



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 1. Februar 1955

Klasse 360

Gesuch eingereicht: 21. März 1952, 18¼ Uhr. — Patent eingetragen: 30. November 1954.
(Priorität: Deutschland, 24. März 1951.)



Zusatzpatent zum Hauptpatent Nr. 294687.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten (Deutschland).

Verfahren zur katalytischen Wassergasanlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Das Hauptpatent betrifft ein Verfahren zur Formylierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch katalytische Wassergasanlagerung unter Verwendung von Katalysatoren, die aus Verbindungen von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems bestehen und kleine Säuremengen enthalten, die dem Katalysator eine saure Reaktion verleihen. Neben den großen Vorteilen, welche diese Katalysatoren bei der Ausführung der Oxo-Synthese bieten, macht sich der Übelstand unangenehm bemerkbar, daß gegenüber von metallischen oder öllöslichen Katalysatoren die Reaktionsdauer erheblich verlängert ist.

Bei Verwendung eines reduzierten Kobalt-Magnesium-Kieselgur-Katalysators ist die Wassergasanlagerung an ein 50%iges Olefin-Paraffin-Gemisch nach 15—18 Minuten praktisch vollständig beendet. Mit einer sauren wäßrigen Kobaltsulfat-Magnesiumsulfat-Lösung braucht man dagegen zur Durchführung der gleichen Umsetzung annähernd 60 Minuten.

Es wurde nun gefunden, daß sich bei dem in der Hauptpatentschrift beschriebenen Verfahren die Reaktionszeit erheblich verkürzen läßt, wenn man Mittel zusetzt, welche die Oberflächenspannung herabsetzen. Man kann diese Mittel z. B. der wäßrigen Katalysatorlösung oder dem zu verarbeitenden Kohlenwasserstoffgemisch zusetzen. Besonders gut sind hierfür Alkylarylsulfonate oder Salze von aromatischen oder naphthenischen Sulfo Säuren geeignet.

Natürlich sollten sich die oberflächenspannungsherabsetzenden Mittel bei den in Frage kommenden Temperaturen, in der Regel bis zu 200° C, nicht zersetzen.

Bei Verwendung der hauptsächlich in Frage kommenden Alkylarylsulfonate wird eine optimale Wirkung erreicht, wenn man je Liter der Katalysatorlösung 0,2 g Alkylarylsulfonat zusetzt.

Beispiel:

Aus einem mit Eisenkatalysatoren gewonnenen Kohlenoxydhydrierungsprodukt wurde eine C₉-Fraktion abgetrennt, die folgende Kennzahlen aufwies:

Dichte	D ₂₀ =	0,740	
Neutralisationszahl	NZ =	0	
Esterzahl	EZ =	0	50
Hydroxylzahl	OHZ =	105	
Carbonylzahl	COZ =	4	
Jodzahl	JZ =	100	

Von dieser C₉-Fraktion wurden 1000 cm³ mit 1000 cm³ einer Katalysatorlösung vermischt, die 80 g Kobaltsulfat-Heptahydrat (CoSO₄·7H₂O) und 160 g Magnesiumsulfat-Heptahydrat (MgSO₄·7H₂O) enthielt, und mit Oxalsäure auf einen p_H-Wert von 3,9 eingestellt worden war.

Die Mischung aus Kohlenwasserstoff und Katalysatorlösung wurde bei 150—160° C und 150—170 kg/cm² in einem mit magnetischem Rührwerk versehenen Druckgefäß 30 Minu-

ten unter dauernder Zuleitung eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches behandelt. Die Jodzahl der Reaktionsmischung war nach dieser Zeit auf 40 gefallen, was einer 60%igen Umsetzung der vorhandenen Olefine entsprach.

Wenn die gleiche C₉-Fraktion, die ungefähr 50 Volumprozent Olefine enthielt, vor der Umsetzung mit steigenden Mengen eines Alkylarylsulfonates vermischt wurde, so ergaben sich folgende Ergebnisse:

	Sulfonat-Zusatz g/l Katalysatorlösung	Jodzahl des Reaktionsproduktes	Umsetzungsgrad in 30 Minuten	
10	0,2	21	79%	
	0,5	22	78%	
	1,0	26	74%	
	1,5	28	72%	45
	2,0	33	67%	
15	3,0	39	61%	
	0	40	60%	

Diese Zahlen lassen erkennen, daß die optimale Wirkung von zugesetzten Alkylarylsulfonaten bei einer Menge von 0,2—0,5 Teilen Sulfonat je 1000 Raumteile Katalysatorlösung liegt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Formylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch katalytische Wassergasanlagerung nach dem Patentanspruch des Hauptpatentes, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel zugesetzt werden, welche die Oberflächenspannung herabsetzen.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Oberflächenspannungsherabsetzung verwendeten Mittel der wäßrigen Katalysatorlösung zugesetzt werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Oberflächenspannungsherabsetzung verwendeten Mittel dem zu formylierenden ungesättigten Kohlenwasserstoff zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herabsetzung der Oberflächenspannung Alkylarylsulfonate verwendet werden.

4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorlösung 0,2—0,5 Teile Alkylarylsulfonat je 1000 Raumteile Lösung zugesetzt werden.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft.

Vertreter: Dr. Schoenberg, Basel.