

Erlinder Mersburg

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Erfinder: T. v. Hoff
eingereicht am 23. Jan. 1943

Unser Zeichen: O.Z. 13 947 Lu/T
Ludwigshafen/Rh., den 22. Januar 1943

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

Durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen in Gegenwart von Metallen der 8. Gruppe, besonders Kobalt, oder ihren Verbindungen erhält man bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur sauerstoffhaltige Verbindungen, z.B. Aldehyde, Ketone und Alkohole. Beispielsweise lässt man auf die ungesättigten Verbindungen unter erhöhtem Druck, z.B. 5 bis 200 Atm. oder mehr, und bei erhöhter Temperatur, z.B. 100 bis 200^o, ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff einwirken. Man sorgt dafür, dass Flüssigkeit und Gas innig gemischt werden, damit das verbrauchte Gas rasch nachgeliefert werden kann. Ferner ist es zweckmässig, die Temperatur während der Umsetzung nach der Art der umzusetzenden Verbindung innerhalb bestimmter Grenzen zu halten, um möglichst einheitliche Endstoffe zu erzielen.

Es wurde gefunden, dass man die genannten, die Umsetzung begünstigenden Bedingungen in der Weise erzielen kann, dass man die Umsetzung in einem schlangenförmigen Rohr derart ausführt, dass man die Ausgangsstoffe, also die ungesättigte Verbindung und das Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, samt dem Katalysator in einer Richtung hindurchschickt. Die bei der Umsetzung freiwerdende Wärme kann durch die Wand der Schlange wegen der immer verhältnismässig

verhältnismässig hohen Strömungsgeschwindigkeit und der dünnen Schicht der Flüssigkeit leicht abgeführt werden, indem man die Schlange entsprechend kühlt, z.B. indem man sie mit einem Flüssigkeitsbad umgibt. Man kann ferner, indem man ein solches Bad in Räume verschiedener Temperatur unterteilt, im Umsetzungsraum Bereiche verschiedener Temperatur einstellen. Die Auflösung des Hochdruckraums in ein längeres schlangenförmiges Rohr hat ausserdem den Vorteil, dass man bei Störungen nur kleinere Teile auswechseln oder ausser Betrieb nehmen muss. Schliesslich gestattet es das neue Verfahren wegen der ausgezeichneten Lenkbarkeit der Wärmezu- und -abfuhr, mit einer der berechneten Belastbarkeit nahekommenden Belastung des Umsetzungsraums zu arbeiten. Die Schlange kann durch erweiterte Stellen unterbrochen sein. Dadurch kann man für eine besonders gute Durchmischung sorgen.

Es ist oft zweckmässig, nicht das gesamte zur Umsetzung erforderliche Gas am Anfang mit der Aufschlammung in die Schlange einzubringen, sondern in mehreren Teilströmen einzuführen, z.B. bei den erwähnten Erweiterungen der Schlange. Man verfährt dabei so, dass im letzten Teil des Umsetzungsraums ein erheblicher Gasüberschuss vorhanden ist. Durch die unterteilte Einführung der Gase wird eine noch bessere Ausnutzung des Hochdruckraums und die an der betreffenden Stelle nötige Bemessung der Gasmenge erreicht. Die Umsetzung lässt sich durch die unterteilte Gaszugabe auch leicht über den gesamten Umsetzungsraum verteilen, da eine zustürmische Einwirkung am Anfang der Schlange durch das rasche Ansteigen der Umsetzungsflüssigkeit gehemmt wird.

Man kann die Rohrweite des Umsetzungsraums mit Ausnahme der erwähnten Erweiterungen gleichbleibend belassen; doch kann man die

Rohrweite

Röhrweite auch verschieden wählen, z.B. gegen Ende der Schlange erhöhen, weil dort die entstehende Wärmemenge wegen des verminderten Umsatzes geringer wird.

Um ein Steigen der Temperatur in der Richtung der Umsetzung zu erzielen, ist es zweckmässig, den Umsetzungsraum in mehrere Heiz- oder Kühlstrecken zu unterteilen und durch eine Kühl- oder Heizflüssigkeit, die die Schlange umgibt, auf den zweckmässigsten Temperaturen zu halten. Sehr zweckmässig ist es, die Schlange mit einer Flüssigkeit zu umgeben, die bei der für die Umsetzung günstigsten Temperatur siedet und jede weitere Wärme durch Verdampfung wegführt. Solche Flüssigkeiten sind z.B. Wasser unter verschiedenem Druck, Kohlenwasserstoffe oder chlorierte Kohlenwasserstoffe usw.

Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff kann in der Schlange völlig zu Ende geführt werden. Die Schlange kann aber auch mit einem anderen Umsetzungsraum vereinigt werden, z.B. derart, dass man den Hauptteil der Anlagerung in der Schlange und die Restumsetzung in einem Hochdruckofen, gegebenenfalls bei etwas erhöhter Temperatur, vor sich gehen lässt.

~~Die Schlange kann beliebig gestaltet sein. Sie kann z. B.~~
die Form einer Spirale haben oder auch als zickzackförmiges Rohr ausgebildet sein. Sie kann sowohl waagrecht als auch senkrecht angeordnet sein. Im letzten Fall ist darauf zu achten, dass die Strömungsgeschwindigkeit in der Schlange stets so hoch gehalten wird, dass das Gas während der Umsetzung in dem absteigenden Ast der Schlange noch mit der Flüssigkeit mitgeführt wird.

Der Durchmesser der Schlange kann beliebig gewählt werden. Im allgemeinen wird man jedoch eine Begrenzung nach oben dort wählen, wo man bereits Hochdrucköfen technisch zu verwenden in der Lage ist.

z.B. bei 100 mm lichter Weite. Beim Arbeiten mit gelöstem Katalysator kann man ziemlich kleine lichte Weiten anwenden, da hier im Gegensatz zum Arbeiten mit aufgeschlämtem Katalysator die Möglichkeit einer Verengung durch absitzende feste Teilchen nicht besteht.

Man kann die anschliessende Hydrierung gegebenenfalls in einer ebensolchen Vorrichtung oder auch in einem beliebigen anderen Gefäss ausführen.

Das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff kann in weiten Grenzen wechseln. Die an den verschiedenen Stellen der Schlange zugeführten Gasmengen können in ihrer Zusammensetzung gleich oder auch verschieden sein. So kann man beispielsweise in der Schlange im ersten Teil ein sehr kohlenoxydreiches Gas zuführen (etwa im Verhältnis 1 : 1) und mit weiterem Fortschreiten der Anlagerung den Kohlenoxydgehalt abnehmen lassen. Man kann aber auch den Kohlenoxydgehalt auf der gesamten Umsetzungsstrecke gleichhalten, das gesamte noch vorhandene Gas durch eine eingeschaltete Erweiterung sich sammeln lassen, abführen und mit dem flüssigen Erzeugnis in einer Fortsetzung der Schlange die Hydrierung ausführen. Hierzu setzt man möglichst kohlenoxydfreien Wasserstoff ein und zieht am Ende der Schlange das fertige, hydrierte Erzeugnis ab.

Beispiel.

Eine Aufschlämmung, die auf 97 Teile eines Gemischs olefinischer Kohlenwasserstoffe vom Siedebereich 215 bis 235° und der Jodzahl 70 3 Teile eines Thoriumoxyd enthaltenden Kobalkatalysators (35 % Co-Gehalt) enthält, wird fortlaufend in eine Hochdruckschlange eingepumpt. Diese besteht aus drei Teilen, und zwar zwei Teilen mit

je 24 mm lichter Weite und einem Teil mit 45 mm lichter Weite. Jeder Schlangenteil ist 10 m lang. Die Teile sind durch erweiterte Rohrstücke von 60 mm Durchmesser verbunden, die Gaseinführungsdüsen tragen. Für die ersten beiden Schlangen, die auf 128 und 138° gehalten werden, dient unter Druck ständendes Wasser zur Abführung der entstehenden Wärme, während sich die letzte Schlange in einem Bad mit Tricresylphosphat befindet und auf 150° gehalten wird. Am Anfang des ersten Schlangenteils werden stündlich laufend 6 m³ und bei den weiteren zwei Einführungsstellen je 7,5 m³ Wassergas zugesetzt. Durch die Schlange werden stündlich 100 Liter der Aufschlämmung gepumpt, was einer Verweilzeit von etwa 14 Minuten entspricht. Trotz dieser kurzen Verweilzeit wird das Olefingemisch zu mehr als 96 % in sauerstoffhaltige Verbindungen umgewandelt.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen durch Anlagerung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff an Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, die Metalle der 8. Gruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem schlangenförmigen Rohr derart ausführt, dass die Ausgangsstoffe samt dem Katalysator in einer Richtung hindurchgeschickt werden.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT