

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 – RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM
24. JULI 1952

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 765 514

KLASSE 12 0 GRUPPE 5 02

M 147073 IVd/12 0

No BOM
Abstract

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)

Die Erfindernennung unterbleibt auf Antrag

Märkische Seifen-Industrie, Witten

Verfahren zur Gewinnung von Alkoholen

Patentiert im Deutschen Reich vom 14. Februar 1940 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Februar 1945

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von primären aliphatischen Alkoholen aus den unversärbaren Anteilen von Oxydationsprodukten höhermolekularer Kohlenwasserstoffe durch Abscheidung von Alkoholadditionsverbindungen mittels Calciumchlorids und Aufarbeitung dieser Additionsverbindungen in bekannter Weise. Erfindungsgemäß wendet man hierbei einen in bezug auf die vorhandene Gewichtsmenge an Alkoholen größeren Überschuß, vorzugsweise die fünf- bis sechsfache Gewichtsmenge, an Calciumchlorid an.

Man weiß aus der präparativen Chemie, daß primäre Alkohole mit Calciumchlorid Additionsverbindungen ergeben und hat auch schon, darauf fußend, die Abtrennung von Alkoholen aus ihren Mischungen mit anderen Verbindungen vorgenommen, indem man auf das Gemisch, unabhängig von seinem Gehalt an Alkoholen, etwa die gleiche Gewichtsmenge Calciumchlorid einwirken ließ. So ist ein Verfahren bekanntgeworden, aus einem durch Hydrierung von Kohlenoxyd erhaltenen Gemisch mit der gleichen Gewichtsmenge Cal-

ciumchlorid die Alkohole abzutrennen. Da aus dem Gemisch 50% Alkohole isoliert wurden, betrug dabei unter der Voraussetzung, daß die Abscheidung der Alkohole nicht quantitativ erfolgte, die angewandte Menge an Calciumchlorid kaum das Zweifache der im Gemisch vorhandenen Alkoholmenge.

Weiter ist ein Verfahren bekannt, aus Geraniol enthaltenden Mischungen mit der gleichen Menge Calciumchlorid das Geraniol abzuscheiden. Selbst bei nur 25% Geraniol enthaltenden Gemischen, d. h. auch bei Anwendung eines vierfachen Überschusses von Calciumchlorid, bezogen auf Geraniol, wurde hier keine befriedigende Ausbeute erzielt.

Demgegenüber wurde nun erkannt, daß es möglich ist, die Alkohole, die in den unverseifbaren Anteilen von Oxydationsprodukten höhermolekularer Kohlenwasserstoffe enthalten sind, mit guten Ausbeuten zu isolieren, wenn man einen in bezug auf die vorhandene Alkoholmenge großen Überschuß, vorzugsweise die fünffache Gewichtsmenge, an Calciumchlorid verwendet. Die unverseifbaren Anteile von Kohlenwasserstoffoxydationsprodukten enthalten wechselnde Mengen Alkohol, die zwischen 10 und 30% schwanken. Die Ausbeuten, die bei zwei- bis dreifachem Überschuß nur etwa 50 bis 58% der Theorie betragen, steigen durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen auf weit über 80% an. Es war nicht vor auszusehen, daß sich bei Verwendung von Kohlenwasserstoffoxydationsprodukten unter Anwendung von auf den Alkoholgehalt berechneten großen Überschüssen an Calciumchlorid diese überraschende Wirkung ergeben würde.

Die Aufarbeitung der Additionsverbindungen geschieht in an sich bekannter Weise, indem sie mit Lösungsmitteln, wie Benzol, Benzin oder Äther, extrahiert werden. Die Alkohol-Calciumchlorid-Verbindungen werden durch Wasser, gegebenenfalls in der Wärme, oder unter Zusatz alkalischer Stoffe zersetzt, wobei sich die Alkohole abscheiden. Es ist möglich, nach Abdestillieren des Extraktionsmittels aus dem Extraktionsgut die angewandte Maßnahme des Calciumchloridzusatzes zu wiederholen, um insbesondere bei wertvollen Alkoholen eine möglichst restlose Gewinnung zu ermöglichen.

Ausführungsbeispiele

1. Bei der Oxydation von Paraffin mittels Luft unter Zusatz von Mangansalzen als Katalysator wird ein Produkt gewonnen, das 55% Unverseifbares und 35% Verseifbares

enthält. Das Gemisch wird verseift und das Unverseifbare durch Absitzenlassen und Destillation abgetrennt. Es besitzt eine Hydroxylzahl von 90 und hat eine ungefähre Zusammensetzung von 77% Kohlenwasserstoffen und 23% Alkoholen.

100 Teile dieses Gemisches läßt man mit 115 Teilen Calciumchlorid vermischen 6 Stunden kalt stehen. Es bildet sich eine Kristallabscheidung, die mit Kohlenwasserstoffen durchsetzt ist. Es werden nun 50 Teile Benzin hinzugegeben und die Kristalle mittels Saugtrichters oder Filterpresse von den Kohlenwasserstoffen getrennt; der Filterkuchen wird noch mehrmals mit Benzin durchgewaschen. Der Kristallbrei wird mit Wasser erwärmt, worauf sich die Alkohole anscheiden. Sie werden mit Wasser gewaschen und besitzen eine Hydroxylzahl von 245.

2. Bei der Oxydation eines Hydrierungsproduktes von Kohlenoxyd mit den Siedegrenzen zwischen 250 und 450° mittels Luft destillieren mit den überschüssigen Oxydationsgasen flüchtige Verbindungen ab, die in besonderen Kühlern kondensiert werden. Die verseifbaren Anteile werden verseift und das Unverseifbare abgetrennt. 100 Teile davon, enthaltend 12 Teile Alkohole, werden mit 50 Teilen gepulvertem Calciumchlorid kurze Zeit gerührt und dann stehen gelassen, wobei sich ein Kristallbrei ausscheidet. Das Gut wird zentrifugiert und der Zentrifugrückstand mehrmals mit Benzin durchgewaschen. Es wird dann in Wasser aufgenommen und erwärmt. Hierbei scheiden sich 8,5 Teile Alkohole mit einer Hydroxylzahl von 420 ab.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung von primären aliphatischen Alkoholen aus den unverseifbaren Anteilen von Oxydationsprodukten höhermolekularer Kohlenwasserstoffe durch Abscheidung von Alkoholadditionsverbindungen mittels Calciumchlorids und Aufarbeitung dieser Additionsverbindungen in bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man einen in bezug auf die vorhandenen Gewichtsmengen an Alkoholen größeren Überschuß, vorzugsweise die fünffache Gewichtsmenge, an Calciumchlorid anwendet.

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik ist im Erteilungsverfahren folgende Druckschrift in Betracht gezogen worden:

USA.-Patentschrift Nr. 1 701 751.

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 — RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM
5. JULI 1954

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

3613

Nr. 765 189

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

St 59597 IV d / 12 0

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. Herbert Kölbl, Moers und
Dr. Ernst Ruschenburg, Uftort über Moers
sind als Erfinder genannt worden

Steinkohlenbergwerk »Rheinpreußen«, Homberg/Niederrh.

**Eisenkatalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese
durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff**

Patentiert im Deutschen Reich vom 3. April 1940 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)
Patenterteilung bekanntgemacht am 25. Januar 1945

Für die bekannten Katalysatoren der Kohlenoxyd-
reduktion durch Wasserstoff sind ver-
schie-
5 unterschiedlich Zusatzstoffe vorgeschlagen bzw.
untersucht worden. Die Bedeutung dieser Zu-
sätze liegt in der Möglichkeit, den Grundkataly-
sator in seinen Betriebs-eigenschaften, wie
Lebensdauer, Umsatzhöhe, mechanischer Festig-
keit und Unveränderlichkeit, derart zu beein-
flussen, daß eine technische Verwertung möglich
10 ist. Während man z. B. beim Kobaltkatalysator
schon geeignete Zusätze, wie Thoriumdioxyd,

Kieselgur, Magnesiumoxyd, gefunden hat, ist
das z. B. beim Eisenkatalysator bisher noch
nicht der Fall. Es hat sich bisher wohl ergeben,
15 daß, um das Eisen überhaupt aktiv zu machen,
in ihm Kupfer und Alkali enthalten sein müssen.
Dieser Grundkatalysator Eisen-Kupfer-Alkali
z. B. hat aber betriebliche Eigenschaften, die
eine technische Verwendung bisher noch nicht
20 zuließen. Durch Kohlenstoff- und Paraffin-
abscheidung treten hier z. B. durch Quellung
Veränderungen im Katalysatorgefüge ein, die

zu Verstopfungen und Schwierigkeiten beim Entleeren der Kontaktöfen führen — für eine großtechnische Verwertung erhebliche Mängel.

Der Beseitigung dieser Mängel dient die Erfindung durch Anwendung eines geeigneten Zusatzstoffes.

Es wurde nun gefunden, daß ganz besonders aktive Kontakte ohne die oben angeführten Nachteile erhalten werden können, wenn man bei der Herstellung der an sich bekannten Eisenkatalysatoren durch Fällung oder Zersetzung erhaltenes und/oder in der Natur vorkommendes oder bei chemischen Prozessen (Aluminiumindustrie, Farbenindustrie) anfallendes Oxyd, Oxydhydrat, Karbonat, basisches Karbonat und ähnliche Verbindungen von Metallen der 8. Gruppe des Periodischen Systems, dem Grundkatalysator vor oder nach der Fällung bzw. Zersetzung der Ausgangsstoffe beimischt. Ausschlaggebend für die Wirkung der erfindungsgemäß angewandten Zusatzstoffe ist aber, daß sie in bezug auf die Reduktion des Kohlenoxyds zu flüssigen Kohlenwasserstoffen selbst katalytisch unwirksam sind. Es sind zwar Katalysatoren bekannt, die z. B. sowohl Eisen als auch Kobalt oder Eisen und Nickel u. dgl. enthalten. Diese Katalysatoren berühren die Erfindung nicht, da beide Metalle in diesen die Träger der Reaktion sind. Die in der Erfindung benutzten Zusatzstoffe werden vorher ausdrücklich z. B. durch Erhitzen inaktiviert und sind für sich allein keine Katalysatoren, ebensowenig wie in den bekannten Katalysatoren Magnesiumoxyd oder Kieselsäure sich an der Reaktion beteiligen. Die angeführten Zusatzstoffe können bis zum mehrfachen Betrag (vornehmlich 10 bis 300 %) des in Grundkontakt vorhandenen katalytisch wirksamen Eisens zugesetzt werden.

Die Besonderheit dieses Katalysators besteht neben der in allen Fällen gewährleisteten hohen bzw. erhöhten Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen, in geringer Methanbildung, hohem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (beim Betrieb unter Normaldruck wie auch in der Mitteldrucksynthese) und in der Produk-

tion von wasserklaren, an festem Paraffin armen Kohlenwasserstoffen der Benzinreihe. Die lange Lebensdauer und das Fehlen von Kohlenstoffabscheidung und Quellen des Kontaktes, wodurch Verstopfungen im Betrieb und Schwierigkeiten beim Entleeren der Kontaktöfen entstehen, sind im Gegensatz zu den bisher bekannten Eisenkatalysatoren, die hervorstechendsten Merkmale der Erfindung.

Das Ergebnis der Anwendung der in der Erfindung bezeichneten inaktiven Form von Elementen der gleichen Gruppe des Periodischen Systems, denen das Grundmetall entstammt, war daher auch um so überraschender, als diese Gedanken abseits der normalen Vorstellungen über die Wirkungen solcher Zusatzstoffe liegen. Bis jetzt wurden die erfindungsgemäß geeigneten Verbindungen nur selbst als Katalysatoren, d. h. in möglichst aktiver Form angewandt, niemals jedoch als katalytisch selbst inaktive Zusatzstoffe.

Beispiel 1

Man stellt einen solchen Katalysator her, indem man in an sich bekannter Weise Eisen (100 Teile), Kupfer (0,5 bis 20 Teile) gemischt mit inaktivem Eisenoxyd (50 Teile) durch Soda fällt und nach dem Auswaschen den Kontakt mit 0,5 % Alkali anpastet und trocknet.

Die mit dem beispieleweise angeführten Katalysator erhaltenen Ausbeuten und Umsätze zeigt die folgende Übersicht:

	a) Unter Normaldruck Synthesegas enthält 30% CO, 60% H ₂	b) Unter 10 bis 20 atü Synthesegas enthält 55% CO, 33% H ₂
Betriebs- temperatur °C	225 bis 245	200 bis 270
Ausbeute (Fl. Prod. + Gasol)	76 g/Ncbm	158 g Ncbm
CO-Auf- arbeitung	85%	95%

Beispiel 2

Vergleich der Wirkungsweise von Katalysatoren

	a) Mit unlöslichem Aluminiumoxyd (Al ₂ O ₃)	b) Mit inaktivem Eisenoxyd nach der Erfindung
I. Katalysatorzusammensetzung		
Eisen (Grundmetall)	100%	100%
Kupfer	0,5%	0,5%
Kaliumkarbonat	1,0%	1,0%
Zusatz (Al ₂ O ₃ bzw. Fe ₂ O ₃)	100%	100%
Fällungsmittel	Soda	Soda
Grundmetall im fertigen Katalysator	41,6%	40,9%

	a) Mit unlöslichem Aluminiumoxyd (Al ₂ O ₃)	b) Mit inaktivem Eisenoxyd nach der Erfindung	
			35
	II. Betriebsbedingungen		
5	Angewandte Katalysatormenge (Grundmetall)	60 g	60 g
	Gasdurchsatz/Stunde	24 l	24 l
	Synthesegas CO : H ₂	1,6 : 1	1,6 : 1
	Betriebsdruck	12 atü	12 atü
10	Betriebstemperatur	240°	240°
			45
	III. Betriebsergebnisse		
	Gaskontraktion, Volumprozent	20 bis 25 %	47 bis 50 %
	CO ₂ im Endgas	25 bis 35 %	56 bis 60 %
15	Flüssige und feste Produkte, g/Ncbm CO/H ₂	47 g	141,1 g
	Gasförmige leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe	11,3 g	16,8 g
			50
	Lebensdauer		
20	a) Nach 60 Stunden war das Kontaktkorn bereits so weit zerstört, daß es feinstpulvrig mit den Produkten abließ und dadurch nach insgesamt 180 Stunden die weitere Synthese undurchführbar wurde.	sischen Karbonaten, oder Oxyhydraten, oder den entsprechenden natürlich vorkommenden, oder bei chemischen Prozessen anfallenden inaktiven Produkten der 8. Gruppe des Periodischen Systems in einer Menge von 10 bis 300 %, bezogen auf die Eisenmenge.	
25	b) Nach 400 Stunden war die Aktivität noch unverändert.		
		55	
		60	
	PATENTANSPRUCH:		
30	Eisenkatalysatoren zur Kohlenwasserstoffsynthese durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, gekennzeichnet durch einen Gehalt an vorher durch Erhitzen katalytisch inaktiv gemachten Oxyden, Karbonaten, ba-	Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden.	
		Französische Patentschriften Nr. 814 636, 819 701;	
		Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. 59, 1926, S. 832 und 833.	
		65	