

Kurzbez.: Ausführung der Oxo-wassergasanlagerung bei unterhalb
200° C liegenden Temperaturen in Gegenwart von Wasserdampf
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT Oberhausen-Holtten, 8. Januar 1943
Pat. Abt. Ham/Su.
R 654

6 11

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Kohlen-
stoffverbindungen durch katalytische Wassergas-
anlagerung an Olefine

Es ist bekannt, daß sich olefinhaltige Kohlenwasser-
stoffgemische und andere ungesättigte Kohlenstoffverbindungen
mit Wassergas auf katalytischem Wege umsetzen lassen (vgl. z.B.
franz. Patent 860 299). Hierbei entstehen sauerstoffhaltige
Produkte von meist aldehyd- oder ketoartiger Beschaffenheit. Bei
derartigen Umsetzungen hat man bisher in möglichst wasserfreien
Medien gearbeitet, wobei Reaktionsdrucke von wenigstens 20 atü
und Umsetzungstemperaturen von annähernd 50 bis 200°C zur
Anwendung kamen.

Es wurde gefunden, daß man eine derartige katalytische
Wassergasanlagerung bei unterhalb von 200°C, gegebenenfalls bei
weit unterhalb von 200°C liegenden Temperaturen mit großem Vor-
teil in Gegenwart von Wasser durchführen kann. Die bei der
Reaktion vorhandene Wassermenge richtet sich nach der Siedelage
der zu behandelnden Olefine oder Olefingemische. Hierbei ist es
zweckmäßig, wenn bei der Verarbeitung von Olefingemischen niede-
rer Siedelage geringe und bei Verarbeitung von Ausgangsstoffen
hoher Siedelage größere Wassermengen zur Anwendung gebracht
werden. Die Wassermenge kann in weiten Grenzen schwanken und je
nach Siedelage 0,1 bis 100 Vol.-% des zur Umsetzung kommenden
olefinischen Kohlenwasserstoffs umfassen.

Bei Gegenwart von Wasser ergeben sich erhöhte Ausbeu-
ten an wertvollen sauerstoffhaltigen Produkten. Die Ausbeute-
steigerung kann bis zu 300 % erreichen. Die erforderliche Reak-
tionszeit wird durch das vorhandene Wasser beeinflusst.

Weitere Einzelheiten sind den nachfolgenden Ausführungs-
beispielen zu entnehmen.

Ausführungsbeispiel 1

Von einem olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch, das
zwischen 41 - 74°C siedete und 73 % Olefine enthielt, wurden
710 g mit 45 g eines reduzierten Kobalt-Thorium-Magnesium-
Kieselgur-Kontaktes vermischt und in einem druckfesten Rührwerk-
gefäß 17 Stunden lang mit Wassergas behandelt. Hierbei wurde

unter lebhafter Durchrührung ein Reaktionsdruck von 150 atü und eine Arbeitstemperatur von 135°C aufrecht erhalten. Aus dem entstehenden Reaktionsprodukt konnten 180 g sauerstoffhaltige Verbindungen isoliert werden, die mit salzsaurem Hydroxylamin Oxime bildeten.

Wurde abweichend von dieser bisher üblichen Arbeitsweise bei sonst gleichen Bedingungen unter Zusatz von 35 cbm Wasser gearbeitet, das dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde, so konnte die Wassergasbehandlung bereits in 14 Stunden beendet werden. Im Endprodukt waren insgesamt 495 g oximbildende Produkte vorhanden.

Ausführungsbeispiel 2

Von einem zwischen 74 - 103° siedenden Kohlenwasserstoffgemisch, das 80 % Olefine enthielt, wurden 712 g mit 45 g des im ersten Beispiel verwendeten Kontaktes vermischt und diese Mischung 9 Stunden lang bei 136°C und 140 bis 160 atü mit Wassergas behandelt. Im Endprodukt waren 300 g oximbildende Stoffe vorhanden.

Wurde die gleiche Olefinmenge mit 40 g Wasser vermischt und danach 10 Stunden unter gleichen Bedingungen mit Wassergas behandelt, so konnten aus dem Reaktionsprodukt 412 g oximbildende Stoffe isoliert werden.

Ausführungsbeispiel 3

Von einem zwischen 156 - 179°C siedenden Kohlenwasserstoffgemisch, das 50 % Olefine enthielt, wurden 1480 g mit 90 g des erwähnten Kobaltkontaktes vermischt und darauf 9 Stunden lang bei 137°C und 155 atü mit Wassergas behandelt. Aus den erhaltenen Reaktionsprodukten ließen sich 226 g oximbildende Verbindungen isolieren.

Wurde die gleiche Olefinmenge vorher mit 40 g Wasser vermischt und danach unter denselben Reaktionsbedingungen 17 Stunden lang mit Wassergas behandelt, so konnten aus den erhaltenen Endprodukten 670 g oximbildende Anteile gewonnen werden.

Ausführungsbeispiel 4

Von einem zwischen 239 - 258°C siedenden Kohlenwasserstoffgemisch, das zu 52 % aus Olefinen bestand, wurden 778 g mit 45 g des erwähnten Kobaltkontaktes vermischt und darauf

4 Stunden lang bei 138°C und 148 atü mit Wassergas behandelt. Aus den entstehenden Reaktionsprodukten ließen sich 100 g oximbildende Bestandteile gewinnen.

Wurde die gleiche Olefinmenge (778 g) vorher mit 540 g Wasser vermischt und darauf unter denselben Reaktionsbedingungen 10 Stunden lang mit Wassergas behandelt, so konnte man aus dem Reaktionsprodukt 320 g oximbildende Stoffe isolieren.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen durch katalytische Wassergasanlagerung an Olefine oder olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unterhalb von 200°C , gegebenenfalls weit unterhalb von 200°C in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt wird, wobei überatmosphärische Reaktionsdrucke zur Anwendung kommen.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Wasserausatz auf 0,1 bis 100 Vol.-% der zu behandelnden Kohlenwasserstoffmenge beläuft.

ROUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT