

23. September 1942.

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen,
vorzugsweise Alkoholen.

Es ist bekannt, durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei gewöhnlichem oder schwach erhöhtem Druck mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe zu erzeugen. Diese Temperaturen liegen tiefer als diejenigen, die zur Erzeugung von Methan durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff benötigt werden. Andererseits ist es bekannt, dass man durch Kohlenoxydreduktion bei hohen Drucken, z.B. 100, 200 und mehr Atm., unter Verwendung von zinkoxydhaltigen Kontakten Alkohole erzeugen kann. Es ist ferner bekannt, dass man durch Kohlenoxydreduktion bei erhöhtem Druck über alkalisierten Eisenmassen sauerstoffhaltige Produkte erzeugen kann. Jedoch liefert diese "Synthol-Synthese", die bei etwa 380° verläuft, Produkte von sehr uneinheitlichem Charakter. Es werden dabei Gemische von Estern, Säuren, Ketonen, Aldehyden, Lactonen, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen in solchen Mengenverhältnissen zueinander erhalten, dass sich die Isolierung einzelner Körper schwierig gestaltet und das Verfahren nicht zu einer technischen Anwendung geführt hat.

Es wurde nun gefunden, daß man bei wesentlich niedrigeren Drucken als bei der Methanol-Synthese zu sauerstoffhaltigen Produkten kommt, in denen jedoch im Gegensatz zu dem Synthol-Verfahren meist die Alkohole sehr stark überwiegen, wenn man über Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe, vorzugsweise Eisen, enthalten und erhöhtem Druck, insbesondere Mitteldruck, die Synthese bei tieferen Temperaturen ausführt, als sie bei Verwendung des gleichen Katalysators zur Erzeugung von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen erforderlich sind. Das Verfahren stellt vor allem deshalb eine wertvolle Bereicherung der Technik dar, weil es gelingt, auch höhere Alkohole, z.B. im Gebiet C₁₂ bis C₁₈, C₂₂ bis C₂₃ und darüber, in nennenswerten Mengen zu synthetisieren.

Das Verfahren wird vorteilhaft mit Eisenkatalysatoren ausgeführt. Diese können auf beliebige Weise hergestellt werden. Jedoch sind im allgemeinen nur hochaktive Katalysatoren zu Spitzenleistungen befähigt, wie sie beispielsweise durch oxydisches Schmelzen von Eisenmassen und anschließende Reduktion sowie durch Fällen von Hydroxyden, Carbonaten u.dgl. aus eisenhaltigen Lösungen und anschließende Reduktion erhalten werden. Dabei liefern die Katalysatoren bei einer Temperatur von etwa 175 bis 225° große Mengen sauerstoffhaltiger Produkte, bei höheren Temperaturen, z.B. 240 bis 280° und mehr, in bekann-

ter Weise Kohlenwasserstoffe, bei denen sauerstoffhaltige Verbindungen nur als Verunreinigungen auftreten. Die Katalysatoren werden zweckmäßig in kleinstückiger bzw. pulveriger Form angewandt. Sie können die bekannten aktivierenden bzw. stabilisierenden Zusätze, wie Aluminiumoxyd, Kalium-, Zink-, Manganoxyd, oder auch Metalle, wie Kupfer, Silber, ferner Arsen oder Silikate, z.B. Wasserglas, Salze, wie Borax u.ägl., enthalten.

Wichtig für die Erzeugung der Alkohole bei den erwähnten tieferen Temperaturen ist eine sorgfältige Vorbehandlung zur Erzielung einer größtmöglichen Aktivität. In den meisten Fällen werden die Katalysatoren mit Wasserstoff vorreduziert. Die Durchführung dieser Reduktion und gegebenenfalls die sorgfältige Überführung der Katalysatoren in die Umsetzungsgefäße unter Vermeidung jeglichen Sauerstoffzutritts ist von großer Wichtigkeit. Besonders empfehlenswert ist die Reduktion der Katalysatoren gemäß der Anmeldung O.Z. 12 930. Für die Erzeugung der Kohlenwasserstoffe ist bekanntlich in den meisten Fällen ebenfalls eine Reduktion mit Wasserstoff erforderlich. Jedoch braucht sie nicht so weit zu gehen, und das Fernhalten von Sauerstoff braucht dort nicht so peinlich beachtet zu werden wie bei der Alkoholsynthese. Die Reduktion kann im Synthese-Ofen oder auch in einem besonderen Reduktionsgefäß vorgenommen werden.

