



AUSGEBEN AM
17. OKTOBER 1930

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 510302

KLASSE 12^o GRUPPE 5

B 112653 IVa/12^os

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 2. Oktober 1930



2683

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. Februar 1924 ab

Es ist bereits gefunden worden, daß man auf katalytischem Wege aus den Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere Methylalkohol, erhalten kann, und daß hierbei im allgemeinen durch die Gegenwart von Metallen der engeren Eisengruppe (Eisen, Nickel, Kobalt) die katalytische Fähigkeit der Kontaktmassen zur Bildung von sauerstoffhaltigen Verbindungen stark herabgedrückt, unter Umständen sogar ganz vernichtet wird. Für die Gewinnung eines ausschließlich aus Methylalkohol bestehenden Rohproduktes hat sich sogar die völlige Abwesenheit von Eisen in den Kontaktmassen, den angewandten Gasen und dem Kontakt-
ofen als unbedingt erforderlich erwiesen.

Es wurde nun gefunden, daß die Metalle der engeren Eisengruppe unter gewissen Bedingungen ihre kontaktschädigende Eigenschaft in bezug auf die synthetische Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht nur völlig verlieren, sondern sogar selbst eine hohe katalytische Wirksamkeit in diesem Sinne entfalten. Dies erreicht man dadurch, daß man die Eisenmetalle in gebundener Form anwendet, und zwar derart, daß diese auch unter den benutzten Arbeitsbedingungen erhalten bleibt und sich nicht freies

Eisenmetall bildet, sei es durch Reduktion oder Entmischung. Die Bindung kann chemischer wie physikalischer Natur sein; in letzterem Falle kann das Eisenmetall z. B. in Form von Legierungen, Mischkristallen oder Lösungen vorliegen. Bei etwa 450° und darüber wird beispielsweise in einer Kohlenoxyd-Wasserstoff-Atmosphäre Eisenoxyd, selbst wenn es mit einigen Prozenten Chromoxyd versetzt worden war, zum größten Teil zu Metall reduziert. Bei Anwendung eines derartigen Katalysators bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyden würden lediglich Wasser und Methan gebildet. Wendet man dagegen Chromoxyd in solcher Menge an, daß sich das gesamte Eisenoxyd zu Eisenchromspinell $FeO \cdot Cr_2O_3$ bzw. zu solchen Mischkristallen $FeO \cdot Cr_2O_3 \cdot n Fe_3O_4$ umsetzen kann, die unter den genannten Arbeitsbedingungen nicht reduziert werden, so erhält man sauerstoffhaltige organische Reaktionsprodukte neben gewissen Mengen Wasser, welches jedoch nicht als Nebenprodukt bei der Bildung von Methan entstanden ist, sondern bei der Kondensation katalytisch zu nächst gebildeter sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht zu solchen höherer Art. Die erzielten Produkte sind im allgemeinen von denjenigen, welche mittels eisenfreier Kontakte

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Mathias Pier in Heidelberg,
Dr. Rudolf Wietzel und Dr. Karl Winkler in Ludwigshafen a. Rh.

erhalten werden, verschieden. So entsteht ein lediglich aus Methylalkohol zusammengesetztes Produkt, wenn man ein von Verunreinigungen befreites Gasgemisch aus 20% Kohlenoxyd und 80% Wasserstoff bei 200 Atm. und 380° über einen aus 20% Chromsäure, 10% Kupferoxyd und 70% Zinkoxyd hergestellten Kontakt leitet; hat man dagegen zu dem Kontakt nur 0,01% Eisenoxyd zugefügt, welches durch Chromsäure gebunden und in dieser Form nicht zu Metall reduziert wird, so erhält man ohne Verringerung der Gesamtausbeute ein Produkt, das zu 96 bis 97% aus Methylalkohol und zu etwa 3 bis 4% aus höheren Alkoholen, insbesondere aus n-Propylalkohol und Isobutylalkohol, besteht.

Man kann für die vorliegenden Zwecke geeignete Kontaktmassen z. B. herstellen, indem man Oxyde oder Verbindungen der Eisengruppe mit schwer zu Metall reduzierbaren Sauerstoffverbindungen, z. B. Oxyden des Chroms, Vanadins, Wolframs, Zirkons, Aluminiums, Titans usw., in der Weise versetzt, daß sich mit jenen Verbindungen oder Mischkristalle bilden. Andererseits kann man auch geeignete Kontaktmassen erzeugen, indem man zu Metallen der Eisengruppe solche Stoffe gibt, die sich mit diesen zu legieren oder zu verbinden vermögen, wie z. B. Mangan, Chrom, Wolfram, Zinn, Zink, Silicium, Bor, Schwefel, Phosphor, Arsen oder andere Metalloide außer Kohlenstoff usw. Hierbei ist es aber erforderlich, daß das Eisenmetall in bezug auf den gelösten Stoff völlig gesättigt, zweckmäßig sogar übersättigt ist. Es dürfen beispielsweise in einer Eisenlegierung keine freien Ferritkristalle auftreten, sondern nur Mischkristalle. So gibt z. B. ein freies Eisen enthaltender Kontakt, der aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen keine sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen entstehen läßt, sondern nur Kohleabscheidung und Wasser- und Methanbildung verursacht, reichliche Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, wie Alkohole, Ketone, Säuren, Ester usw., wenn zu dem Kontakt im Eisen lösliche oder damit Verbindungen eingehende Stoffe, wie Schwefel, Phosphor, Arsen oder andere Metalloide außer Kohlenstoff in genügender Menge zugesetzt werden. Die Wirksamkeit der Kontaktmassen wird durch einen Zusatz von Alkali oder Alkaliverbindungen gefördert.

Um die Wirksamkeit der genannten Kontaktmassen lange Zeit aufrechterhalten zu können, ist es im allgemeinen zweckmäßig, dafür zu sorgen, daß diese dauernd gebundenen Sauerstoff enthalten, und daß das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch von beigemengtem Eisencarbonyl befreit ist, da sich dieses

an den Kontaktmassen zersetzen und zur Bildung eines aus freiem metallischem Eisen bestehenden Überzuges Veranlassung geben würde. Ein solcher Kontakt kann gemäß vorliegender Erfindung durch Bindung dieses freien Eisens, z. B. an Schwefel, Arsen usw., wieder wirksam gemacht werden.

Dem Gase beigemengte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, und auch Wasserdampf reagieren mit Kohlensäure oder Kohlenoxyd und Wasserstoff ebenfalls in Gegenwart der genannten Kontaktmassen unter Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Ein erhöhter Kohlenoxydgehalt erhöht die Bildung höher molekularer Produkte und erniedrigt die Wasserbildung.

Man hat bereits vorgeschlagen, Formaldehyd oder Methylalkohol zu erzeugen, indem man Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur über Kontaktmassen aus Eisen oder Eisenverbindungen leitet. Bei dem vorliegenden Verfahren werden indessen nicht Kontaktmassen aus Eisen oder Eisenverbindungen schlechthin verwendet, sondern Kontaktmassen aus Eisen in derart gebundener Form, daß diese auch unter den benutzten Arbeitsbedingungen erhalten bleibt und sich nicht freies Eisenmetall während der Kontaktarbeit bildet. Dazu kommt, daß bei dem bekannten Verfahren ohne Druck gearbeitet wird, während bei dem vorliegenden Verfahren die Umsetzung unter Druck erfolgt, und ferner das erwähnte bekannte Verfahren, wie die Versuche zeigten, tatsächlich weder Methylalkohol noch Formaldehyd liefert.

Die Verwendung von Kontaktmassen mit einem Gehalt an Eisenmetallen bei der Darstellung von Methanol und anderen Sauerstoffverbindungen ist neu und überraschend, nachdem man bisher der Ansicht war, daß Eisen bei der Reduktion der Kohlenoxyde zu sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen schädlich wirkt und überhaupt nicht zugegen sein dürfte, daß es vielmehr die Bildung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen verursache.

Beispiel I

1 Teil Mangannitrat und 1 Teil Nickelchlorid werden in Wasser gelöst und mit 2 Teilen Kaliumcarbonat gefällt. Die Lösung wird, ohne zu filtrieren, eingedampft und der Rückstand bei 120° getrocknet. Auf diese Weise wird ein Kontakt erhalten, der bei 320° und mit einem auf 300 Atm. komprimierten Gasgemisch, bestehend aus 1 Teil Kohlensäure, 1 Teil Kohlenoxyd und 2 Teilen Wasserstoff, neben Methylalkohol noch andere Alkohole, organische Säuren, Ester und Ketone bildet.

Beispiel 2

10 Teile metallisches Eisen werden mit
10 Teilen Zink geschmolzen und in die
5 Schmelze 20 Teile Wolframsäure einge-
führt. Bei 460° wird mit einem derartigen Kontakt
und einem auf 200 Atm. komprimierten, aus
40 % Kohlenoxyd und 60 % Wasserstoff be-
stehenden Gasgemisch ein neben Methyl-
10 alkohol aus höher molekularen sauerstoffhaltigen
organischen Verbindungen bestehendes
Rohprodukt erhalten.

Beispiel 3

15 Eisenhydroxyd wird mit 10 % Chrom-
hydroxyd geknetet, getrocknet und gekörnt.
Die Masse wird sodann mit 40 % gelöstem
Zinknitrat und 40 % gelöstem Kaliumper-
manganat getränkt. Der so erhaltene Kontakt
20 liefert mit einem auf 800 Atm. komprimierten
Gasgemisch, das durch Vermischen von
Leuchtgas mit Kohlenoxyd und Leiten über
einen Methan bildenden Vorkontakt herge-
stellt wurde und eine Zusammensetzung
25 von 30 % Kohlenoxyd, 30 % Methan, 30 %
Wasserstoff und 10 % Stickstoff, Kohlen-
säure usw. hat, bei 380° sauerstoffhaltige
organische Produkte, die neben Methyl-
alkohol noch Äthylalkohol, Propylalkohol,
30 Aceton, Säuren usw. enthalten. Ähnlich wirkt
ein Eisen-Mangan-Arsen-Kontakt.

