

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

372531 V 06/120

Unser Zeichen: O.Z. 13 498 Fr/T  
Ludwigschafen a/Rh., den 18. Juni 1948

## Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

Es ist bekannt, dass man sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Aldehyde und Ketone oder deren Hydrierungsprodukte durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen unter der Einwirkung von Katalysatoren, vorzugsweise von Eisen-, Kobalt- oder Nickelkatalysatoren herstellen kann. Dabei erhält man häufig sauerstoffhaltige Erzeugnisse, die den Katalysator oder daraus entstehende Verbindungen, insbesondere also Eisen-, Kobalt- oder Nickelverbindungen, in molekular oder kolloid gelöster Form enthalten. Diese Katalysatorbestandteile sind bei der Weiterverarbeitung oder der Verwendung der Erzeugnisse häufig hinderlich; auch gehen auf diese Weise vor allem im fortlaufenden Betrieb erhebliche Mengen der Katalysatormetalle verloren.

Es wurde nun gefunden, dass man einerseits die sauerstoffhaltigen Erzeugnisse von den darin enthaltenen Metallen oder Metallverbindungen auf einfache Weise befreien und andererseits die darin enthaltenen Katalysatoranteile in einer leicht verwertbaren Form wieder gewinnen kann, wenn man die bei der katalytischen Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine erhaltenen sauerstoffhaltigen Erzeugnisse, vorzugsweise in flüssiger Phase, in Gegenwart von Füllkörpern oder grossoberflächigen Körpern bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Wasserstoff behandelt und auf

die so mit dem Katalysatormetall beladenen Körper bei erhöhter Temperatur und zweckmässig unter erhöhtem Druck Kohlenoxyd einwirken lässt. Dabei gehen die Metalle in die entsprechenden Metallcarbonyle abtrennen und über, die sich leicht/gewinnen lassen.

Die Behandlung der sauerstoffhaltigen Erzeugnisse mit Wasserstoff zum Zwecke der Befreiung von Katalysatorbestandteilen schliesst sich zweckmässig unmittelbar an die Herstellung in einem beispielsweise mit aktiver Kohle, Kieselgur, Bimsstein, Kieselgel, Koks oder Raschigringen beschickten Gefäss an; sie kann diskontinuierlich, beispielsweise in Druckkesseln, oder auch fortlaufend, z.B. im Riesel- oder Sumpferfahren, durchgeführt werden. Die geeignete Behandlungstemperatur hängt von der Art des Behandlungsgutes, der gelösten Metalle oder der Metallverbindungen ab. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 50 und 250°, zweckmässig zwischen 100 und 150°. Dies entspricht auch in der Regel der Temperatur, mit der die sauerstoffhaltigen Erzeugnisse das Umsetzungsgefäss, in dem sie hergestellt wurden, verlassen. Der Wasserstoffdruck beträgt im allgemeinen mindestens 20 Atmosphären. Man kann auch bei 50, 80 oder 200 Atmosphären oder darüber arbeiten. Bei dieser Behandlung werden die Metallverbindungen zu den Metallen reduziert und diese schlagen sich in fein verteilter Form auf den Füllkörpern oder den grossoberflächigen Körpern nieder.

Wenn auf diese Weise eine mehr oder weniger grosse Menge des Metalls niedergeschlagen worden ist, lässt man, zweckmässig im gleichen Raum, Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 50 bis 250°, und vorteilhaft unter erhöhtem Druck, z.B. bei 30 Atmosphären Druck oder darüber, einwirken. Dabei werden die feinverteilten Metalle rasch in Metallcarbonyle übergeführt. Man kann diese aus dem Gefäss

Gefäß flüssig oder dampfförmig, z.B. mit dem Kohlenoxydstrom, abführen oder sich in flüssiger Form am Boden des Gefäßes ansammeln lassen. Besonders vorteilhaft ist es, die Behandlung mit Kohlenoxyd in Gegenwart von metallcarbonyllösenden Flüssigkeiten, insbesondere von Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, vorzunehmen. Hat man beispielsweise die Ausscheidung der Metalle aus den sauerstoffhaltigen Erzeugnissen im Riesel- oder Sumpferfahren kontinuierlich vorgenommen, so wird zweckmässig auch die Kohlenoxydbehandlung im Riesel- oder Sumpferfahren ausgeführt, indem man die mit dem Metall beladenen Körper in der Wärme mit der carbonyllösenden Flüssigkeit berieselt und gleichzeitig Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck einleitet oder im Kreislauf führt.

Wenn durch die Behandlung mit Kohlenoxyd das Metall von den Trägerkörpern ganz oder zum grössten Teil entfernt ist, können sie von neuem zur Befreiung der sauerstoffhaltigen Erzeugnisse von Katalysatorbestandteilen dienen. Aus den bei dem vorliegenden Verfahren gewonnenen Metallcarbonylen kann man die Metalle in üblicher Weise als solche gewinnen und sie gewünschtenfalls erneut als Katalysatoren für die Herstellung sauerstoffhaltiger Erzeugnisse durch Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung an Olefine benutzen. Man kann auch als Katalysatoren geeignete Verbindungen dieser Metalle aus den Carbonylen herstellen.

