

Erteilt auf Grund des inzwischen aufgehobenen §30 Abs. 5 Pat.-Ges.



AUSGEGEBEN AM  
3. MARZ 1952

REICHSPATENTAMT  
**PATENTSCHRIFT**

3907

Nr 767 223

KLASSE 120 GRUPPE 502

J 74736 IV d/120

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München  
(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften  
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949).

Dr. Wilhelm Wenzel, Frankfurt/Main,  
Dr. Paul-Herold und Dr. Alois Gemassmer, Wohnort unbekannt  
sind als Erfinder genannt worden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
(I. G. Farbenindustrie A. G. »In Auflösung«),  
Ludwigshafen/Rhein

**Verfahren zur Herstellung von Alkoholen**

Patentiert im Deutschen Reich vom 2. April 1948 an  
Patenterteilung bekanntgemacht am 10. Januar 1952

Es ist bekannt, daß man durch Anlagern  
von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ole-  
finische Doppelbindungen enthaltende Kohlen-  
stoffverbindungen in Gegenwart carbonyl-  
bildender Metalle, insbesondere Kobalt, als  
Katalysatoren sauerstoffhaltige Verbindun-  
gen, wie Aldehyde, Ketone u. dgl., herstellen  
kann (sog. Oxoreaktion). Man hat hierfür  
schon Olefine verschiedener Herkunft vor-  
geschlagen, meist solche, die durch Spaltung  
von Kohlenwasserstoffen erhalten würden,  
ferner auch schon ein synthetisches Leicht-  
benzin. Verwendet man Spaltolefine oder

solche Olefine, die durch Kohlenoxydhydrie-  
rung unter gewöhnlichem oder erhöhtem  
Druck über Kobaltkatalysatoren entstanden  
sind, so entstehen die Oxoprodukte (nach  
einer Hydrierung mit Wasserstoff die Alko-  
hole) in einer Ausbeute, die, berechnet auf  
die vorhandenen umsetzungsfähigen Olefine,  
meist 80 bis 90% beträgt, wenn man die als  
Nebenprodukte entstehenden höhermoleku-  
laren Anteile einrechnet.

Es wurde nun gefunden, daß man als Aus-  
gangsstoffe für diese Umsetzung besonders  
vorteilhaft solche Reaktionsprodukte von

15

20

25

Kohlenoxyd mit Wasserstoff verwendet, die mit Hilfe von Katalysatoren der Eisengruppe, besonders Eisen, bei erhöhten, insbesondere mittleren Drucken und bei Temperaturen unter 250°, vorzugsweise bei solchen Temperaturen erhalten wurden, die niedriger sind als die, bei denen der gleiche Katalysator praktisch nur Kohlenwasserstoffe liefert. Diese Reaktionsprodukte enthalten mehr oder weniger große Mengen von Verbindungen, die weder Olefine noch andere Kohlenwasserstoffe sind. Sie lassen sich zusammen mit diesen gleichzeitig entstandenen Verbindungen verwenden, wobei man nach der Anlagerung und der Reduktion mehr neugebildete Alkohole erhält, als der verbrauchten Menge der olefinische Doppelbindungen enthaltenden Kohlenstoffverbindungen und den obengenannten Ausbeuten entspricht. Dies ist auch dann der Fall, wenn man den bereits in dem Ausgangsstoff vorhandenen Gehalt an Alkoholen in Rechnung stellt. Man hätte annehmen sollen, daß zunächst entstehende Aldehyde mit den Alkoholen Acetale bilden würden, die die Ausbeuten vermindern, gegebenenfalls auch unerwünschte Nebenreaktionen veranlassen. Dies ist jedoch überraschenderweise nicht der Fall. Zwecks Erhaltung bestmöglicher Ausbeuten wird das Rohprodukt ohne Entfernung der vorhandenen Nebenbestandteile, wie Ester, Aldehyde und Ketone, Säuren u. dgl., als Ausgangsstoff verwendet. Offenbar werden diese Nebenbestandteile durch die Oxoreaktion und die anschließende Hydrierung ebenfalls zum Teil oder ganz in Alkohole übergeführt. Ein sehr wichtiger Vorteil ist außerdem dadurch gegeben, daß man Ausgangsstoffe mit Hilfe von Eisenkatalysatoren gewinnt, die billiger und leichter zugänglich sind als die Kobaltkatalysatoren.