Für die neue Synthese können die verschiedensten Ausführungsformen angewandt werden. Man kann sie z.B. durchführen, indem man den Katalysator nur mit Gas beschickt. Jedoch kann man auch den Kontakt zusätzlich mit Flüssigkeit berieseln, deren Menge und Art weitgehend variiert werden kann. Diese Kontaktbenetzungen dienen dazu, die Reaktionswärme abzuführen oder auf dem Katalysator eine Spülwirkung zu erzielen und die hochmolekularen, schwerlöslichen Substanzen zu entfernen, oder auch dazu, ausserdem noch chemische Wirkungen zu erzielen. Die Synthese kann aber auch in flüssiger Phase durchgeführt werden, wobei der Katalysator stets mehr oder minder von Flüssigkeit umgeben bleibt. So kann man beispielsweise den feinverteilten Katalysator in Flüssigkeit aufschlämmen und das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch nun unter starkem Rühren oder andersartiger feiner Verteilung einwirken lassen. Man kann aber auch den Katalysator in dem Reaktionsgefäß fest anordnen und das Gas auf die ihn bedeckende Flüssigkeit einwirken lassen. Die Vernichtung der Reaktionswärme kann bei den letztgenannten Verfahren sowohl im Reaktionsraum selbst, z.B. durch Verdampfen von Flüssigkeit, oder ausserhalb des Reaktionsraumes durch Ab-

kühlen der nach aussen gebrachten Flüssigkeit geschehen.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, das Reaktionsgas nur einmal mit dem Katalysator in Berührung kommen zu lassen, ehe man die gebildeten Reaktionsprodukte abscheidet. Man kann aber auch das Reaktionsendgas über eine andere oder die gleiche Stufe leiten, ohne die Produkte völlig daraus zu entfernen, und so eine Art Gaskreislauf aufrechterhalten. Im allgemeinen arbeitet man in mehreren Stufen mit Zwischenabscheidung.

Falls sich der nicht in die organischen Produkte eingebaute Sauerstoff des umgesetzten Ausgangsgases im wesentlichen in Form von Wasser ausscheidet, wird dieses gleichzeitig mit den Produkten aus dem Gas entfernt. Entsteht jedoch bei der Reaktion eine merkbare Menge von CO_2 , so ist es in vielen Fällen zweckmässig, dieses durch eine eigene Massnahme, z.B. Druckwasserwäsche, zwischen den einzelnen Stufen zu entfernen.

Bei der Arbeitsweise in mehreren Stufen ist es vorteilhaft, in einer Stufe keinen allzu grossen Umsatz zu erzwingen, sondern ihn gemäss O.Z. 13 005 (bei CO_2 -Entwicklung nicht mehr als 20% CO_2 im Endgas) und gemäss O.Z. 13 281 (Begrenzung des Umsatzes, bezogen auf die Wärmeentwicklung je Stufe) zu begrenzen.

Sehr wichtig ist die Wegführung der Reaktionswärme. Dies muss möglichst wirkungsvoll geschehen, um eine Überhitzung des Katalysators zu vermeiden. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass nicht nur die niedrige Synthesetemperatur, sondern auch die Vermeidung einer Überhitzung an den Katalysatorkörnern (bei Umsetzung in der Gasphase) von grosser Wichtigkeit ist. Es werden deshalb zweckmässig Öfen mit einwandfreier Wärmeleitung angewandt. Als solche können beispielsweise der bekannte Plattenofen oder Röhrenöfen, z.B. mit 14 mm lichter Bohrweite und Anordnung des Kontakts in den Rohren, benutzt werden. Es können auch Öfen gemäss Neuanmeldungen 426/1942, 427/1942 und 428/1942 Verwendung finden.

Die Schichthöhe, in der man die Katalysatoren anwendet, kann innerhalb der technisch möglichen Grenzen schwanken. Im allgemeinen kann sie beispielsweise 1 bis 5 m betragen. In vielen Fällen ist es jedoch, besonders wenn man die höhermolekularen Alkohole gewinnen will, vorteilhaft, die Kontaktschicht nicht allzu hoch zu wählen, z.B. nur 1,50 bis 3 m (Anmerkung für Patentabteilung Lu: Diese Bemerkung bitten wir jedoch nur dann aufzunehmen, wenn es auch nach den neuesten Gesichtspunkten nicht möglich ist, für die Synol-Synthese die Anwendung einer niedrigen Kontaktschicht anzumelden. Die frühere Prüfung dieser Frage mit Ihnen gemeinsam hat bis jetzt ergeben, dass eine sol-

che Anmeldung nicht mehr möglich ist).

