

A-Fall

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

2.68.296 V.d./120
Unser Zeichen: O.Z.12449.

Ludwigshafen/Rh., den 23. November 1940. Fr/F.

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Es ist bekannt, Äthylen mit einer Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Temperaturen zwischen etwa 200 und 250° unter gewöhnlichem Druck in Gegenwart von Katalysatoren zu behandeln. Dabei erhält man höhere Kohlenwasserstoffe und daneben kleinere Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Es wurde nun gefunden, dass man sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere Aldehyde und Ketone, erhält, wenn man auf Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen Kohlenoxyd und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren einwirken lässt, deren katalytisch aktiver Bestandteil aus Kobalt neben überwiegenden Mengen eines oder mehrerer leicht reduzierbare Oxyde, jedoch keine Carbonyle bildender Metalle besteht. Metalle dieser Art sind beispielsweise solche, deren Oxyde, wie die von Kupfer, Silber, Gold, Zinn, Blei oder Wismut, bei Temperaturen unterhalb etwa 400° mit Wasserstoff zum Metall reduzierbar sind, und die mit Kohlenoxyd keine Carbonyle bilden. Die katalytische Wirksamkeit der Metalle lässt sich durch aktivierende Zusätze, z.B. Alkalihydroxyde sowie die Oxyde des Magnesiums,

Aluminiums oder Thoriums, noch steigern.

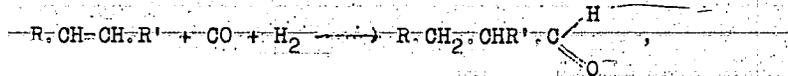
Die Katalysatoren können neben Kobalt eines oder auch mehrere der anderen Metalle enthalten. Der Anteil an Kobalt im katalytisch wirksamen Teil der Katalysatoren beträgt zweckmässig etwa 2 bis 30 %, vorteilhaft zwischen 3 und 10 %.

Man kann die Katalysatoren in Form der reinen Metalle anwenden, zweckmässig bringt man sie aber auf Träger auf. Als solche eignen sich vorzugsweise grossoberflächige Stoffe, z.B. Kieselgur, Kieselgel, natürliche oder künstliche Bleicherden, aktive Kohle, Bimsstein oder Metalloxyde. Der Anteil der katalytisch wirksamen Metalle in dem Trägerkatalysator kann in weiten Grenzen schwanken; vorteilhaft beträgt er zwischen etwa 5 und 25 %. Die Reduktion der katalytisch wirksamen Metalle aus ihren Verbindungen kann vor oder während der Umsetzung bewirkt werden.

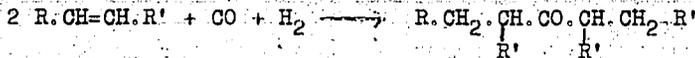
Als Ausgangsstoffe für das Verfahren kommen insbesondere gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen in Betracht, z.B. Äthylen, Propylen, n- und Isobutylen, Hexylen, Isohexylen, Heptylene, Dodecylen, Ceten, Cyclohexen, Phenylcyclohexen, Butadien, Piperin, Isopren, Diallyl, Hexatrien oder Styrol, sowie Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe, wie Pinen und andere, oder auch Mischungen verschiedener olefinischer Kohlenwasserstoffe, beispielsweise die beim Kracken von Kohlenwasserstoffölen entstehenden Olefingemische oder Anteile davon oder die bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehenden Olefingemische.

