

Kurzbez.: Die zur Wassergasanlagerung verwendeten Kontakte werden in Medien aufgeschlämmt, die ihrerseits nicht im Reaktionsgemisch löslich sind.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Oberhausen-Holteln, den 9.1.1943

Pat.-Abt. Ham/Am
R 655

Verfahren zur katalytischen Anlagerung von Wassergas/
an Olefine

Es ist bekannt (vgl. z.B. F.P. 860 289) ungesättigte, insbesondere olefinhaltige Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren mit Wassergas zu behandeln, um auf diese Weise aldehyd- und ketoartige Verbindungen zu gewinnen. Der Katalysator kann hierbei in Kohlenwasserstoffen aufgeschlämmt werden, wobei als Schlämmittel diejenigen Kohlenwasserstoffe dienen, die in dem zur Verarbeitung kommenden Gemisch von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen vorhanden sind.

Es wurde gefunden, dass die erwähnte Wassergasanlagerung (Oxosynthese) besonders vorteilhaft durchgeführt werden kann mit Kontaktlösungen und zwar dienen als Lösungsmittel Medien, welche in dem zur Verarbeitung kommenden Kohlenwasserstoffgemisch nicht oder nur wenig löslich sind. Als Kontaktlösungsmittel kommt für diese Zwecke vornehmlich Wasser in Frage.

Die erforderlichen Kontaktlösungen lassen sich auf verschiedene Weise herstellen. Man kann einen Kobalt-Thorium-Magnesium-Kieselgur-Kontakt üblicher Zusammensetzung mit zwischen 200 - 320° siedenden Kohlenwasserstoffen vermischen und danach die erforderliche Wassermenge zugeben, um das Gemisch sodann bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur mit Wassergas zu behandeln. Man kann aber auch Metalle, Oxyde oder Salze, welche Metallcarbonyl-Wasserstoffe zu bilden vermögen, mit einer äquivalenten Fettsäuremenge vermischen, darauf Wasser zugeben und die Wassergasbehandlung anschließen. Mit besonderem Vorteil lässt sich ein Kobaltmineral verwenden, das in reduziertem oder un reduziertem Zustande mit Fettsäuren oder Kohlenwasserstoffen oder einem Fettsäure-Kohlenwasserstoffgemisch versetzt wird. In jedem Falle ergeben sich wässrige Lösungen, welche die erforderlichen Kobaltverbindungen in aktiver Form enthalten. Besonders hohe Kobaltkonzentrationen ergeben sich, wenn das zur Lösung verwendete Wasser kleine Mengen alkalisch wirkender Stoffe, z.B. Seife, enthält.

Wenn unter Zusatz derart zubereiteter Kontaktlösungen, die 5-10 g Kobalt im Liter enthalten, ein Olefin oder Olefingemisch, insbesondere ein Olefin-Paraffin-Gemisch bei den erforderlichen Temperaturen und Reaktionsdrücken mit Wassergas behandelt wird, so verläuft die Wassergasanlagerung und die Bildung der entsprechenden Oxoverbindungen besonders vorteilhaft. Ausserdem gestaltet sich die Kontaktregenerierung sehr einfach.

Ein fest angeordneter Kontakt ist unvorteilhaft, weil er zum Zwecke der Regenerierung oder Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Kontaktapparat entfernt werden muss. Verwendet man Kontaktlösungen, welche im Reaktionsgemisch löslich oder mit dem Ausgangsmaterial oder den Reaktionsprodukten beliebig mischbar sind, so ist zur Abtrennung des Kontaktes eine nachträgliche Destillation erforderlich, da praktisch nur auf diese Weise das Kontaktlösungsmittel zurückgewonnen werden kann. Bei Verwendung von Kontaktlösungsmitteln, welche erfindungsgemäss in den zur Verarbeitung kommenden Olefinen unlöslich sind, lässt sich der Kontakt ohne Destillation leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Die Abtrennung erfolgt dadurch, dass man die beiden nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten in einem Scheidegefäss voneinander trennt, worauf die kontakthaltige Lösung unmittelbar in den Verfahrenskreislauf zurückkehren kann, während die abgeheberten Reaktionsprodukte gegebenenfalls weiter verarbeitet werden.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemässen Arbeitsweise besteht darin, dass die bei der Synthese sich bildenden niedrig molekularen Sauerstoffverbindungen (insbesondere C_3-C_4 -Verbindungen) in die wässrige Phase übergehen, weil derartige Stoffe verhältnismässig leicht wasserlöslich sind. Sie können in dieser Form von den wertvollen hochmolekularen Verbindungen abgetrennt werden. Ausserdem vermeidet man auf diese Weise Störungen in der Umsetzung nicht nur der hochmolekularen, sondern vielmehr auch der niedrigen Olefine und unerwünschte Polymerisationen.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Es wurden 57 kg eines zwischen 210 - 220°C siedenden Kohlenwasserstoffgemisches mit 2 kg eines reduzierten, fein gemahlenen Kobalt-Thorium-Magnesium-Kieselgur-Kontaktes vermischt und darauf 10 Liter Wasser zugegeben. Die entstehende Mischung wurde sodann bei 135°C und 150 atü 45 Minuten lang mit Wassergas behandelt. Hierbei gingen pro Liter Wasser 8,13 g Kobalt in Lösung. Von dieser Lösung wurden 6 Liter mit 4,5 kg einer zwischen 179 - 200°C siedenden Kohlenwasserstofffraktion vermischt, die 65 % Olefine enthielt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann in einem Druckgefäß bei 135°C und 150 atü 15 Stunden lang mit Wassergas behandelt. Das von der Kontaktlösung abgetrennte Reaktionsprodukt enthielt 2,14 kg sauerstoffhaltige Verbindungen.