Besonders zweckmässig ist es, die gewonnenen Metallcarbonyle selbst als Katalysatoren wieder einzusetzen. So ist es beispielsweise möglich, die mit dem Metall beladenen Körper in Gegenwart solcher flüssiger Olefine oder olefinhaltiger Mischungen mit Kohlenoxyd zu behandeln, die als Ausgangsstoff für die Herstellung sauerstoffhaltiger Erzeugnisse dienen sollen. Die das Metallcarbonyl gelöst enthaltenden

haltenden Flüssigkeiten können dann, gegebenenfalls nach der Verdünnung mit weiterem Ausgangsstoff, mit Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck behandelt werden, wobei unter dem katalytischen Einfluss des Metallcarbonyls sauerstoffhaltige Erzeugnisse entstehen. Hierbei kann man noch andere Katalysatoren, z.B. fest angeordnete metallische Katalysatoren, anwenden. Nach dem vorliegenden Verfahren ist es also möglich, die katalytisch wirksamen Stoffe, z.B. Kobalt oder Nickel, immer wieder nutzbar zu machen und sozusagen im Kreislauf zu führen, wodurch die Verluste an diesen wertvollen Metallen auf ein sehr geringes Mass zurückgedrängt werden.

#### Beispiel.

Eine aus Aldehyden, Ketonen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen bestehende Flüssigkeit (Carbonylzahl 158), die durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf ein Kohlenwasserstoffgemisch (Kp. 50 bis 100°, Olefingehalt etwa 45%) bei 130° und 120 Atm. Druck in Gegenwart eines kobalthaltigen Katalysators erhalten ist und 0,1 Gewichtsprozent Kobalt in gelöster Form enthält, lässt man mit einer Geschwindigkeit von 10 Liter in der Stunde durch ein mit Bimssteinstückchen beschicktes senkrechtes Hochdruckrohr von 25 Liter Inhalt bei 100° rieseln, während man gleichzeitig Wasserstoff von 25 Atm. Druck aufpresst. Die ablaufende Flüssigkeit (Carbonylzahl 150) enthält noch etwa 0,02 Gewichtsprozent Kobalt. Im Verlauf eines Arbeitsganges wurden durch das Rohr 4000 kg der flüssigen Umsetzungserzeugnisse geleitet. Das entspricht einer Menge von etwa 4 kg Kobalt, die bei dieser Behandlung in feiner Verteilung auf der Bimssteinfüllung niedergeschlagen werden. In das Rohr wird nun Kohlenoxyd mit 200 Atm. eingepresst; dann lässt man bei einer Temperatur von 150° das für die Herstellung der sauerstoffhaltigen Verbindungen benutzte Kohlenwasserstoffgemisch

wasserstoffgemisch über die mit Kobalt beladene Bimssteinröllung mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 Liter pro Stunde rieseln. Das Kohlenoxyd wird dabei im Kreislauf gepumpt. Das Kobalt geht als Kobaltcarbonyl in dem Olefin-Paraffin-Gemisch in Lösung und ist zu etwa 90% der in dem Ofen vorhandenen Menge als Carbonyl in der Flüssigkeit enthalten, die den Ofen verlässt. Diese carbonylhaltige Lösung gibt noch in einer Verdünnung von 1 : 40 mit dem gleichen Olefin-Paraffin-Gemisch glatte und schnelle Umsetzung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff zu sauerstoffhaltigen Verbindungen. Das Kobalt kehrt auf diese Weise wieder in das Verfahren zurück. Nachdem etwa 90% des auf dem Bimsstein niedergeschlagenen Kobalts aus dem Hochdruckrohr entfernt sind, wird dieses wieder zur Entfernung von Kobalt aus den kobalthaltigen Umsetzungserzeugnissen verwendet, ohne dass vorher ein Wechsel der Bimssteinfüllung stattgefunden hat.

#### Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf olefinische Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Umsetzung erhaltenen sauerstoffhaltigen Erzeugnisse in Gegenwart von Füllkörpern oder grossoberflächigen Körpern und unter erhöhtem Druck mit Wasserstoff behandelt und auf die mit dem in den Umsetzungserzeugnissen enthaltenen Metall beladenen Körper bei erhöhter Temperatur und zweckmässig unter erhöhtem Druck, gegebenenfalls in Gegenwart von metallocarbonyllösenden Flüssigkeiten, Kohlenoxyd einwirken lässt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die mit dem Metall beladenen Körper in Gegenwart der zur Herstellung der sauerstoffhaltigen Erzeugnisse dienenden flüssigen olefinischen Verbindungen

13 498.

- 6 -

Verbindungen Kohlenoxyd einwirken lässt und die erhaltenen metall-carbonylhaltige Lösung als Katalysatorlösung für die Umsetzung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT