahl 3) und dann eine im wesentlichen aus C_{16} - und C_{17} -Alkoholen bestehende Fraktion ($Kp_{760} = 315 - 345^{\circ}$). Die Ausbeute an Alkoholen beträgt 92%, bezogen auf das umgesetzte Olefin bei einem Umsatz von 95%.

Beispiel 2:

Durch ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von 8 m Länge und 200 mm Durchmesser, in dem mehrere schräg nach unten geneigte Blenden angebracht sind, leitet man stündlich von oben nach unten 300 kg einer Aufschlammung von 4 Teilen des in Beispiel 1 angegebenen Kobaltkatalysators in 96 Teilen eines zwischen 220 und 260° siedenden Paraffin-Olefinmisches von der Jodzahl 100. In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise wird Wassergas bei einer Innentemperatur von 135° durch das Rohr gepresst. Man erhält in 95%igem Umsatz ein Erzeugnis, das die Carbonylzahl 143 und die Hydroxylzahl 26 besitzt. Bei der Hydrierung erhält man daraus ein Erzeugnis, aus dem sich in 91%iger Ausbeute ein Alkoholgemisch vom Siedebereich $K_p \text{ } ^\circ 760 = 290 - 320^\circ$ abdestillieren lässt.

Patentanspruch:

- 1.) Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen durch Behandeln von olefinischen Verbindungen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in flüssiger Phase unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Nachhydrierung der entstandenen Erzeugnisse; dadurch gekennzeichnet, dass man fortlaufend die flüssigen oder verflüssigten Ausgangsstoffe mit Wasserstoff und Kohlenoxyd im Gleich- oder Gegenstrom derart durch Hochdruckgefäße leitet, dass der eintretende Ausgangsstoff sich nicht mit dem das Umsetzungsgefäß verlassenden Erzeugnis vermischt.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch im Überschuss als Kreislaufgas verwendet.
- 3.) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Verwendung von technischen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen als Kreislaufgas das Umsetzungserzeugnis erst nach der Abtrennung vom Kreislaufgas entspannt.