

# DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTS CHRIFT 150 453

#### Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int, Cl.3

1) 150 453 (44) 02.09.81 3(51) C 07 C 29/16 C 07 C 31/125

) WP C 07 C / 216 058 (22) 08.10.79

- VEB Leuna-Werke ,, Walter Ulbricht', Leuna, DD; VNII Neftechim, Leningrad, SU
- Baltz, Hans, Dr. Dipl.-Chem., DD; Becker, Kurt, Dipl.-Chem., DD; Beckhaus, Wolfgang, Dipl.-Ing., DD; Bethke, Hans-Jörg, Dipl.-Chem., DD; Jobst, Wilfried, Dipl.-Ing., DD; Kirschke, Klaus, Dr. Dipl.-Ing., DD; Meye, Horst, Dr. Dipl.-Ing., DD; Tille, Anton, Dr. Dipl.-Chem., DD; Timm, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD; Voigt, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem., DD; Muschenko, Dmitri W., Dr. Dipl.-Chem., SU; Koschelew, Juri N., Dr. Dipl.-Chem., SU; Straschnowa, Galina M., Dipl.-Chem., SU; Barinow, Nikolai S., Dr. Dipl.-Chem., SU; Ignatjewa, Tamara F., Dipl.-Chem., SU; Kolmakowa, Klawdia A., SU
- VEB Leuna-Werke ,, Walter Ulbricht'', Leuna, DD; VNII Neftechim, Leningrad, SU
- VEB Leuna-Werke , Walter Ulbricht', FOIP, 4220 Leuna 3
- ) Verfahren zur Herstellung höherer Alkohole

Das Verfahren zur Herstellung höherer Alkohole durch selektive rierung von Produkten der Hydroformylierung linearer Olefine mit 8 20 Kohlenstoffatomen hat zum Ziel, neben anderen sauerstoffhaltigen bindungen auch die Carbonsäuren in Alkohole zu überführen und dabei ebenfalls vorhandenen Olefine nicht in Paraffine umzuwandeln. Die gabe wird gelöst, indem die Hydrierung in Gegenwart eines k-Chrom-Katalysators bei Drücken zwischen 16 und 35 MPa und peraturen zwischen 513 und 633 K in Teilzonen erfolgt, wobei in der Hydroformylierungsprodukt zu passierenden ersten Teilzone der alysatorzone gegenüber der danach durchströmten zweiten Teilzone e um 10 bis 50 K höhere Temperatur und in beiden Teilzonen im entlichen isotherme Bedingungen eingehalten werden. Es werden k-Chrom-Katalysatoren mit einem Atomverhältnis Chrom/Zink von imal 0,8, einem Porenvolumen 0,10 cm³/g, und einen Anteil von destens 50% Poren mit einem Radius zwischen 10 und 50 nm eingesetzt.

VEB Leuna-Werke
||Walter Ulbricht||

Merseburg DC.P./Ba.

LP 7930

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung hoeherer Alkohole

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hoeherer Alkohole durch selektive Hydrierung von Produkten der Hydroformylierung linearer Olefine mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen. Sie ist insbesondere fuer solche Produkte geeignet, die prozessspezifisch einen nicht zu vernachlaessigenden Gehalt der in den Hydroformylierungsprozess eingesetzten Olefine und unter den durch Hydroformylierung erzeugten sauerstoffhaltigen Verbindungen auch Carbonsaeuren enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Loesungen

In Abhaengigkeit von den bei der Hydroformylierung hoeherer linearer Olefine prozessspezifisch gewachlten Reaktionsbedingungen werden Produkte erhalten, die relativ hohe Gehalte an Einsatzolefinen und unter den erzeugten sauerstoffhaltigen

Verbindungen auch Carbonsaeuren aufweisen koennen. Bei der Herstellung von Alkoholen durch Hydrierung derartiger Produkte werden Olefine in erheblichem Umfang in Paraffine umgewandelt und auf diese Weise einer Wiederverwendung entzogen. Ein weiterer Nachteil entsteht dadurch, dass die als Nebenprodukte gebildeten Carbonsaeuren nicht vollstaendig zu den gewuenschten Alkoholen hydriert werden und damit Produktverluste und zusaetzliche Aufwendungen bei der Reinigung der Alkohole nicht zu vermeiden sind.

Um die Umwandlung von Olefinen in Paraffine bei der Hydrierung von Produkten der Hydroformylierung zu vermeiden, sind verschiedene Verfahren bekannt.