Ein weiterer Vorteil der Arbeitsweise ergibt sich mitunter aus der Zusammensetzung der so entstandenen Alkohole. Die über Eisenkatalysatoren bei Mitteldruck durch Kohlenoxydreduktion entstandenen Alkohole sind nämlich überwiegend geradkettig, die aus den Olefinen durch Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung und nachträgliche Hydrierung entstandenen dagegen zu einem großen Teil verzweigt. Die Mischung der ursprünglich in dem Ausgangsstoff vorhandenen und der durch die Oxoreaktion entstandenen Alkohole verhält sich in manchen Fällen besonders günstig, z. B. wenn Ester für Schmieröle hergestellt werden sollen, die außer einem tiefen Stockpunkt eine genügende Polhöhe aufweisen sollen.

Der Alkoholgehalt der Ausgangsstoffe kann innerhalb weiter Grenzen liegen. In manchen Fällen beträgt er 10 bis 20%. Er kann je-

doch durch Anwendung tiefer Temperaturen bei der Kohlenoxydreduktion auf 30, 50 und sogar 70% und mehr gebracht werden. Der Olefingehalt der Ausgangsstoffe kann in etwa ebenso breitem Maße schwanken. Der Synthesedruck für die Herstellung der Ausgangsstoffe kann gleichfalls sehr verschieden sein, z. B. 8, 20, 40 at und mehr betragen.

Besonders geeignet für die Umsetzung nach der Erfindung ist ein Ausgangsstoff, der unter Gasumwälzung und Abscheidung der bei der Synthese gebildeten höhermolekularen Verbindungen aus dem Gaskreislauf hergestellt wurde.

Für die Oxoreaktion und die Hydrierung sind praktisch alle olefinhaltigen Fraktionen der genannten Syntheserzeugnisse verwendbar. Es können schmale Ausschnitte oder auch das gesamte Erzeugnis angewandt werden. Der Ausgangsstoff kann vor Einführung in die Oxoreaktion zur Entfernung anorganischer Bestandteile, z. B. Katalysatoranteile, einer besonderen Behandlung unterworfen werden. Dagegen brauchen organische Bestandteile im wesentlichen nicht entfernt zu werden.

#### Beispiel

Als Ausgangsstoff für die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine dient eine von 160 bis 180° siedende Fraktion eines Erzeugnisses, das durch Leiten von feingereinigtem Wassergas über einen sog. Eisenschmelzkatalysator, hergestellt durch Schmelzen von Eisen mit aktivierenden Zusätzen im Sauerstoffstrom und Reduzieren des dabei gebildeten Eisenoxyduloxys, bei 194° und 25 at erhalten wurde. Die genannte Fraktion enthält 54% Alkohole, 26% Olefine, 2,2% Ester und 7,3% Aldehyde, Ketone und Säuren. Sie wird mit 3% eines Kobaltkatalysators versetzt, der als Träger Kieselgur und als Aktivator geringe Mengen Thorium- und Magnesiumoxyd enthält. Dann wird ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch mit 250 at aufgepreßt und die Anlagerung bei 135° durchgeführt. Das Produkt wird dann noch mit Wasserstoff bei 250 at Druck und 180° hydriert. Das hierbei erhaltene Erzeugnis wird von Katalysatoren sorgfältig abgetrennt und nach Zusatz von Borsäure verestert. Das nicht veresterte Neutralöl wird abgetrieben. Nur 12% bezogen auf den ursprünglich vorhandenen Ausgangsstoff zeigen sich als nicht veresterbar. Alle übrigen Bestandteile sind, soweit sie nicht schon vorher Alkohole waren, durch die Anlagerung und Hydrierung in veresterbare Alkohole übergegangen. Der Alkoholanteil besteht also nicht nur aus den ursprünglich vorhandenen und den durch Umsetzung der olefinischen

Verbindungen neu entstandenen Alkoholen. Es haben sich auch aus den Nebenbestandteilen des Ausgangsstoffes veresterbare Alkohole gebildet. Die anschließende Verseifung der Borsäureester und Aufarbeitung der Alkohole bestätigt diesen Befund.

PATENTANSPRUCH:

10 Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch Anlagern von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck und in Gegenwart carbonylbildender Metalle als Kataly-

satoren an olefinische Doppelbindungen enthaltende Kohlenstoffverbindungen und 15 Reduktion der entstandenen Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsstoffe sauerstoffhaltige organische Verbindungen neben Olefinen enthaltende 20 Erzeugnisse verwendet, die durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei Temperaturen unter  $250^{\circ}$  mit Hilfe von Katalysatoren der Eisengruppe, vorzugsweise Eisen, und erhöhten Drücken, insbesondere bei mittleren Drücken, er- 25 halten wurden.