

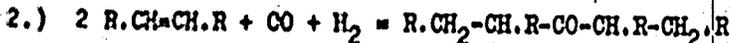
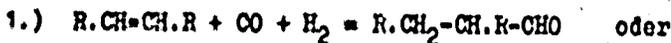
Eigene Anm.

E. R.
113

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen aus olefinischen Primärprodukten der Kohlenoxydhydrirung.

219

Aus olefinischen Primärprodukten der katalytischen Kohlenoxydhydrirung kann man durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, z.B. mit Hilfe von Wassergas, sauerstoffhaltige Verbindungen, z.B. Aldehyde und Ketone, gewinnen. Derartige Umsetzungen erfolgen nach Maßgabe der nachstehenden Gleichungen, in denen "R" ein beliebiges Radikal oder ein Wasserstoffatom bedeutet.



Es entstehen eindeutige, von der Molekülgröße des verwendeten Olefines abhängige Sauerstoffverbindungen (Oxoverbindungen).

Derartige Oxoverbindungen lassen sich durch weitere Umsetzungen leicht in Alkohole oder Säuren überführen.

Es wurde beobachtet, daß die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff ungünstig verläuft, wenn die Ausgangs-olefine größere Mengen sauerstoffhaltiger Nebenprodukte enthalten. Dies ist z.B. der Fall, wenn die Kohlenwasserstoff-Synthese bei erhöhtem Druck mit Eisenkatalysatoren ausgeführt wird. Unter diesen Bedingungen weisen die Primärprodukte erhebliche Mengen störender Sauerstoffverbindungen auf, z.B. Alkohole, Säuren, Ester, Ketone, Aldehyde und ähnliche Derivate. Sie erschweren die nachfolgende Weiterverarbeitung auf einheitliche Produkte in empfindlicher Weise. Vor allen Dingen machen sie die genaue Abtrennung der einzelnen Olefinfraktionen

200314

unmöglich, weil ihre Anwesenheit die Siedegrenzen der verschiedenen Molekülgrößen in unübersichtlicher Weise verwischt.

Zur Vermeidung dieser Nachteile werden die sauerstoffhaltigen Primärprodukte der Kohlenoxydhydrierung vor der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff einer sauerstoff-
abspaltenden Vorbehandlung unterzogen. Die gewünschte Sauerstoffabspaltung kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man die Primärprodukte in flüssiger Phase oder dampfförmig bei erhöhten Temperaturen mit Katalysatoren behandelt, welche den Sauerstoff in Gestalt von Wasser, Kohlensäure oder anderen einfachen Verbindungen abspalten. Eine derartige Vorbehandlung läßt sich z.B. mit Aluminiumoxyd, Thoriumdioxid, Chromoxyd oder Siliciumoxyd ausführen. Statt dessen kann man die sauerstoffhaltigen Primärprodukte auch mit wasserentziehenden Mitteln, wie z.B. mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zinkchlorid usw., behandeln.

Die Vorteile einer vorherigen Desoxydation des mit Wassergas zu kondensierenden olefinischen Kohlenwasserstoffgemisches sind mehrfacher Art.

Der hauptsächlichste Vorteil besteht darin, daß ein Gehalt an sauerstoffhaltigen Primärprodukten die destillative Auftrennung sowohl der primär vorhandenen Olefine als auch der aus ihnen durch Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung erhaltenen Reaktionsprodukte erschwert. Reine Kohlenwasserstoffe kann man verhältnismäßig leicht in enggeschnittene Fraktionen gleicher Molekülgröße, wie z.B. C_8 , C_9 , C_{10} -Kohlenwasserstoffe, trennen, wobei die einzelnen Fraktionen aus paraffinischen und olefini-

100215

schen Isomeren bestehen. Die Siedelücken zwischen den Kohlenwasserstoffgemischen der einzelnen Molekülgrößen ermöglichen eine ausreichende Trennung in die gewünschten Einzelolefine. Ein gleiches gilt für die Abtrennung der hieraus gewonnenen Oxoverbindungen von gleichzeitig vorhandenen Paraffinen. Sobald sauerstoffhaltige Verbindungen unregelmäßiger Art bereits primär vorhanden sind, verschwinden diese Siedelücken.

Im Temperaturbereich von 150 - 200° sieden die reinen Paraffin- und Olefin-Kohlenwasserstoffe mit Siedespannen von rund 20° (C₉-Fraktionen z.B. bei 150°, C₁₀-Fraktionen bei 173°, C₁₁-Fraktionen bei 196°). Sie lassen sich daher durch Fraktionierung leicht voneinander trennen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkoholen sieden im gleichen Temperaturbereich auch noch folgende Verbindungen: C₆-Alkohole von 120 - 155°, C₇-Alkohole von 131 - 175°, C₈-Alkohole von 147 - 210°. In Wirklichkeit liegen diese Verhältnisse noch wesentlich verwickelter, weil nicht nur Alkohole sondern auch Ketone, Aldehyde, Kohlen-säuren und Ester vorhanden sind.

Unter diesen Umständen ist eine fraktionierte Abtrennung der einzelnen Kohlenwasserstoff-Gruppen nicht mehr möglich, insbesondere auch deshalb nicht, weil bei Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen die Siedegrenzen unscharf werden, so daß die Thermometerwerte keine einwandfreie Grundlage mehr für die Abnahme der Fraktionen bilden. Eine einfache Reindarstellung der Reaktionsprodukte wird damit unmöglich. Werden jedoch die primär vorhandenen Sauerstoffderivate in der angegebenen Weise vorher entfernt, so fallen diese Schwierigkeiten fort.

Bei der Herstellung von Fettsäuren und Seifen aus Oxoverbindungen werden im allgemeinen die einzelnen Molekülgrößen nicht getrennt gewonnen, sondern das Oxogemisch unmittelbar weiterverwendet. Hierbei ist die Verarbeitung sauerstoffhaltiger Primärprodukte der Kohlenoxydhydrierung ohne vorherige Abscheidung der Sauerstoffverbindungen noch unvorteilhafter als bei der Gewinnung von Alkoholen. Denn ohne die erfindungsgemäß beschriebene Vorbehandlung der Ausgangskohlenwasserstoffe mischen die Fettsäuren bzw. Seifen sowohl von den reinen nicht ungesättigten Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden, was verhältnismäßig leicht möglich ist, als auch von den unregelmäßig sauerstoffhaltigen Nebenprodukten befreit werden. Die Abscheidung der letztgenannten Verunreinigungen ist bisher in befriedigender Weise überhaupt nicht möglich.

Anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels möge das Verfahren genauer erläutert werden.

Ausführungsbeispiel.

Aus Wassergas wurde in der üblichen Weise mit Hilfe eines Eisenkatalysators, der neben 100 Teilen Fe bzw. Fe-Oxyd etwa 5 Teile Cu, 10 Teile CaO und 100 Teile Kieselgur enthielt, bei 15 atü und 245° ein primäres Kohlenwasserstoffgemisch synthetisiert und hieraus eine zwischen 200 - 320° siedende Schwerölfraction abgetrennt. Sie enthielt etwa 30 Vol.-% olefinische Kohlenwasserstoffe und 4 - 5 Gew.-% Sauerstoff. Diese Schwerölfraction leitete man in verdampftem Zustande bei 300 - 400° über wasserfreie schwer reduzierbare Metalloxyde, wie z.B. Aluminiumoxyd (Al_2O_3), Thoriumoxyd (ThO_2), Chromoxyd

200217

(Cr_2O_3), Siliciumoxyd (SiO_2) oder ihre gegenseitigen Mischungen. Nach dem Verlassen des Katalysators enthielt das Kohlenwasserstoffgemisch nur noch etwa 0,5 Gew.-% Sauerstoff, während sein Gehalt an olefinischen Kohlenwasserstoffen auf 55 Vol.-% gestiegen war.

Durch Destillation wurde das vorbehandelte Schweröl in einzelne Fraktionen zerlegt und dann durch Wassergasanlagerung auf Oxoverbindungen weiterverarbeitet.

Bei der Destillation ergaben sich aus 1000 kg vorbehandeltem Schweröl beispielsweise 200 kg einer zwischen 235 - 255° siedenden Kohlenwasserstofffraktion. Sie enthielt etwa 50 Vol.-% olefinische Kohlenwasserstoffe, während die gleiche Fraktion ohne vorhergehende Abspaltung der primären Sauerstoffverbindungen nur 27 Vol.-% Olefine enthielt.

An die vorbehandelte Schwerölfraction wurde unter Verwendung eines Kobaltkatalysators bei 150 atü und 120° Wassergas angelagert. Anschließend fand bei 150 atü und 190° eine Hydrierung bis zur Alkoholbildung statt. Aus dem entstehenden Alkoholgemisch wurden durch destillative Auftrennung 98 kg Pentadecylalkohol (C_{15} -Alkoholgemisch) abgeschieden.

Ohne die erfindungsgemäße vorherige Sauerstoffabspaltung ließ sich infolge mangelnder Trennmöglichkeit die Gewinnung dieses Alkohols nicht ausführen.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen aus olefinischen Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärprodukte der Kohlenoxydhydrierung vor der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff einer sauerstoffabspaltenden Vorbehandlung unterzogen werden.

HUICHemie Aktiengesellschaft