So wird in US-PS 2 638 488 vorgeschlagen, den Umsatz der Olefine zu Paraffinen durch Zusatz von 2 bis 3 Vol.-% Kohlenmonoxid in den Hydrierwasserstoff zu hemmen. Trotz dieser Massnahme werden aber dennoch 10 bis 15 % der in Einsatzprodukt enthaltenen Olefine zu Paraffinen hydriert. Da darueber hinaus auch nur 90 % der Aldehyde zu Alkoholen umgesetzt werden, ist es erforderlich, in einer nachfolgenden Destillationsstufe eine aldehyreiche Fraktion abzutrennen und in die Hydrierstufe zurueckzufuehren.

Es ist weiterhin bekannt, den Olefinumsatz nach US-PS 2 760 994 dadurch zu senken, dass die Hydrierung in Gegenwart von Wasser durchgefuehrt wird. Durch die Zugabe erheblicher Wassermengen, werden aber selbst unter guenstigen Bedingungen nur 82 % der sauerstoffhaltigen Verbindungen zu Alkoholen umgesetzt und somit zusaetzliche Massnahmen zur Produktaufarbeitung erforderlich.

In SU-PS 364 587 wird vorgeschlagen, Sumpfrueckstaende, die nach destillativer Aufarbeitung von Produkten der Hydroformylierung von Aethylen, Propylen oder C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Olefinen anfallen und unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen auch Carbonsaeuren aufweisen, an Zink-Chrom-Katalysatoren zu hydrieren und auf

### - 3'- 216058

diese Weise Propanol und Hexanole bzw. Butanole und Octanole bzw. C7-C9- und C14-C18-Alkoholgemische zu gewinnen. Dieses Verfahren geht aber von olefinfreien Produkten aus und gestattet nur eine unvollstaendige Hydrierung der vorliegenden Carbonsaeuren.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die technisch und oekonomisch unguenstigen Verfahren zur Hydrierung von Produkten der Hydroformylierung, die Olefine und unter den zu hydrierenden sauerstoffhaltigen Verbindungen auch Carbonsaeuren enthalten, zu
vermeiden und durch ein Verfahren abzuloesen, das es gestattet,
neben anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen auch die vorhandenen Carbonsaeuren in Alkohole zu ueberfuehren und dabei
die ebenfalls vorhandenen Olefine nicht in Paraffine umzuwandeln.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Somit bestand die technische Aufgabe, geeignete Katalysatoren auszuwachlen und geeignete Reaktionsbedingungen zu finden, um die neben anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Produkten der Hydroformylierung enthaltenen Carbonsaeuren ebenfalls zu entsprechenden Alkoholen zu hydrieren und dabei die in den Produkten enthaltenen Olefine nicht in Paraffine umzuwandeln.

Erfindungsgemaess wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung hoeherer Alkohole durch selektive Hydrierung der in den Produkten der Hydroformylierung von linearen Olefinen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen enthaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Gegenwart eines Zink-Chrom-Katalysators bei Druecken zwischen 16 und 35 MPa und Temperaturen zwischen 513 und 533 K dadurch geloest, dass in einer zuerst von dem Hydroformylierungsprodukt zu passierenden ersten Teilzone der Katalysatorzone gegenueber der danach durchstroemten zweiten Teilzone der Katalysatorzone eine um 10 bis 50 K hoehere

Temperatur und in beiden Teilzonen in wesentlichen isotherme Bedingungen eingehalten werden.

Die Hydrierung wird bevorzugt in der Rieselphase durchgefuehrt. Im allgemeinen werden Vollraumreaktoren verwendet; es koennen aber auch Roehrenreaktoren benutzt werden. Zur Einhaltung der im wesentlichen isothermen Bedingungen in den beiden Teilzonen und zur Gewaehrleistung der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Teilzonen sind beliebige, technisch bekannte Loesungen geeignet. Bei der Anwendung des erfindungsgemaessen Verfahrens ist es gleichgueltig, ob die beiden Teilzonen aufeinander folgen oder raeumlich getrennt sind. Wird ohne Temperaturdifferenz gearbeitet, so ist das Hydrierergebnis unter Einhaltung isothermer Bedingungen ueber die gesamte Katalysatorzone sowohl bei Anwendung der hoeheren Temperatur der ersten Teilzone als auch der tieferen Temperatur der zweiten Teilzone deutlich schlechter.

In Abhaengigkeit von der Groesse der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Teilzonen und den uebrigen Parametern betraegt das Verhaeltnis aus dem Volumen der ersten Teilzone und dem Volumen der zweiten Teilzone 1: 20 bis 1: 2.

Fuer das angestrebte Hydrierergebnis ist es wichtig, dass in der Katalysatorzone eine Volumenbelastung zwischen 0,25 und 3,0  $\text{m}^3/\text{m}^3$  h. vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,0  $\text{m}^3/\text{m}^3$  h, eingehalten wird.

Das fluessige Hydroformylierungsprodukt und der eingesetzte Wasserstoff werden zweckmaessigerweise im Gleichstrom durch die Katalysatorzone gefuehrt; es ist aber auch eine Gegenstromfahrweise moeglich. Dabei sind in beiden Teilzonen Leerrohrgeschwindigkeiten der gasfoermigen Phase, bezogen auf Wasserstoff bei einer Temperatur von 293 K und dem Druck vor der Katalysatorzone, zwischen 1 und 50 m³/m²·h, vorzugsweise zwischen 10 und 40 m³/m²·h, einzuhalten.

An die Qualitaet des eingesetzten Wasserstoffs werden keine besonderen Forderungen gestellt. Deshalb ist es auch moeglich,

### -5- 216058

den Wasserstoff im Kreislauf zu fuehren und gegebenenfalls als Kaltgas zur Temperaturregelung zu nutzen.

Die Zusammensetzung der zu hydrierenden Hydroformylierungsprodukte kann bezueglich der Hauptbestandteile, der Aldehyde, Alkohole, Carbonsaeureester, Carbonsaeuren, Paraffine und Olefine, in weiten Grenzen schwanken. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemaessen Verfahrens ist es, dass das Einsatzprodukt bis zu 5 Gew.-% Carbonsaeuren und bis zu 60 Gew.-% Olefine enthalten kann. Es ist moeglich, verschiedene Produkte der Hydroformylierung zu hydrieren. Es ist lediglich erforderlich, den Hydroformylierungskatalysator vor der Weiterverarbeitung der Produkte nach bekannten Verfahren zu entfernen. Gegebenenfalls wird das Hydroformylierungsprodukt verdampft oder einer Destillation unterworfen, die fuer die Hydrierung geeignete Fraktionen liefert.

Vorteilhaft werden Zink-Chrom-Katalysatoren aus Zinkchromaten und/oder Zinkchromiten oder aus Gemischen von Zinkchromaten und/oder Zinkchromiten mit Zinkoxid unter Einhaltung eines Atomverhaeltnises Chrom/Zink von maximal 0,8, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,6 und eines Porenvolumens von mindestens 0,10 cm³/g, das mindestens zu 50 % aus Poren mit einem Radius zwischen 10 und 50 nm besteht, eingesetzt. Fuer derartige Katalysatoren koennen ohne merkliche Veraenderungen des Hydrierergebnisses Laufzeiten von mehreren Tausend Stunden erreicht werden.

Nach dem erfindungsgemaessen Verfahren gelingt es, neben den anderen in dem Hydroformylierungsprodukten enthaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen auch die Carbonsaeuren selektiv und mit hohem Umsatz in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln und die Gesemtmenge der im Einsatzprodukt vorhandenen Olefine in unveraenderter Form zu erhalten.

Durch destillative Aufarbeitung koennen aus dem Hydrierprodukt eine Kohlenwasserstoff- und eine Alkohol-Fraktion gewonnen werden. Die Kohlenwasserstoff-Fraktion, die im wesentlichen aus den bereits im Hydroformylierungsprodukt enthaltenen Olefinen und Paraffinen besteht, kann unmittelbar zur Hydroformylierung eingesetzt werden. Es ist aber auch moeglich, die Olefine nach bekannten Verfahren aus der Kohlenwasserstoff-Fraktion abzutrennen und als Einsatzprodukt der Hydroformylierung zu verwenden. Die Alkohol-Fraktion besteht ueberwiegend aus Alkoholen und kann im allgemeinen direkt weiterverarbeitet werden. Fuer spezielle Verwendungszwecke ist sie zunaechst bekannten Reinigungsverfahren, z.B. einer Fraktionierung und/oder Raffination, zu unterwerfen.

