



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **206 370**

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 29/16

C 07 C 27/20

C 07 C 31/125

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2365 527

(22) 05.01.82

(44) 25.01.84

- (71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA, DD
(72) KOHL, GUENTER, DR. DIPL.-CHEM., DD; SCHROEDER, LOTHAR, DR. DIPL.-CHEM., DD; FISCHER, HORST, DIPL.-ING., DD; KINNE, MANFRED, DIPL.-ING., DD; SCHMUCK, RUDI, DR. DIPL.-CHEM., DD; BETHKE, HANS-JOERG, DIPL.-CHEM., DD; WYSOZKI, MAKSIM P., DR. DIPL.-CHEM., SU; IMJANITOW, NAUM S., DR. DIPL.-ING., SU; KUWAJEW, BORIS J., DR. DIPL.-ING., SU; MONACHOWA, NATALJA J., DIPL.-CHEM., SU
(73) siehe (72)
(74) DR. DR. HERBERT SCHINKE, VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", 4220 LEUNA 3

(54) VERFAHREN ZUR HYDROFORMYLIERUNG VON LANGKETTIGEN OLEFINEN

(57) Die Erfindung besteht in einem Verfahren zur Hydroformylierung von langkettigen Olefinen durch Umsetzung von monoolefinischen Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei erhöhten Temperaturen und erhöhten Drücken in Gegenwart von Kobaltcarbonylphosphinkomplexen als Katalysator zur Herstellung von langkettigen, vorwiegend unverzweigten Alkoholen als Rohstoffe zur Tensidversorgung. Das Verfahren wird verwirklicht, indem Dehydrierolefine im C-Zahlbereich C₁₀-C₁₈, die vorwiegend innenständige Olefine enthalten, in Gegenwart von gelöstem Wasser zur Reaktion gebracht werden. Besonders überraschend ist die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im Lösungsbereich, die im Gegensatz zum Bekannten steht.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 04. 12. 1981

LP 8164

Titel der Erfindung

Verfahren zur Hydroformylierung von langkettigen Olefinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von langkettigen Olefinen durch Umsetzung von monoolefinischen Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei erhöhten Temperaturen und erhöhten Drücken in Gegenwart von Kobalt-carbonylphosphinkomplexen als Katalysator zur Herstellung von langkettigen, vorwiegend unverzweigten Alkoholen als Rohstoffe zur Tensiderzeugung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von vorwiegend unverzweigten Alkoholen, ausgehend von langkettigen, innenständigen Olefinen mittels Kobaltcarbonylphosphinkomplexen, ist bereits beschrieben.

Aus der US-PS 3 984 486 ist bekannt, durch den Einsatz von Phosphinen und eine Vorreaktion der innenständigen Olefine nur mit diesem Phosphin oder mit Phosphin und Kohlenmonoxid und nachfolgender Zugabe von Synthesegas Kohlenmonoxid und Wasserstoff oder nur Wasserstoff eine erhöhte Ausbeute an geradkettigen Verbindungen zu erreichen.

Die Anlagerung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid verläuft unter den Bedingungen der Hydroformylierung hinsichtlich der verschiedenen stellungsisomeren Olefine mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Explizit wurde für stellungsisomere Heptene und Octene (A. Hershman, J. H. Craddock, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 7, 226 (1968) und W. Kniese, H. J. Nienburg, R. Fischer, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 133) nachgewiesen, daß die innenständigen Isomeren um den Faktor 3 langsamer reagieren, daß die Hydroformylierung sehr selektiv an der 1-Stellung erfolgt, daß aber durch das Kobaltcarbonylphosphinsystem die Isomerisierung der Olefine unter den Hydroformylierungsbedingungen nicht in dem Maße katalysiert wird wie vergleichsweise durch einen nichtmodifizierten Kobaltcarbonylkatalysator.

Die bekannten Tatsachen führten zu der Feststellung (B. Fell, Mitteilungsblatt Chem. Ges. DDR 26 (1978) 8, 179), daß innenständige Olefine eine derart verminderte Aktivität haben, daß ein Verfahren technisch uninteressant ist.

Des weiteren ist bekannt, daß durch die Zugabe von Wasser (R. Iwanaga, Bull. chem. Soc. Japan 35, 871 (1962) die Geschwindigkeitskonstante der Hydroformylierungsreaktion erniedrigt wird.

Das bekannte Verfahren löst zwar die gestellte Aufgabe, ausgehend von vorwiegend innenständigen, langkettigen Olefinen Tensidrohstoffqualität zu erzeugen, als technisch uninteressant erweist sich aber die zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit dieser Olefine in Gegenwart des modifizierten Katalysatorsystems, welches einzig und allein nur aus die-

sen Olefinen zu Tensidrohstoffen mit einem niedrigen Anteil verzweigter Produkte führt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, die Möglichkeit zu eröffnen, mittels des Kobaltcarbonylphosphinkomplexes auch langkettige, innenständige Olefine technisch zur Tensidrohstoffherstellung zu nutzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, die Reaktionsgeschwindigkeit der innenständigen, langkettigen Olefine so zu erhöhen, daß mit vertretbarem technischen Aufwand die Umwandlung in vorwiegend geradkettige Alkohole gewährleistet wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Hydroformylierung von langkettigen Olefinen durch Umsetzung von monoolefinischen Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei erhöhten Temperaturen und erhöhten Drücken in Gegenwart von Kobaltcarbonylphosphinkomplexen als Katalysator gelöst, indem Dehydrierolefine im C-Zahlbereich C_{10} - C_{18} , die vorwiegend innenständige Olefine enthalten, in Gegenwart von gelöstem Wasser zur Reaktion gebracht werden.

Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit der Hydroformylierungsreaktion erhöht wird, wenn mit einem Wasseranteil von 0,3 - 0,9 Gew.-% im Reaktionsgemisch gearbeitet wird.

Die Olefinumsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt dadurch, daß die Reaktion bei Temperaturen von 393 - 493 K und Drücken von 5 - 15 MPa mit Gasverhältnissen H_2 : CO von 2 : 1 - 1 : 2 durchgeführt wird.

Das besondere Merkmal des neuen Verfahrens besteht darin, daß in dem Reaktionsgemisch Wasser in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bis zu einem Massegehalt von 0,9 Gew.-%

gelöst wird.

Die Dehydrierolefine, die durch ein Molsiebverfahren als konzentrierte Olefine gewonnen werden, sind als getrocknet anzusehen. Im Originalprodukt wird ein Wasseranteil kleiner als 0,05 Gew.-% bestimmt. Die nachfolgende Tabelle gibt den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gemäß des neuen Verfahrens an.

Tabelle 1

Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) bei verschiedenen Wassergehalten.

Kobaltkonzentration: 0,6 Gew.-%, PR_3 : Co = 2,7

(R = Lauryl-), Druck: 0,9 MPa, H_2 : CO = 2 : 1

Olefinkonz. (Gew.-%)	Wassergehalt (Gew.-%)	Reaktions- temperatur (K)	RGK ($\cdot 10^{-3} \cdot \text{sec.}^{-1}$)
67 bis 3,8	0,03	453	0,1
64 bis 6,2	0,3	453	0,2
60 bis 4,8	0,9	453	0,38
65 bis 5,2	0,03	473	0,34
61 bis 6,8	0,3	473	0,77
66 bis 3,9	0,9	473	1,4

Besonders Überraschend ist die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im Lösungsbereich, die im Gegensatz zum Bekannten steht. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante stellt die summare Größe verschiedener komplizierter Reaktionsabfolgen dar, deren Veränderungen am erfindungsgemäßen Olefingemisch nicht absehbar sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit aliphatischen Phosphinen oder Phosphingemischen, wobei die Phosphine auch verschiedene Reste tragen können, mit Phosphinresten von C_2 - C_{19} ausgeführt werden. Das Verhältnis P/Co ist für das neue Verfahren nicht erheblich.

Das Verfahren wird an folgenden Beispielen weiter erläutert:

Beispiel 1

In einem Hydroformylierungsreaktor von 40,6 l Reaktionsvolumen werden bei 453 K und 9 MPa 13,8 kg/h Dehydrierolefingemisch $C_{11} - C_{14}$ (2,4 % Olefin-(1)) mit 6,3 kg/h Kobaltcarbonyl-phosphinkomplex tragendem Lösungsmittel mit H_2/CO -Synthesegasgemisch zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch hat einen Wassergehalt von 0,3 Gew.-% und einen Kobaltgehalt von 0,27 Gew.-%.

Das Olefin wird unter den Bedingungen zu 24 % umgesetzt.

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1, führt dem System bei 473 K ein Gemisch von 2,4 kg/h Dehydrierolefingemisch mit 20,5 kg/h Lösungsmittel zu. Das Reaktionsgemisch hat einen Kobaltgehalt von 0,18 Gew.-% und einen Wassergehalt von 0,9 Gew.-%. Das Olefin wird unter den Bedingungen zu 72 % umgesetzt.

Vergleichsbeispiel

In einem Hydroformylierungsreaktor von 40,6 l Reaktionsvolumen werden bei 473 K und 9 MPa 13,8 kg/h Dehydrierolefingemisch (2,4 % Olefin-(1) mit 1,2 kg/h Trilaurylphosphin und 4,1 kg/h Alkoholgemisch $C_{12} - C_{15}$ sowie 0,12 kg/h Dikobaltoctacarbonyl mit H_2/CO -Synthesegasgemisch zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch hat einen Wassergehalt von 0,03 Gew.-%. Das Olefin wird unter den Bedingungen zu 30 % umgesetzt.

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1, führt dem System bei 483 K ein Gemisch von 8,4 kg/h Dehydrierolefingemisch $C_{15} - C_{18}$ mit 12,9 kg/h Lösungsmittel zu. Das Reaktionsgemisch hat einen Kobaltgehalt von 0,23 Gew.-% und einen Wassergehalt von 0,6 Gew.-%.

Das Olefin wird unter den Bedingungen zu 84 % umgesetzt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Hydroformylierung von langkettigen Olefinen durch Umsetzung mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei erhöhten Temperaturen und erhöhten Drücken in Gegenwart von Kobaltcarbonylphosphinkomplexen als Katalysator, gekennzeichnet dadurch, daß Dehydrierolefine im C-Zahlbereich $C_{10} - C_{18}$, die vorwiegend innenständige Olefine enthalten, in Gegenwart von gelöstem Wasser zur Reaktion gebracht werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion bei Temperaturen von 393 - 493 K und Drücken von 5 - 15 MPa mit Gasverhältnissen H_2/CO von 2 : 1 bis 1 : 2 durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Wasserkonzentration im Reaktionsgemisch 0,3 bis 0,9 Gew.-% beträgt.