Anstelle von olefinischen Kohlenwasserstoffen können auch andere Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen verwendet werden, z.B. ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Halogenverbindungen und andere. Die Umsetzung kann in Gegenwart von flüssigen oder gasförmigen Verdünnungsmitteln durchgeführt werden, die sich unter den Umsetzungsbedingungen nicht an der Umsetzung beteiligen. Beispielsweise eignen sich hierfür Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Die Umsetzung verläuft, am Beispiel eines Monoolefins dargestellt, im wesentlichen nach folgender Gleichung:



worin R und R' Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoff bedeuten. Es können auch 2 Moleküle des Ausgangsstoffes mit je einem Molekül Kohlenoxyd und Wasserstoff reagieren, wobei nach der Gleichung



Ketone gebildet werden. Verwendet man ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren usw., so bilden sich die diesen entsprechenden Carbonylverbindungen, z.B. Aldehydalkohole, Dialdehyde, Ketoaldehyde, Aldehydsäuren, halogenierte Aldehyde, Ketonalkohole, Diketone, Ketosäuren, halogenierte Ketone und andere.

Die für die Umsetzung geeigneten Temperaturen lie-

gen für die Herstellung von Aldehyden mindestens zwischen etwa 80 und 200°, vorteilhaft zwischen 100 und 180°. Unterhalb von etwa 80° gehen die Umsätze stark zurück. Oberhalb 200° bilden sich in zunehmenden Masse anstelle dieser Oxoverbindungen zunächst-Alkohole, und bei noch weiteren Steigerungen der Temperatur entstehen in immer stärkerem Umfang Kohlenwasserstoffe anstelle der Alkohole. Durch Einhaltung bestimmter Temperaturen kann man daher gewünschtenfalls das Verfahren so leiten, dass man vorwiegend Oxyverbindungen erhält.

Das Verfahren wird zweckmässig unter einem Druck über 10 Atmosphären bis zu 400 Atmosphären und darüber ausgeführt. Vorteilhaft arbeitet man bei einem Druck zwischen etwa 100 und 300 Atmosphären, wobei sich der Druckbereich von etwa 150 bis 250 Atmosphären als besonders geeignet erwiesen hat.

Da sich Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Bildung von Aldehyden oder Ketonen in gleichmolekularem Verhältnis an der ~~Umsetzung-beteiligen, wendet man sie zweckmässig im Verhältnis~~ 1 : 1 an. Die Umsetzung gelingt auch, wenn einer dieser beiden Ausgangsstoffe im Überschuss ist. Man kann den ungesättigten organischen Ausgangsstoff in äquimolekularem Verhältnis oder im Überschuss zu Kohlenoxyd und Wasserstoff anwenden. Zweckmässiger verwendet man jedoch das billigere Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch in grossem Überschuss zum ungesättigten Ausgangsstoff. ~~Der nicht umgesetzte Teil dieses Gemischs kann gegebenenfalls~~ erneut der Umsetzung zugeführt werden, indem man beispielsweise das Gemisch als Kreislaufgas benutzt.

Je nach der benutzten Temperatur und dem Druck, wird die Umsetzung in der Gas- bzw. Dampfphase über fest angeordneten Katalysatoren durchgeführt oder wird so gearbeitet, dass man das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch auf eine Aufschlammung des feinverteilten Katalysators in dem flüssigen oder gelösten Ausgangsstoff einwirken lässt. In diesem Fall wird zweckmässig der fein gepulverte Katalysator dem Ausgangsstoff in Anteilen von etwa 3 bis 20 %, vorteilhaft 6 bis 10 %, zugesetzt. Um eine möglichst innige Verteilung des Katalysators in dem Ausgangsstoff zu bewirken, kann man die Mischung in einer Kugelmühle vermahlen und sie entweder in einem Autoklaven oder während des Durchganges durch ein druckfestes Rohr mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unter Druck behandeln.

Die Umsetzung ist bei diskontinuierlichem Betrieb in kurzer Zeit beendet, gewöhnlich nach etwa 1/2 bis 2 Stunden. Bei längerer Umsetzungsdauer können die Erzeugnisse weiter reagieren, beispielsweise unter Bildung von Estern durch Disproportionierung oder unter Bildung von Aldolen. Die so entstehenden hochsiedenden Nebenerzeugnisse können beispielsweise durch Destillation oder Extraktion von den Haupterzeugnissen der Umsetzung abgetrennt werden. Um ihre Bildung möglichst hintanzuhalten, begnügt man sich zweckmässig damit, die Ausgangsstoffe nur zum Teil umzusetzen und nach dem Abtrennen der Endstoffe die nicht-umgesetzten Anteile von neuem der Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff zu unterwerfen. Es ist im einzelnen Fall leicht

durch einen einfachen Vorversuch festzustellen, wie gross die günstigste Umsetzungsdauer bzw. die Verweilzeit ist.

Man gewinnt bei Verwendung suspendierter Katalysatoren die sauerstoffhaltigen Verbindungen, indem man sie von dem hauptsächlich aus Katalysatorschlamm mit geringen Mengen von Nebenerzeugnissen bestehenden Sumpf in geeigneter Weise trennt, beispielsweise durch Filtrieren oder Zentrifugieren. Die Ausbeuten an sauerstoffhaltigen Verbindungen betragen ungefähr 80 bis 95 % und darüber, bezogen auf die eingesetzte ungesättigte Verbindung. Die Katalysatoren lassen sich wiederholt verwenden.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

Eine Mischung von 800 Teilen eines zwischen 250 und 260° siedenden Krackolefingemisches mit einem Gehalt von 45 % an Olefinen mit 50 Teilen eines Katalysators, der aus 10 % Kupfer und 1 % Kobalt auf 89 % Kieselgel besteht, behandelt man bei 150° und 200 Atmosphären Druck in einem Rührautoklaven 1 Stunde lang mit Wassergas. Nach der Umsetzung filtriert man das Umsetzungsgemisch vom Katalysator ab und zerlegt es ohne weitere Vorbehandlung durch Destillation in einen paraffinischen und einen sauerstoffhaltigen Anteil. Als Rückstand verbleiben geringe Mengen höhersiedender Nebenerzeugnisse. Der sauerstoffhaltige Anteil des Destillates enthält sauerstoffhaltige Verbindungen in einer Ausbeute von 95 %, auf eingesetztes Olefin gerechnet; die zu über 80 % aus Aldehyden bestehen. Der

Katalysator kann sogleich zu einer neuen Umsetzung verwendet werden.

Beispiel 2.

800 Teile des in Beispiel 1 genannten Olefingemisches werden mit 50 Teilen eines Katalysators, der aus 10 % Silber und 1 % Kobalt auf 89 % Bleicherde besteht, angerührt und bei 150° und 200 Atmosphären Druck in einem sich drehenden Autoklaven mit Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 behandelt. Nach einer Stunde ist die Umsetzung beendet. Man arbeitet in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf. Das Erzeugnis enthält sauerstoffhaltige Verbindungen in einer Ausbeute von 95 %, auf eingesetztes Olefin gerechnet, die zu über 85 % aus Aldehyd bestehen. Der Katalysator ist sofort für einen neuen Einsatz brauchbar.

Beispiel 3.

300 Teile Isohexylen werden mit 30 Teilen eines Katalysators, enthaltend 16 % Kupfer und 1 % Kobalt auf 83 % Kieselerde, gemischt und in einem Rührautoklaven bei 150° und 300 Atmosphären Druck mit Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 behandelt. In 1 1/2 Stunden ist das eingesetzte Isohexylen zu 90 % in sauerstoffhaltige Verbindungen umgewandelt, die vorwiegend aus Isoheptylaldehyd bestehen. Man arbeitet in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf.

Der vom Umsetzungserzeugnis abgetrennte Katalysator kann wiederholt für weitere Versuche verwendet werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere von Aldehyden und Ketonen, gegebenenfalls auch von Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, dass man auf Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren einwirken lässt, deren katalytisch aktiver Bestandteil aus Kobalt neben überwiegenden Mengen eines oder mehrerer leicht reduzierbare Oxyde, jedoch keine Carbonyle bildender Metalle besteht.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.