Ausführungsbeispiel 2:

Man vermischte 200 g Fettsäure, welche eine Neutralisationszahl von 280 aufwies und 60 g Kobaltcarbonat mit 5 Ltr. Wasser in dem vorher 100 g rohe Seife aufgelöst waren unter Verwendung eines Druckgefäßes und behandelte die Mischung anschliessend bei 138 - 139°C und 150 - 300 atü 5 Stunden lang mit Wassergas. Die entstehende wässrige Lösung wurde abgezogen und mit 3,7 kg eines zwischen 179 - 220°C siedenden Kohlenwasserstoffgemisches zusammengebracht, das 60 % Olefine enthielt. Danach wurde in einem Druckgefäß bei 135°C und 150 atü 20 Stunden lang Wassergas eingeleitet. Das von der Kontaktlösung abgetrennte Endprodukt enthielt 820 g sauerstoffhaltige Verbindungen.

Ausführungsbeispiel 3:

Von einem Kobaltmineral, das 47,3 % CoO, 9,9 % Fe₂O₃, 1,6 % Al₂O₃, 2,5 % Mn₃O₄, 3,5 % CaO, 1,0 % PbO, 7,3 % SO₃, 2,7 % CuO und Spuren von Magnesiumoxyd enthielt, wurden 100 g in fein gemahlenem Zustande in 2 Liter eines olefinfreien Kohlenwasserstoffgemisches suspendiert, das zwischen 200 - 320°C siedete. Darauf setzte man 250 g Fettsäure (Neutralisationszahl = 280) und 5 Liter Wasser zu, in dem vorher 100 g rohe Seife aufgelöst waren. Die Mischung wurde bei 137°C und 150 atü 13 Stunden lang mit Wassergas behandelt. Nach Beendigung der Wassergasbehandlung wurden die öligen

Bestandteile abgetrennt. Die wässrige Phase enthielt nach der Filtration 3,9 g Kobalt pro Liter. Von dieser Kontaktlösung wurden 1000 ccm mit 1000 ccm (710g) einer Kohlenwasserstofffraktion vermischt, die zwischen 46 - 74°C siedete und 73 % Olefine enthielt. Das Reaktionsgemisch behandelte man bei 136-138°C und 148 - 160 atü 9 Stunden lang mit Wassergas. Nach der Abtrennung der wässrigen Kontaktphase ergab sich ein Endprodukt, das 190 g sauerstoffhaltige Verbindungen enthält.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur katalytischen Anlagerung von Wassergas an Olefine bei erhöhtem Druck und bis annähernd 200°C erhöhten Temperaturen unter Verwendung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Anwendung kommenden Katalysatoren in Medien gelöst werden, welche in dem zur Umsetzung kommenden Olefin praktisch unlöslich sind.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Umsetzung verwendeten Kontakte in Wasser oder wässrigen Lösungen gelöst werden.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Kontaktlösung durch Behandlung von Metallen, Metalloxyden und/oder Metallsalzen gewonnen wird, welche Metallcarbonylwasserstoffe zu bilden vermögen, wobei einerseits andere Stoffe, wie z.B. Metalle, Oxyde, Salze, Metalloide, Kieselgur und andererseits organische Säuren und/oder Kohlenwasserstoffe zugegen sein können, worauf in Gegenwart von Medien, welche Olefine praktisch nicht lösen, Wassergas bei erhöhtem Druck und bei Temperaturen von annähernd 50 - 250°C zur Einwirkung gebracht wird.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase alkalitätsverändernde Zusätze enthält.