

R. 579

295

Man/Am

1) Bn 10, Rce 20

2) Rce 100 300290

Verfahren zur Reinigung von Aldehyden und Ketonen

Es ist vorgeschlagen worden, Aldehyde und Ketone durch katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinhaltige Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Hierbei finden metallhaltige Katalysatoren und zwar vornehmlich solche der achten Gruppe des periodischen Systems Verwendung. Die entstehenden Aldehyd- bzw. Keton-Rohprodukte enthalten mehr oder weniger grosse Mengen des als Katalysator verwendeten Metalls bzw. der entsprechenden Metallverbindungen, sowie auch andere Reaktionsteilnehmer, wie z.B. Kohlenoxyd.

Derartige Verunreinigungen erschweren in ausserordentlicher Weise die Weiterverarbeitung der Reaktionsprodukte. Bei der Destillation verursachen sie ein heftiges Schäumen. Die gelösten Metallverbindungen scheiden sich hierbei im Destillationsgefäss aus, was den Destillationsvorgang sehr erschwert.

Es wurde gefunden, dass man die störenden metallischen und nichtmetallischen Verunreinigungen aus den Rohaldehyden und -Ketonen durch wässrige Lösungen anorganischer oder organischer Säuren und Salze oder ihrer Mischungen entfernen kann, wenn diese Lösungen mit den rohen Aldehyden und Ketonen intensiv verrührt werden. Diese Behandlung kann bei beliebigem Druck erfolgen. Unter den jeweils verwendeten Arbeitsbedingungen darf jedoch der Siedepunkt nicht überschritten werden, da sonst keine befriedigende Reinigungswirkung erzielbar ist.

Die Reinigung erfolgt erfindungsgemäss mit so verdünnten Säuren, dass unerwünschte Veränderungen der Aldehyde und Ketone insbesondere Polymerisationen nicht eintreten. Als Säuren kann man beispielsweise verd. Schwefelsäure, verd. Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure und Kohlensäure verwenden. Die letztere wird bei ausreichend erhöhtem Gasdruck zweckmässig in Form von Trockeneis zur Anwendung gebracht. Anstelle

200291

- 2 -

von Säuren können auch saure Salze Benutzung finden, wie z.B. Kaliumsulfat, Natriumsulfat und dergl. Auch mit neutralen Salzen, wie etwa Ammonsulfat, Soda, Natriumphosphat und dergl. lässt sich eine ausreichende Reinigungswirkung erreichen.

In allen Fällen kann mit angemessen erhöhter Behandlungstemperatur gearbeitet werden, da auf diese Weise eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion eintritt.

Ein besonderes Kennzeichen des erfindungsgemässen Reinigungsverfahrens besteht darin, dass der Brechungsindex der Flüssigkeit unverändert bleibt.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele möge das Verfahren genauer erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

Man rührte 1 Liter eines Rohaldehydes von der Molekülgrösse $C_{12}-C_{17}$, der etwa 50 % zwischen 200 bis 300°C siedende Kohlenwasserstoffe enthält, mit 2 Liter einer 5 %-igen Schwefelsäure eine Stunde lang bei 50°C unter Luftausschluss auf intensive Weise (z.B. 2 000 Upm). Die hierbei farblos werdende Oberschicht wurde von der Säure abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Nach der Filtration durch ein doppeltes Faltenfilter erhielt man einen schwach gelb gefärbten und klar durchsichtigen Aldehyd. Der Brechungsindex war mit $n_D^{20} = 1,4408$ unverändert geblieben.

Ausführungsbeispiel 2

Man mischte 5 Liter kohlenwasserstoffhaltigen Rohaldehyd der Molekülgrösse $C_{10}-C_{14}$ mit 3 Liter 5 %-iger Salpetersäure unter Luftausschluss bei 50-53°C etwa 90 Minuten lang in intensiver Weise. Nach dem Waschen und Trocknen zeigte das schwach gelbe Endprodukt nahezu den gleichen Brechungsindex wie das Ausgangsmaterial.

Ausführungsbeispiel 3

Es wurden 1000 ccm Rohaldehyd der Molekülgrösse C_6-C_{10} bei $40^{\circ}C$ mit 1000 ccm einer etwa 25 %-igen Essigsäure 90 Minuten lang stark geschüttelt. Der gereinigte Aldehyd wurde von der Säure abgetrennt, mit Wasser zweimal nachgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das erhaltene Endprodukt war kobaltfrei und zeigte einen unveränderten Brechungsindex.

Ausführungsbeispiel 4

In einem 2,5 Liter fassenden Rührautoklaven wurden etwa 800 ccm eines aus 50 % Aldehyden der Molekülzusammensetzung $C_{13}H_{26}O$ bis $C_{17}H_{34}O$ und aus 50 % gesättigten Kohlenwasserstoffen der Molekülgrösse $C_{12}H_{26}$ bis $C_{16}H_{34}$ bestehenden kobalthaltigen Gemisches mit etwa 200 ccm Wasser und 600 g Trockeneis zusammengebracht. Nach dem Schliessen des Autoklaven wurde auf $40^{\circ}C$ aufgeheizt. Hierbei stellte sich ein Gasdruck von etwa 55 atü ein. Nach sechstündigem Rühren wurde die Behandlung abgebrochen. Das Aldehyd-Kohlenwasserstoff-Gemisch enthielt vor der Behandlung 4,25 g Kobalt pro Liter. Nach der Behandlung waren nur noch 0,66 g pro Liter nachzuweisen.

Ausführungsbeispiel 5

Man verrührte ein Liter Rohaldehyd der Molekülgrösse C_{11} ,^{der} unter Verwendung kobalthaltiger Kontakte aus Wassergas und C_{10} -Olefin hergestellt war, mit einem Liter bei $40^{\circ}C$ gesättigter Kaliumdisulfatlösung unter Luftausschluss etwa eine Stunde lang. Darauf wurde von der Salzlösung abgetrennt, zweimal mit Wasser nachgewaschen und filtriert. Der Brechungsindex erfuhr bei dieser Behandlung keine Veränderung. In der gereinigten Aldehyd-Flüssigkeit konnte kein Kobalt mehr nachgewiesen werden.

Ausführungsbeispiel 6

Es wurden 5 Liter roher Butylaldehyd, der etwa 30 % höhere Kohlenwasserstoffe enthält, mit dem gleichen Volumen

- 4 -

kaltgesättigter Ammonsulfatlösung bei Zimmertemperatur unter Luftausschluss 2 - 3 Stunden lang intensiv durchgemischt. Das ziemlich helle Produkt konnte nach dem Abtrennen, Waschen und Trocknen ohne jede Schwierigkeit in der üblichen Weise durch Destillation aufgearbeitet werden.

Ausführungsbeispiel 7

Man erwärmte 900 ccm gesättigte sekundäre Natriumorthophosphat-Lösung (Na_2HPO_4) bis auf 60°C und gab dann unter kräftigen Rühren 250 ccm Rohaldehyd der Molekülgrösse C_{12} bis C_{17} hinzu. Nach etwa 9 Minuten erkannte man an einem Farbumschlag das Ende der Reaktion. Die beiden Flüssigkeitsphasen wurden hierauf voneinander getrennt und der nunmehr klar grüne Rohaldehyd unter gleichen Bedingungen nochmals mit gesättigter Na_2HPO_4 -Lösung behandelt. Der hierbei als Endprodukt erhaltene Aldehyd hatte eine rein gelbe Farbe. Metall konnte in ihm nicht mehr nachgewiesen werden. Der Brechungsindex war unverändert geblieben.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Reinigung von Aldehyden und Ketonen, die durch katalytische Wassergas-Anlagerung an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen gewonnen wurden, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man dieselben bei beliebigem Druck unterhalb des Siedepunktes mit wässrigen Lösungen anorganischer oder organischer Säuren und Salze oder deren gegenseitigen Mischungen behandelt.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Behandlung unter solchen Bedingungen der Konzentration, Temperatur und Zeitdauer erfolgt, dass der Brechungsindex der Flüssigkeit nahezu konstant bleibt.