Bei Anwendung von Ofensystemen, bei denen die entwickelte Wärme durch eine Wand hindurch abgeführt wird, geschieht die Wärmeabführung zweckmäßig durch ein verdampfendes Medium, z.B. siedendes Wasser. Es können jedoch auch andere siedende Flüssigkeiten, z.B. Mittelöl, halogenierte Kohlenwasserstoffe usw., angewandt werden. Man kann aber die Wärme auch durch wärmeaufnehmende Flüssigkeiten abführen, die jedoch bei diesem Vorgang nicht verdampfen. Als solche kann man z.B. Diphenyl, entweder für sich allein oder im Gemisch mit anderen Stoffen, wie Diphenyloxyd, oder auch andere Flüssigkeiten anwenden.

Das Verfahren läßt sich überraschenderweise schon bei Drucken ausführen, bei denen man bislang in direkter Synthese Alkohole, insbesondere langkettiger, nicht erzeugen konnte. So kann man z.B. bei 10, 14, 18, 25, 50 und mehr ~~Atm.~~ arbeiten. Im allgemeinen ist der Bereich von 16 bis 30 ~~Atm.~~ der günstigste. Dabei kann ^{man} gemäß O.Z. 13 345 in reiner Gasphase bei Drucken unterhalb 30 ~~Atm.~~ arbeiten und gemäß O.Z. 13 346 bei höheren Drucken außer einer Wärmeabführung durch eine Wand hindurch eine zusätzliche Benutzung mit Flüssigkeiten anwenden. Man kann beim Arbeiten in mehreren Stufen auch verschiedene Drucke anwenden, z.B. in den ersten Stufen einen erhöhten Druck und in den nachfolgenden einen niedrigeren, oder auch umgekehrt in den ersten Stufen einen geringeren Druck von beispielsweise 18 ~~Atm.~~ und in den nachfolgenden einen solchen von 36 und 72 ~~Atm.~~. Auf diese Weise ist es möglich, den steigenden Verdünnungsgrad des Gases durch erhöhten Druck auszugleichen.

Das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, etwa gleichgroße Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff zum Umsatz zu bringen. Man kann aber auch das Kohlenoxyd im leichten Überschuß anwenden, z.B. $\text{CO} : \text{H}_2$ wie 1 : 0,75, vor allem dann, wenn durch den Umsatz mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff verbraucht wird. Es kann jedoch auch ein wasserstoffreichereres Gas, als es dem Verhältnis 1 : 1 entspricht, verwendet werden. Allerdings wird nur in den seltensten Fällen das Verhältnis 1 : 2 günstig sein, da hierbei die hydrierende Wirkung des Wasserstoffs zu stark in Erscheinung tritt.

Man kann das Gas nacheinander durch verschiedene Stufen ohne weitere Zusätze durchsetzen oder aber auch nach den einzelnen Synthesestufen neues Gas zumischen. Beispielsweise kann man über einem Katalysator, der das Kohlenoxyd stärker als den ~~Kohlenoxyd~~ Wasserstoff verbraucht, in der ersten Stufe mit einem Verhältnis von 1 : 1 ar-

beiten. Es verschwindet nun wesentlich mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff, so dass das Gas mit einem veränderten Verhältnis in die zweite Stufe eintreten würde. Man kann nun durch Zusatz von Frischgas wieder das gewünschte optimale Verhältnis herstellen und gegebenenfalls analog in den nächsten Katalysatorstufen verfahren.

Beispiel 1:

Der Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserstoff zur Erzeugung von stark alkoholhaltigen Produkten wurde bei 19 Atm. durchgeführt. Der Katalysator war durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Zusätzen von Aluminiumoxyd und Kaliumoxyd im Sauerstoffstrom vorgenommen worden. Er war anschliessend zerkleinert und bei 500° mit einem starken Wasserstoffstrom reduziert worden. Er wurde unter Fernhalten jeglicher Spuren Sauerstoff in den Syntheseofen, einen Röhrenofen von 14 mm Rohrweite, eingefüllt. In den Röhren befand sich der Kontakt und um die Rohre siedendes Wasser, das die Reaktionswärme abführte. Zur Synthese wurde ein fein gereinigtes Wassergas mit einem Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 0,75$ benutzt. Die Gasbelastung betrug das 150-fache Volumen je Stunde, berechnet auf das Katalysatorvolumen. Das dem Ofen verlassende Endgas enthielt etwa 15% CO_2 . Der Umsatz wurde bei 195° durchgeführt und führte zu einem stark alkoholhaltigen Produkt mit einem Alkohol-Durchschnittsgehalt von etwa 51% und etwa 11% sonstigen sauerstoffhaltigen Verbindungen. Insgesamt wurden 160 g Produkt je m^3 umgesetztes Gas erhalten. Der Alkoholgehalt in den einzelnen Fraktionen war der folgende:

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

Nach Isolierung der Alkohole von 230 bis 350° durch Abtrennung mittels der Bcräuremethode wurden sie sulfoniert und als Waschmittel verwendet. Sie waren von hervorragender Schäumkraft und Waschwirkung.