Das erfindungsgemaesse Verfahren wird durch die folgenden Beispiele nacher erlaeutert.

#### Ausfuehrungsbeispiele

#### Beispiel 1

Fuer die Hydrierung wurde ein Reaktor aus austenitischem Stahl mit einem Innendurchmesser von 45 mm und einer Laenge von 3000 mm verwendet, der in seiner gesamten Laenge mit einem elektrischen Heizmantel, der drei getrennt regulierbare Heizzonen enthielt, umgeben war. In dem Reaktor war zentral eine Thermohuelse mit einem aeusseren Durchmesser von 10 mm angeordnet. Die Thermohuelse enthielt drei flexible Thermoelemente. Das Temperaturprofil wurde unter konstanten Bedingungen durch Verschieben der Thermoelemente um jeweils 5 cm bestimmt. Der Reaktor war mit 1,5 l eines Zink-Chrom-Katalysators in Form von Tabletten mit den Abmessungen 5x5 mm beschickt. Der Katalysator wies ein Chrom-Zink-Verhaeltnis von 0,33, ein Porenvolumen von 0,18 cm<sup>3</sup>/g und 56 % des Porenvolumens in Form von Poren mit einem Radius von 10 bis 50 nm aus. Er wurde in einer oberen Schicht von 0,2 1 und einer unteren Schicht von 1,3 1 angeordnet. Zwischen den beiden Katalysatorschichten befand sich eine 15 cm hohe Schuettung aus inertem Material (Tabletten mit den Abmessungen 5x5 mm).

Die Hydrierung wurde bei einem Druck von 23 MPa in der Rieselphase durchgefuehrt. In der oberen Katalysatorschicht wurden Temperaturen zwischen 583 und 584 K und in der unteren Katalysatorschicht Temperaturen zwischen 540 und 543 K eingestellt. Dem Katalysator wurden kontinuierlich ein Produkt der Hydroformylierung von C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>-Olefinen des mittleren Molekulargewichtes 174 in einer Menge von 0,75 1/h und Wasserstoff in einer Menge von 5,5 Nm³/h zugefuehrt. Dabei wurden folgende Veraenderungen des Einsatzproduktes (Angaben in Gew.-%) erreicht:

	Einsatzprodukt	Hydrierprodukt	
Aldehyde	64,4	0,7	
Alkohole	8,5	79,9	
Carbonsaeuren	3,3	0,0	
Carbonsaeureester	6,4	0,6	
(davon Ameisensaeureester)	(1,5)	(0,1)	
Olefine	11,9	12,0	
Paraffine	5,4	6,0	
sonstige Verbindungen	0,1	0,8	

Der Umsatz der Aldehyde, Carbonsaeuren und Carbonsaeureester zu Alkoholen betrug 96,5 %.

Die im Einsatzprodukt enthaltenen Olefine blieben vollstaendig erhalten. Das Hydrierprodukt war frei von Carbonsaeuren.

Das Hydrierergebnis aendert sich auch nach einer Laufzeit von 8000 h nicht. Waehrend dieser Periode wurden keine Katalysatormetalle mit dem Hydrierprodukt ausgetragen.

### Beispiel 2

Hydriereinrichtung, Katalysator, Einsatzprodukt und Arbeitsweise entsprechen Beispiel 1. Von den Reaktionsbedingungen
wurden gegenueber Beispiel 1 lediglich die Temperaturen veraendert. Es wurde ohne Temperaturdifferenz zwischen beiden
Katalysatorschichten gearbeitet und die Temperatur der oberen
Katalysatorschicht des Beispiels 1 vorgegeben. In der oberen
bzw. unteren Katalysatorschicht wurden Temperaturen zwischen
582 und 583 K bzw. zwischen 580 und 584 K eingehalten.

Es wurde ein Hydrierprodukt mit folgender Zusammensetzung (in Gew.-%) erhalten:

14.6 0.4 Olefine Aldehyde 71.1 Paraffine 10.8 Alkohole 0,0 sonstige Verbindungen 3,3 Carbonsaeuren Carbonsaeureester 0,4

(davon Ameisensaeure-

(0.1)ester)

Der Umsatz der Aldehyde, Carbonsaeuren und Carbonsaeureester zu Alkoholen betrug 84.5 %.

Es wurden in deutlichem Umfang Olefine, Paraffine und sonstige Verbindungen aus sauerstoffhaltigen Verbindungen gebildet. Das Hydrierprodukt war frei von Carbonsaeuren. Es wurden keine Katalysatormetalle mit dem Hydrierprodukt ausgetragen.

#### Beispiel 3

Hydriereinrichtung. Katalysator. Einsatzprodukt und Arbeitsweise entsprachen Beispiel 1. Von den Reaktionsbedingungen wurden gegenueber Beispiel 1 lediglich die Temperaturen veraendert. Es wurde ohne Temperaturdifferenz zwischen beiden Katalysatorschichten gearbeitet und die Temperatur der unteren Katalysatorschicht des Beispiels 1 vorgegeben. In der oberen bzw. unteren Katalysatorschicht wurden Temperaturen zwischen 541 und 542 K bzw. zwischen 539 und 544 K eingehalten. Es wurde ein Hydrierprodukt mit folgender Zusammensetzung (in Gew.-%) erhalten:

11.7 1.8 Olefine Aldehyde Alkohole 71.9 Paraffine 5,4 0.5 sonstige Verbindungen 7.8 Carbonsaeuren Carbonsaeureester

(davon Ameisensaeureester)(0,2)

Der Umsatz der Aldehyde, Carbonsaeuren und Carbonsaeureester zu Alkoholen betrug 85,7 %.

Das Hydrierprodukt wies hohe Restgehalte der zu hydrierenden sauerstoffhaltigen Verbindungen aus. Die im Einsatzprodukt enthaltenen Olefine blieben vollstaendig erhalten. Es wurden aber in erheblichem Umfang Nebenprodukte aus den sauerstoff-haltigen Verbindungen gebildet.

### Beispiel 4

Hydriereinrichtung und Arbeitsweise entsprechen Beispiell. Es wurden 1,5 l eines Zink-Chrom-Katalysators in Form von Tabletten mit den Abmessungen 5x5 mm eingesetzt. Der Katalysator wies ein Chrom-Zink-Verhaeltnis von 0,50, ein Porenvolumen von 0,12 cm³/g und 67 % des Porenvolumens in Form mit einem Radius von 10 bis 50 nm aus. Er wurde in einer oberen Schicht von 0,4 l und in einer unteren Schicht von 1,1 l angeordnet. Zwischen den beiden Katalysatorschichten befand sich eine 15 cm hohe Schuettung aus inertem Material (Tabletten mit den Abmessungen 5x5 mm).

Die Hydrierung wurde bei einem Druck von 18 MPa und Temperaturen in der oberen bzw. unteren Katalysatorschicht zwischen 569 und 570 K bzw. zwischen 553 und 556 K durchgefuehrt. Dem Katalysator wurden kontinuierlich ein Produkt der Hydroformylierung von C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>-Olefinen des mittleren Molekulargewichtes 230 in einer Menge von 0,5 1/h und Wasserstoff in einer Menge von 3 Nm<sup>3</sup>/h zugefuehrt.

Dabei wurden folgende Veraenderungen des Einsatzproduktes (Angaben in Gew.-%) erreicht:

(Angebon Liv Cont )	Einsatzprodukt	Hydrierprodukt
Aldehyde	27,0	0,4
Alkohole	12,1	46,8
Carbonsaeuren	4,8	0,1
Carbonsaeureester	5,1	0,3
(davon Ameisensaeureester)	(1,4)	(0,1)
Olefine	46,4	47,1
Paraffine	4,3	4,6
sonstige Verbindungen	0,3	0,7

# - 10 - 216058

Der Umsatz der Aldehyde, Carbonsaeuren und Carbonsaeureester zu Alkoholen betrug 94,6 %.

Die im Einsatzprodukt enthaltener Olefine blieben vollstaendig erhalten. Das Hydrierprodukt war praktisch frei von Carbon-saeuren. Es wurden keine Katalysatormetalle mit dem Hydrierprodukt ausgetragen.

#### Beispiel 5

Hydriereinrichtung und Arbeitsweise entsprachen Beispiel 1.
Es wurden 1,5 l eines Zink-Chrom-Katalysators in Form von
Tabletten mit den Abmessungen 5x5 mm eingesetzt. Der Katalysator
wies ein Chrom-Zink-Verhaeltnis von 0,20, ein Porenvolumen
von 0,18 cm /g und 67 % des Porenvolumens in Form von Poren
mit einem Radius von 10 bis 50 nm aus. Er wurde in einer
oberen Schicht von 0,075 l und in einer unteren Schicht von
1,425 l angeordnet. Zwischen den beiden Schichten befand sich
eine 15 cm hohe Schuettung aus inertem Material (Tabletten mit
den Abmessungen 5x5 mm).

Die Hydrierung wurde bei einem Druck von 13 MPa und Temperaturen in der oberen bzw. unteren Katalysatorschicht zwischen 611 und 614 K bzw. zwischen 562 und 567 K durchgefuehrt. Dem Katalysator wurden kontinuierlich ein Produkt der Hydroformylierung von C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>-Olefinen des mittleren Molekulargewichts 174 in einer Menge von 3 l/h und Wasserstoff in einer Menge von 12 Nm<sup>3</sup>/h zugefuehrt.

Dabei wurden folgende Veraenderungen des Einsatzproduktes (Angaben in Gew.-%) erreicht:

	Einsatzprodukt	
Aldehyde	4,1	0,1
Alkohole	91,3	96,9
Carbonsaeren	0,9	0,0
Carbonsaeureester	1,6	0,0
(davon Ameisensaeureester)	(1,1)	(0,1)

Olefine		0,8	1,0
Paraffine	-	1,2	1,5
sonstige Verbindungen	· · ·	0,1	0,3

Der Umsatz der Aldehyde, Carbonsaeuren und Carbonsaeureester zu Alkoholen betrug 86,7 %.

Die im Einsatzprodukt enthaltenen Olefine blieben vollstaendig erhalten. Das Hydrierprodukt war frei von Carbonsaeuren.

Das Hydrierergebnis aendert sich auch nach einer Laufzeit von 6000 h nicht. Waehrend dieser Periode wurden keine Katalysator-metalle mit dem Hydrierprodukt ausgetragen.

### - 12 - 216058

#### Erfindungsanspruch

- 1. Verfahren zur Herstellung hoeherer Alkohole durch selektive Hydrierung der in den Produkten der Hydroformylierung von linearen Olefinen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen enthaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Gegenwart eines Zink-Chrom-Katalysators bei Druecken zwischen 16 und 35 MPa und Temperaturen zwischen 513 und 633 K, gekennzeichnet dadurch, dass in einer zuerst von dem Hydroformylierungs-produkt zu passierenden ersten Teilzone der Katalysator-zone gegenueber der danach durchstroemten zweiten Teilzone der Katalysatorzone eine um 10 bis 50 K, vorzugsweise 15 bis 30 K, hoehere Temperatur und in beiden Teilzonen jeweils im wesentlichen isotherme Bedingungen eingehalten werden.
- 2. Verfahren zur Herstellung hoeherer Alkohole gemaess Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass das Verhaeltnis aus dem Volumen der ersten Teilzone und dem Volumen der zweiten Teilzone 1: 20 bis 1: 2, vorzugsweise 1: 10 bis 1: 5, betraegt.
- 3. Verfahren zur Herstellung hoeherer Alkohole gemaess den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, dass in der Katalysatorzone eine Volumenbelastung zwischen 0,25 und 3,0 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.h, vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,0 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.h, einhalten wird.
- 4. Verfahren zur Herstellung hoeherer Alkohole gemaess den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, dass in beiden Teilzonen Leerrohrgeschwindigkeiten der gasfoermigen Phase, bezogen auf Wasserstoff bei einer Temperatur von 293 K und dem effektiven Druck vor der Katalysatorzone, zwischen 1 und 50 m³/m².h, vorzugsweise zwischen 10 und 40 m³/m².h, eingehalten werden.
- 5. Verfahren zur Herstellung hoeherer Alkohole gemaess den

Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, dass das Hydroformylierungsprodukt bis zu 5 Gew.-% Carbonsaeuren und bis zu 60 Gew.-% Olefine enthaelt.

6. Verfahren zur Herstellung hoeherer Alkohole gemaess den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, dass Zink-Chrom-Katalysatoren aus Zinkchromaten und/oder Zinkchromiten oder aus Gemischen von Zinkchromaten und/oder Zinkchromiten mit Zinkoxid unter Einhaltung eines Atomverhaeltnisses Chrom/Zink von maximal 0,8, vorz-ugsweise zwischen 0,2 und 0,6, und eines Porenvolumens von mindestens 0,10 cm³/g, das mindestens zu 50 % aus Poren mit einem Radius zwischen 10 und 50 nm besteht, eingesetzt werden.