Beispiel 4

Ein Kontakt, bestehend aus 80 % Nickel-
85 oxyd und 20 % Chromoxyd, gibt (ähnlich wie
ein solcher aus Kupferoxyd-Chromoxyd) mit
einem Gemisch von 1 Teil Kohlenoxyd und
2 Teilen Wasserstoff bei 320° und 800 Atm.
neben Wasser und Methylalkohol noch erheb-
40 liche Mengen Äthylalkohol. Die Ausbeute an
Äthylalkohol wird gesteigert und die Wasser-
bildung herabgesetzt, wenn man dem Gasge-
misch Methan zusetzt. Auch die Gefahr einer
plötzlichen Überhitzung des Kontaktes wird
45 durch den Methanzusatz stark herabgedrückt.
Dieselbe Wirkung hat ein Zusatz von Wasser-
dampf zum Gase.

Beispiel 5

50 Zu einem Gemisch aus etwa 60 Teilen Zink-
oxyd und 30 Teilen Chromoxyd, das durch
Zusatz von etwa 10 Teilen freiem Eisenoxyd
geschädigt wurde, werden 5 Teile Schwefel
zugefügt. Die Kontaktmasse liefert nunmehr
55 beim Überleiten eines Kohlenoxyd-Wasser-
stoff-Gemisches bei 400° und 200 Atm. Druck
neben reichlichen Mengen Methylalkohol
höher molekulare Produkte. Bei Abwesenheit
von Schwefel lieferte der Kontakt unter star-
60 ker Kohlenabscheidung fast ausschließlich
Wasser und Kohlenwasserstoffe. Ähnlich wie

Schwefel wirken auch andere Metalloide, wie
Tellur, Phosphor, Arsen usw. oder diesen
nahestehende Metalle, wie Zinn, Antimon,
Wismut usw.

Beispiel 6

Ein Eisenmanganstahl wird in einer Säure
gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft
und der Rückstand mit 20 % Vanadinsäure
70 und 20 % Chromsäure in Form einer wä-
ssrigen Lösung verrührt. Nach dem Trocknen
bei 120° liefert dieser Kontakt mit einem
Gemisch von 20 % Kohlenoxyd und 80 %
Wasserstoff bei 200 Atm. und 350° sauer-
75 stoffhaltige organische Produkte.

Beispiel 7

3 Teile Kobalthydroxyd werden mit 1 Teil
Uranoxyd und 1 Teil Manganoxyd geknetet,
getrocknet und gekörnt und danach mit einer
konzentrierten Pottaschelösung getränkt. Über
diese Kontaktmasse wird bei 400° auf
800 Atm. komprimiertes Leuchtgas geleitet,
das zuvor mittels aktiver Kohle oder Kiesel-
85 säuregels von Schwefelverbindungen und
Benzol befreit worden ist und etwa die Zu-
sammensetzung 50 % Wasserstoff, 30 % Me-
than, 12 % Kohlenoxyd, 4 % Äthylen und
4 % Stickstoff besitzt.

In der gekühlten Druckvorlage scheiden
sich flüssige organische Produkte ab, die
neben Methylalkohol noch Äthylalkohol, ge-
sättigte und ungesättigte Ketone usw. ent-
halten. Das von den abgeschiedenen Pro-
95 dukten befreite Gas wird durch weitere Kon-
taktöfen geschickt oder mittels einer Umlauf-
pumpe von neuem über dieselbe Kontaktmasse
geleitet. Das Gas kann durch Zufügen von
frischem Leuchtgas oder der bei der vorher-
100 gegangenen Umsetzung verbrauchten Gasbe-
standteile ergänzt werden.

PATENTANSPRÜCHE:

105 1. Verfahren zur Herstellung von sauer-
stoffhaltigen organischen Verbindungen,
insbesondere von aliphatischen Alkoholen,
Säuren, Estern, Ketonen usw., aus den
110 Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoffs
oder wasserstoffreichen Kohlenwasser-
stoffen bzw. Wasserstoff-Kohlenwasser-
stoff-Gemischen bei erhöhten Tempera-
turen und erhöhten Drucken unter Ver-
115 wendung von Kontaktmassen, welche
Eisen, Nickel oder Kobalt oder deren Ver-
bindungen enthalten, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man zwecks Unterdrückung
der Bildung von Kohlenwasserstoffen die
120 Eisenmetalle in derart chemisch oder
physikalisch — jedoch nicht an Kohlen-

stoff — gebundener Form anwendet, daß während der Kontaktarbeit kein freies Eisen entsteht, sondern die gebundene Form dauernd, zweckmäßig bei Gegenwart von gebundenem Sauerstoff, erhalten bleibt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Legierungen von Metallen der Eisengruppe verwendet, in denen diese Metalle mit den in ihnen gelösten Stoffen

mindestens gesättigt, zweckmäßig sogar übersättigt sind.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den dort genannten Kontaktmassen Alkali- oder Erdalkaliverbindungen zusetzt.

4. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserstoff ganz oder teilweise durch Wasserdampf ersetzt.