Steigerte man nun bei der beschriebenen Synthese die Temperatur langsam, so wurde stets mehr Gas umgesetzt. Nach einer Woche allmählicher Temperatursteigerung war sie auf etwa 240° getrieben worden, wobei 35% CO_2 im Abgas festgestellt wurden. Dabei wurden nun in bekannter Weise mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe erzeugt mit im Durchschnitt nur 11% Alkoholen und etwa 10% sonstigen sauerstoffhaltigen Verbindungen. Insgesamt wurden 153 g Produkte je m^3 umgesetztes Gas erhalten. Im einzelnen gliederte sich der Gehalt an Alkoholen in den einzelnen Fraktionen wie folgt:

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

Ein etwa gleiches Ergebnis liess sich erzielen, wenn man unter Verwendung desselben Katalysators als Ausgangsstoff ihn nicht so weitgehend reduzierte. Bei einer Synthesetemperatur von etwa 242° wurde in bekannter Weise ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Durchschnittsalkoholgehalt von etwa 10% erhalten.

Beispiel 2:

Für eine Kohlenoxydreduktion wurde ein Eisenfällungskontakt durch gemeinsames Fällern einer Lösung von Eisennitrat und von geringen Mengen Aluminiumnitrat mit Kaliumcarbonatlösung hergestellt. Der in körnige Form gebrachte Katalysator wurde in die Syntheseröfen gefüllt, bei 450° mit Wasserstoff reduziert und im Wasserstoffstrom abgekühlt. Bei der Synthese wurden das gleiche Gas und dieselben Verhältnisse wie in Beispiel 1 angewandt, jedoch lediglich 25 Atm. statt 19 Atm. Gasdruck. Bereits bei 185° erfolgte eine Synthese, die zu stark alkoholhaltigen Produkten führte. Es wurden 170 g je m³ umgesetztes Gas erhalten. Dabei hatte das Produkt etwa 62% Alkohole im Durchschnitt und etwa 13% sonstige sauerstoffhaltige Verbindungen. Im einzelnen sind die Alkoholgehalte in den Fraktionen die folgenden:

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

Wenn ^{man} nun die Temperatur vorsichtig steigerte, so wurde stets mehr Gas umgesetzt. Nach etwa 10 Tagen war bei 23½° Synthesetemperatur und 27% Kohlensäure im Restgas ein Durchschnittsgehalt von nur 19,5% Alkoholen und etwa 8% sonstiger sauerstoffhaltiger Verbindungen erreicht. Die anfallende Produktmenge betrug 160 g je m³. Im einzelnen war der Alkoholgehalt in den Fraktionen wie folgt:

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

Die Kohlenwasserstoffe waren damit in bekannter Weise zum Hauptprodukt angestiegen und die sauerstoffhaltigen Verbindungen stark im Überschuss.

Ein ähnliches Ergebnis wurde erzielt, wenn der Katalysator nach der Fällung und Trocknung nicht so weitgehend reduziert wurde.

Er lieferte dabei in bekannter Weise bei 250° ein vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Produkt, das nur etwa 10% Alkohole und 7% sonstige sauerstoffhaltige Verbindungen als Verunreinigungen enthält. Die Gesamtmenge der Produkte betrug 150 g je m³. Der Alkoholgehalt in den einzelnen Fraktionen war der folgende:

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

Patentansprüche:

1.) (1. Fassung) Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, vorzugsweise Alkoholen, neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff über Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe, vorzugsweise Eisen, enthalten, bei erhöhtem Druck, vorzugsweise Mitteldruck, dad. gek., dass man die Synthese bei tieferen Temperaturen ausführt, als sie zur Erzeugung von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen mit dem gleichen Katalysator erforderlich sind.

1.) (2. Fassung) Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, vorzugsweise Alkoholen, neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff über Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe, vorzugsweise Eisen, enthalten, bei erhöhtem Druck, vorzugsweise Mitteldruck, dad. gek., dass man hochaktive Katalysatoren benutzt und die Synthese bei deutlich tieferen Temperaturen betreibt als denjenigen, bei denen der gleiche Katalysator, vorzugsweise in weniger aktiver Form, im wesentlichen nur mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe erzeugt.

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