



Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren, die Metalle der Eisen-  
gruppe enthalten, und unter erhöhtem Druck, insbesondere bei mitt-  
leren Drucken, bei Temperaturen ausführt, die wesentlich unterhalb  
der unteren Grenze des für die vorzugsweise Bildung mehrgliedriger  
Kohlenwasserstoffe mit dem gleichen Katalysator geeigneten Tempe-  
raturbereichs liegen. Insbesondere arbeitet man zweckmässig bei  
mindestens um 20° tiefer liegenden Temperaturen und unterhalb 250°.  
Es gelingt hierbei, auch höhere Alkohole, z.B. solche mit einer  
Kohlenstoffzahl von 12 bis 18 oder mehr, z.B. 22 oder 23 oder  
auch darüber, in beachtlichen Mengen herzustellen.

Vorteilhaft verwendet man Eisenkatalysatoren. Sie können  
auf beliebige Weise hergestellt werden. Insbesondere kommen hoch-  
aktive Katalysatoren in Betracht, wie sie z.B. durch Schmelzen  
von zweckmässig mit aktivierenden Zusätzen versehenem Eisen im  
Sauerstoffstrom und anschliessende Reduktion oder durch Fällern  
von Hydroxyden, Carbonaten und dergl. aus eisenhaltigen Lösungen  
und Reduktion der gefällten Verbindungen erhalten werden. Mit  
diesen Katalysatoren erhält man z.B. bei Temperaturen von etwa  
175 bis 225° grosse Mengen sauerstoffhaltiger Erzeugnisse, wäh-  
rend bei höheren Temperaturen, z.B. bei 240 bis 280° und mehr,  
in bekannter Weise Kohlenwasserstoffe entstehen, bei denen  
sauerstoffhaltige Verbindungen nur als Verunreinigungen auftre-  
ten. Die Katalysatoren werden zweckmässig in kleinstückiger  
bezw. pulveriger Form angewandt. Sie können die bekannten akti-  
vierenden und bezw. oder stabilisierenden Zusätze, wie Alumi-  
nium-, Kalium-, Zink-, Manganoxyd, oder auch Metalle, wie  
Kupfer, Silber, ferner Arsen oder auch Salze, wie Borax und  
dergl., oder Silikate, z.B. Wasserglas, enthalten.

Die Bildung der Alkohole bei den erwähnten tieferen

Temperaturen wird durch eine sorgfältige Vorbehandlung der Katalysatoren zur Erzielung einer möglichst hohen Wirksamkeit sehr begünstigt. Im allgemeinen reduziert man die Katalysatoren mit Wasserstoff. Hierbei sowie bei der Überführung der Katalysatoren in die Umsetzungsgefäße ist es wichtig, jeglichen Zutritt von Sauerstoff zu vermeiden. Bei Anwendung sogenannter dichter Eisenkatalysatoren führt man die Reduktion besonders vorteilhaft unter hoher Durchsatzgeschwindigkeit des reduzierenden Gases aus, wie in dem Patent.....(Anmeldung I.70 151 IVd/120 vom 4. August 1941) beschrieben. Auch für die Erzeugung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe empfiehlt sich in den meisten Fällen eine Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff. Jedoch braucht sie nicht so weit zu gehen, und die Gegenwart von Sauerstoff hat hier einen geringeren Einfluss auf die Wirksamkeit der Katalysatoren als bei der Alkoholbildung. Die Katalysatoren können im Syntheseofen selbst oder auch in einem besonderen Gefäß reduziert werden.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff zu Alkohole enthaltenden Erzeugnissen kann man sowohl in der Gasphase wie unter Benetzung des Katalysators mit einer Flüssigkeit durchführen, wobei im letzten Fall sowohl die Natur wie die angewandte Menge der Flüssigkeit sehr verschieden sein können. Man kann die Flüssigkeit über den Katalysator rieseln lassen oder auch den ganzen Katalysatorraum mit einer ruhenden oder besser im Kreislauf geführten Flüssigkeit anfüllen (flüssige Phase). Diese Katalysatorbenetzungen dienen dazu, die Umsetzungswärme abzuführen oder auf dem Katalysator eine Spülwirkung zu erzielen und hochmolekulare, schwerlösliche Stoffe zu entfernen, oder auch dazu, ausserdem noch chemische Wirkungen zu erzielen. Beim Arbeiten in der flüssigen Phase kann man den Katalysator auch in feiner Verteilung in der Flüssigkeit aufschlämmen und dann das

umzusetzende Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unter starkem Rühren oder unter Verwendung anderer eine feine Verteilung bewirkender Mittel zuführen. Man kann aber auch den Katalysator in dem mit Flüssigkeit gefüllten Umsetzungsgefäss fest anordnen.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, gebildete Produkte schon abzuscheiden, nachdem das umzusetzende Gas nur einmal mit dem Katalysator in Berührung gekommen ist. Man kann aber auch das aus dem Katalysatorraum austretende Gas wieder durch den gleichen Raum, also im Kreislauf, oder in einen neuen Katalysatorraum leiten, ohne die Erzeugnisse völlig daraus zu entfernen. Im allgemeinen arbeitet man in mehreren Stufen mit Zwischenabscheidung.

Falls sich der nicht in den gebildeten flüssigen und festen organischen Verbindungen gebundene Sauerstoff des umgesetzten Gases im wesentlichen in Form von Wasser ausscheidet, so wird dieses gleichzeitig mit den Erzeugnissen aus dem Gas entfernt. Entstehen jedoch merkliche Mengen Kohlendioxyd, so ist es z.B. beim Arbeiten in mehreren Stufen zweckmässig, diese durch eine besondere Maßnahme, z.B. durch Druckwasserwäsche, zwischen den einzelnen Stufen zu entfernen.

Beim Arbeiten in mehreren Stufen ist es ferner vorteilhaft, in einer Stufe den Umsatz nicht allzu gross zu halten, sondern ihn zu begrenzen, wie z.B. in den Patenten....., und..... (Anmeldungen I.70 488 IVd/120 vom 24.Sept.1941, I.70 503 IVd/120 vom 25.Sept.1941 und I.71 725 IVd/120 vom 2. März 1942) beschrieben.

Sehr wichtig ist es, die Umsetzungswärme möglichst schnell abzuführen, um eine Überhitzung des Katalysators zu vermeiden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass eine Überhitzung der Katalysatorkörner, wie sie zumal bei der Umsetzung in der Gasphase leicht eintreten kann, für die gewünschte Bildung sauerstoff-

haltiger Erzeugnisse sehr schädlich ist. Man arbeitet deshalb zweckmässig in Öfen, die eine gute Wärmeabführung ermöglichen, z.B. in sogenannten Plattenöfen oder Röhrenöfen, z.B. solchen mit 14 mm lichter Rohrweite und Anordnung des Katalysators in den Rohren. Sehr geeignet sind auch Röhrenöfen, bei denen der Katalysator um die Rohre angeordnet ist und das Kühlmittel durch die Rohre fließt, wie sie z.B. in den Patenten ..... und ..... (Anmeldungen I. .... und I. .... (unsere Zeichen OZ 13 717 und OZ 13 716, abgesandt am 13. Oktober 1942) erläutert sind. Allgemeiner ist auch die Anordnung nach Patent..... (Anmeldung I. .... (unser Zeichen OZ 13 715, abgesandt am 13. Oktober 1942) ) anwendbar.

~~Beim Arbeiten in der flüssigen Phase oder unter Berieseln~~ des Katalysators kann die Umsetzungswärme in verschiedener Weise abgeführt werden, z.B. durch mittelbaren Wärmeaustausch mit einer das Umsetzungsgefäss umgebenden Flüssigkeit, wie auch durch Verdampfen eines Teils der im Umsetzungsgefäss befindlichen Flüssigkeit, wie auch ausserhalb des Umsetzungsraumes durch Abkühlen der nach aussen gebrachten Flüssigkeit.

Arbeitet man in Umsetzungsöfen, aus denen die entwickelte Wärme durch die Wände der Umsetzungsräume abgeführt wird, so verwendet man als Kühlmittel zweckmässig ein verdampfendes Medium, z.B. siedendes Wasser. Es können jedoch auch andere siedende Flüssigkeiten, z.B. Mittelöl, halogenierte Kohlenwasserstoffe usw., angewandt werden. Als Kühlmittel können aber auch hierbei nicht verdampfende Flüssigkeiten dienen, z.B. Diphenyl, entweder für sich oder im Gemisch mit anderen Stoffen, wie Diphenyloxyd, oder auch andere Flüssigkeiten.

Die Schichthöhe der Katalysatoren kann innerhalb weiter Grenzen liegen. Im allgemeinen beträgt sie 1 bis 5 m. In vielen

Fällen ist es jedoch vorteilhaft, besonders wenn man höhermolekulare Alkohole gewinnen will, die Schicht nicht allzu hoch zu wählen, z.B. nur 1,50 bis 3 m.

Das Verfahren lässt sich überraschenderweise schon bei Drucken ausführen, bei denen man bisher durch unmittelbare Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff langkettige Alkohole nicht erzeugen konnte. So kann man z.B. bei 10, 14, 18, 25, 50 und mehr at arbeiten. Im allgemeinen ist der Bereich von 16 bis 30 at der günstigste. Beim Arbeiten in der Gasphase ist es gemäss Patent....(Anmeldung I.71 916 IVd/120 vom 28. März 1942) vorteilhaft, Drucke unterhalb 30 at anzuwenden, während man bei höheren Drucken zweckmässig unter Benetzung des Katalysators mit einer Flüssigkeit gemäss Patent.....(Anmeldung I.71 917 IVd/120 vom 28. März 1942) arbeitet. Findet die Umsetzung in mehreren Stufen statt, so kann man in diesen auch verschiedene Drucke anwenden, z.B. in den ersten Stufen einen höheren Druck und in den nachfolgenden einen niedrigeren, oder auch umgekehrt in den ersten Stufen einen geringeren Druck von z.B. 18 at und in den folgenden einen solchen von z.B. 36 und 72 at. Auf diese Weise ist es möglich, den Abfall des Umsatzes infolge des steigenden Verdünnungsgrades des Gases durch erhöhten Druck auszugleichen.

Das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff kann innerhalb weiter Grenzen liegen. Im allgemeinen verwendet man zweckmässig etwa gleichgrosse Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff. Das Kohlenoxyd kann aber auch in leichtem Überschuss vorhanden sein, z.B. entsprechend dem Verhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff wie 1 : 0,75, vor allem dann, wenn durch die Umsetzung mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff verbraucht wird. Man kann jedoch auch ein wasserstoffreicheres Gas, als es dem Verhältnis 1 : 1 entspricht,

verwenden. Allerdings wird nur in den seltensten Fällen ein sehr starker Wasserstoffüberschuss, wie er z.B. dem Verhältnis 1 : 2 entspricht, günstig sein, da hierbei die hydrierende Wirkung des Wasserstoffs zu stark ist.

Beim Arbeiten in mehreren Stufen kann man das Gas ohne weitere Zusätze von der einen in die nächste Stufe leiten; man kann aber auch nach den einzelnen Synthesestufen neues Gas zumischen. Wenn man z.B. bei Verwendung eines Katalysators, der das Kohlenoxyd stärker als den Wasserstoff verbraucht, mit einem Mengenverhältnis der Gase von 1 : 1 arbeitet, so setzt man zweckmässig vor der nächsten Stufe soviel eines wasserstoffreichen Frischgases zu, dass das gewünschte Mengenverhältnis wieder hergestellt wird. Gegebenenfalls kann man in den nächsten Stufen entsprechend verfahren.

Beispiel 1.

Ein fein gereinigtes Wassergas, in dem Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 0,75 vorliegen, wird zur Herstellung stark alkoholhaltiger Erzeugnisse bei 195° und 19 at über einen Katalysator geleitet, der durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Zusätzen von Aluminiumoxyd und Kaliumoxyd im Sauerstoffstrom, anschliessendes Zerkleinern und Reduzieren bei 500° mit einem starken Wasserstoffstrom hergestellt und unter Fernhalten jeglicher Spuren Sauerstoff in die 14 mm weiten Röhre eines Röhrenofens eingefüllt worden ist. Die stündliche Durchsatzgeschwindigkeit des Gases beträgt das 150-fache des Katalysatorvolumens. Um die Röhre befindet sich siedendes Wasser, das die Umsetzungswärme abführt. Das den Ofen verlassende Endgas enthält etwa 15 % Kohlenoxyd. Insgesamt werden je cbm umgesetztes Gas 160 g eines Erzeugnisses mit einem durchschnittlichen Al-

koholgehalt von etwa 51 % und etwa 11 % sonstigen (zu einem wesentlichen Teil aus Estern bestehenden) sauerstoffhaltigen Verbindungen erhalten. In den einzelnen Fraktionen ist der Alkoholgehalt der folgende :

	bis 200°	48 %
200	" 230°	51 %
230	" 350°	58 %
	über 350°	etwa 33 %

Die Alkohole können durch Überführung in Ester der Borsäure oder in anderer Weise abgetrennt werden.

Erhält man aber in Abweichung von der beschriebenen Arbeitsweise die Temperatur langsam, so wird ständig mehr Gas umgesetzt. Ist nach einer Woche allmählicher Steigerung die Temperatur auf etwa 240° gelangt, so werden je cbm umgesetztes Gas 153 g eines hauptsächlich aus mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen bestehenden Erzeugnisses gebildet mit durchschnittlich nur 11 % Alkoholen und etwa 10 % sonstigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, wobei der Gehalt an Alkoholen sich auf die einzelnen Fraktionen wie folgt verteilt :

	bis 200°	13 %
200	" 230°	9 %
230	" 350°	6 %
	über 350°	etwa 2 %

Das Abgas enthält etwa 35 % Kohlendioxyd.

Ein etwa gleiches Ergebnis erhält man, wenn man den Katalysator aus den gleichen Ausgangsstoffen herstellt, ihn aber nicht so weitgehend reduziert. Bei einer Synthesetemperatur von etwa 242° wird mit diesem Katalysator ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem durchschnittlichen Alkoholgehalt von etwa 10 % erhalten. Ein ganz ähnliches Ergebnis erhält man auch, wenn man anstelle eines Eisenschmelzkatalysators einen Eisen als Haupt-



bestandteil enthaltenden Fällungskatalysator verwendet, der einen geringen Zusatz (0,1 %) Arsen enthält.

Beispiel 2.

Ein Eisenfällungskatalysator wird durch gemeinsames Fällen einer Lösung von Eisennitrat und geringen Mengen Aluminiumnitrat mit Kaliumcarbonatlösung, Körnen, Reduktion bei 450° mit Wasserstoff in einem Syntheseofen und Abkühlen im Wasserstoffstrom hergestellt. Hierauf wird das gleiche Gas wie nach Beispiel 1 mit derselben Durchsatzgeschwindigkeit durch den Syntheseofen geschickt, jedoch bei 25 at anstelle von 19 at. Bereits bei 185° findet eine Umsetzung statt, die zur Bildung eines Erzeugnisses (170 g je cbm umgesetztes Gas) führt, das durchschnittlich etwa 62 % Alkohole und etwa 13 % sonstige (zu einem wesentlichen Teil aus Estern bestehende) sauerstoffhaltige Verbindungen enthält.

In den einzelnen Fraktionen sind die Alkoholgehalte die folgenden:

bis 200°	58 %
200 " 230°	65 %
230 " 350°	70 %
über 350°	etwa 30 %

Erhöht man in Abweichung von dem beschriebenen Verfahren die Temperatur langsam, so wird ständig mehr Gas umgesetzt. Nach etwa 10 Tagen hat bei einer Synthesetemperatur von 237° das in einer Menge von 160 g je cbm umgesetztes Gas gebildete Erzeugnis einen Durchschnittsgehalt von nur 19,5 % Alkoholen und etwa 8 % sonstigen sauerstoffhaltiger Verbindungen. In den einzelnen Fraktionen dieses Erzeugnisses ist der Alkoholgehalt der folgende :

	bis 200°	19 %
200	" 230°	21 %
230	" 350°	23 %
	über 350°	etwa 12 %

Das Restgas enthält 27 % Kohlendioxyd.

Ein ähnliches Ergebnis erhält man, wenn der Katalysator nach der Fällung und Trocknung nicht so weitgehend reduziert wird. Er liefert bei 250° je cbm umgesetztes Gas 150 g eines vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Erzeugnisses, das nur etwa 10 % Alkohole und 7 % sonstige sauerstoffhaltige Verbindungen enthält. Der Alkoholgehalt in den einzelnen Fraktionen ist der folgende :

	bis 200°	11 %
200	" 230°	9 %
230	" 350°	7 %
	über 350°	etwa 6 %

#### Patentansprüche.

1) Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, vorzugsweise Alkoholen, neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe, vorzugsweise Eisen, enthalten, bei erhöhtem, vorzugsweise mittlerem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Synthese bei Temperaturen ausführt, die wesentlich unterhalb der unteren Grenze des für die vorzugsweise Bildung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe mit dem gleichen Katalysator geeigneten Temperaturbereiches liegen.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei mindestens um 20° tieferen Temperaturen und unterhalb 250° arbeitet.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT