



AUSGEBEN AM
28. SEPTEMBER 1931

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 534 551

KLASSE 12^o GRUPPE 5

S 80085 IVa/120^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 10. September 1931

413

Société Anonyme Compagnie de Béthune in Bully-les-Mines, Frankreich

Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol

Patentiert im Deutschen Reich vom 5. Juni 1927 ab

Die Priorität der Anmeldung in Frankreich vom 17. Juli 1926 ist in Anspruch genommen.

Es ist seit langem bekannt, daß die Hydrierung von Kohlenoxyd unter geeigneten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen zur Gewinnung von Alkoholen führen kann, aber nur bei Vorhandensein bestimmter, als Katalysatoren wirkender Stoffe. Diese Stoffe sind sehr mannigfaltig, so zum Beispiel folgende Metalle: Chrom, Kobalt, Palladium, Cerium, Magnesium, Molybdän, Titan, Zink usw. und ebenso ihre Oxyde.

Sabatier hatte übrigens schon in seiner Abhandlung »Die Katalyse in der organischen Chemie«, 1920, S. 250 bis 265, die Fähigkeit aller dieser Metalle und ihrer Oxyde zur Dehydrierung der Alkohole unter Bildung von Aldehyd, Wasserstoff und Kohlenoxyd erwähnt.

Man weiß, daß die Katalysatoren, welche diese durch das chemische Gleichgewicht beschränkte Dehydrierungsreaktionen hervorzurufen imstande sind, unter geeigneten Bedingungen auch die umgekehrten Reaktionen bewirken können. Man wird bemerken, daß alle obenerwähnten Metalle im allgemeinen Oxyde haben, die durch den Wasserstoff und die Kohlenoxyde der behandelten Gasgemische bei den für die Synthese von Alkoholen geeigneten Temperatur- und Druckverhältnissen nicht reduziert werden. Infolgedessen scheinen

die katalytischen Eigenschaften nicht Alleinbesitz der Metalle zu sein, welche im Verlauf der Reaktion frei werden könnten, sondern auch ihren Oxyden selbst eigentümlich zu sein. Deshalb hat man bis jetzt in vielen Verfahren zur Synthese der Alkohole diese Oxyde verwandt, ohne sie vorher zu Metallen zu reduzieren.

Die Zusammensetzung dieser Katalysatoren bildet das Kennzeichen jeden Verfahrens.

So hat man Mischungen der obenerwähnten Metalloxyde verwandt: Chromoxyd mit Zinkoxyd, Zinkoxyd mit Uranoxyd, Zinkoxyd mit Vanadiumoxyd usw.

Ein anderes Verfahren besteht darin, saure und basische Oxyde nicht mehr gemischt, sondern in chemischer Verbindung zu verwenden.

In verschiedenen Veröffentlichungen wird behauptet, die Zahl der basischen Oxydmoleküle müsse mindest doppelt, ja sogar dreimal so groß als die Zahl der sauren Oxydmoleküle sein, so daß das entstehende Salz einen ausgesprochenen basischen Charakter erhält. Dies ist besonders bei dem basischen chromsauren Zink der Fall, das 2 oder 3 Moleküle ZnO auf 1 Molekül CrO₃ enthält.

Aber selbst in den günstigsten Fällen haben diese Katalysatoren eine im allgemeinen langsame Wirkung. Diese Tatsache ist zum Teil

scheinbar auf die mangelhafte Teilung, die von dem Herstellungsverfahren abhängig ist, zurückzuführen.

Werden diese Oxyde als unlösliche Verbindungen, z. B. als chromsaures Zink, verwendet, so erfordern sie eine äußerst feine Zerkleinerung bis zur Staubfeinheit, um eine homogene Mischung mit einem beliebigen, zur Stückbildung dienenden Bindemittel zu erreichen.

Es ist außerdem augenscheinlich, daß die Herstellung der Kontaktmassen in einer zugleich porösen und widerstandsfähigen Form, der einzig möglichen, die sich mit einer guten katalytischen Wirkung und einer für sehr hohe Drucke ausreichenden Widerstandsfähigkeit vereinbaren läßt, sehr schwierig ist. Selbst wenn man den wirksamen Stoff auf so träge, poröse Träger wie Asbest oder Bimsstein aufträgt, wird man nur auf der äußeren Oberfläche des Trägers eine dünne Schicht des Katalysators erzielen, die dieselben Unzutraglichkeiten wie die aus dem katalytischen Stoff allein hergestellten Körner aufweist.

Man hat versucht, den Fehler der physikalischen Beschaffenheit dieser Katalysatoren durch eine bessere chemische Beschaffenheit, d. h. durch eine möglichst günstige Bemessung der Mengenverhältnisse der den Katalysator bildenden Stoffe, auszugleichen, aber die erhaltenen Resultate scheinen nicht sehr ermutigend zu sein.

Man hat gefunden, daß die katalytischen Eigenschaften der oben erwähnten Metalle beträchtlich verstärkt werden, wenn man an Stelle dieser Metalle oder ihrer Oxyde ihre löslichen Salze, und zwar die ameisen-sauren Salze, verwendet, wobei man Holzkohle oder aktive Kohle als Träger benutzt. Diese Salze, von denen ameisen-saures Zink und Chrom besonders geeignet sind, sind im Gegensatz zu den Metallen im Wasser löslich, und man kann diese Eigenschaft benutzen, um sie in äußerst fein verteiltem Zustande auf ihren Träger aufzutragen.

Nach gewissen Theorien bilden die ameisen-sauren Salze bei der synthetischen Herstellung von Alkoholen aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasgemischen ein besonderes Stadium der Herstellung. Aus diesem Grunde ist es von besonderem Vorteil, von den katalytischen Eigenschaften besitzenden Metallsalzen diejenigen zu verwenden, welche am meisten dazu geeignet sind, die Bildung der Zwischenprodukte der Katalyse zu erleichtern, d. h. also die ameisen-sauren Salze der Metalle.

Zweifellos werden die ameisen-sauren Salze in der Katalysatorröhre bei einer Temperatur von 300 bis 400° teilweise zersetzt, aber diese Zersetzung wird in Grenzen gehalten, da die Zersetzung in Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasserstoff, also den entsprechenden gasförmigen

Zersetzungsprodukten vor sich geht. Der unter Verwendung von ameisen-sauren Salzen gebildete Katalysator hat Ergebnisse gezeigt, die deutlich beweisen, daß die unvollständige Zersetzung für die Synthese der Alkohole außerordentlich günstig ist. Als Träger der ameisen-sauren Salze wird ein Stoff gewählt, der vermöge seiner physikalischen und chemischen Beschaffenheit den katalytischen Eigenschaften der ameisen-sauren Metallsalze gegenüber die Aufgabe des Aktivators erfüllen kann.

Dieser Träger ist die Holzkohle oder besser die aktive Kohle. Durch ihre außerordentliche Porosität vergrößert sie die Berührungsfächen erheblich und begünstigt infolgedessen die Wirkung des Katalysators. Ferner besitzt sie selbst katalytische Eigenschaften für die Bildung von Alkoholen. Sabatier hat bereits in seiner Abhandlung »Die Katalyse in der organischen Chemie«, 1920, S. 261 und 262, darauf aufmerksam gemacht, daß die poröse Kohle gegenüber den Alkoholen als dehydrierender Katalysator wirkt. Es war also wahrscheinlich, daß die Holzkohle oder aktive Kohle gleicherweise auch als Katalysator für die Hydrierung von Kohlenoxyd dienen könnte.

Gemäß der vorliegenden Erfindung hat sich gezeigt, daß bei der Vereinigung von Holzkohle oder aktiver Kohle mit ameisen-saurem Chrom und Zink die katalytischen Eigenschaften jedes einzelnen Bestandteiles weit über das erwartete Maß hinaus vermehrt werden. Die Erfindung besteht also im wesentlichen darin, bei der Synthese von Alkoholen aus Gasgemischen die Kohlenoxyd- und Wasserstoff entweder allein oder neben anderen, auf die Reaktion nicht einwirkenden Gasen enthalten, als katalytische Treibmittel die vorstehend aufgeführten, auf Holzkohle oder aktive Kohle aufgetragenen ameisen-sauren Metallsalze zu verwenden.

Für die Herstellung des Katalysators werden die ameisen-sauren Salze im Wasser aufgelöst. Mit dieser Lösung tränkt man sorgfältig die Holz- oder aktive Kohle und verdampft dann die Lösung, damit die Salze in den Poren der Kohle auskristallisieren.

Im Gegensatz zu den Oxydmischungen, deren Mengenverhältnisse genau bestimmt sein müssen können die Mischungen der ameisen-sauren Salze in beliebigen Mengenverhältnissen vorgenommen werden, da diese keinen Einfluß auf die Zunahme der Aktivität ausüben. Dies ist auf den fein verteilten Zustand der Salze und die Wahl der aktiven Kohle als Träger zurückzuführen.

Bei der Verwendung von ameisen-saurem Chrom und ameisen-saurem Zink, das mit 2 Molekülen Wasser kristallisiert, ist es von Vorteil, die Stoffe zu etwa gleichen Gewichtsteilen zu mischen und etwa $\frac{1}{5}$ ihres Gesamtgewichts aktive Kohle als Träger zu verwenden. Dieses

Gewicht Kohle genügt, um die gesamten ihr zugeführten Salze aufzunehmen. Als Beweis für die mit diesem Katalysator erzielten bemerkenswerten Ergebnisse sei folgendes Beispiel 5 aufgeführt:

Beispiel

1,16 kg Ameisensaures, mit 2 Molekülen Wasser kristallisiertes Zink und 1,16 kg Ameisensaures Chrom werden in 16 l kochendem Wasser aufgelöst. 1,9 kg aktive Kohle wird in geschlossenem Tiegel rotglühend gemacht, dann abgekühlt und in die Lösung gebracht. Die Lösung wird in einem Siliciumtiegel langsam zur Trockene verdampft. An den Wänden des Tiegels bleiben nur Spuren der Salze haften. Die Kohlenkörner haben eine olivgrüne Farbe angenommen.

Der Katalysator, der dann 4 kg wiegt, wird in eine Reaktionsröhre gebracht, dann läßt man bei einer Temperatur von 300 bis 400° und einem Druck von 750 Atm. in der Stunde 600 cbm Gasgemisch darüberstreichen, das 38,6% Kohlenoxyd, 54,8% Wasserstoff und andere für die Reaktion belanglose, besonders aus Stickstoff bestehende Gase enthält.

Nach mehreren Stunden des Betriebes erhält man im Mittel 100 l fast reinen (99%) Methylalkohol in der Stunde, also 25 l pro kg Katalysator und Stunde.

Dieser Katalysator ist gegen giftige Gase, wie z. B. gegen die Spuren von Schwefel, die in dem Reaktionsgas enthalten sind, äußerst wenig empfindlich. Der Verbrauch an Katalysatormasse pro l Alkohol ist praktisch zu vernachlässigen.

Zum Nachweis der durch die Erfindung erzielten Vorteile wurde unter Verwendung von

Zinknitrat und Chromnitrat an Stelle von Ameisensaurem Zink oder Ameisensaurem Chrom 40 der nachstehende Vergleichsversuch durchgeführt:

1150 g Zinknitrat und 900 g Chromnitrat wurden in 16 l kochendem Wasser aufgelöst. In diese Lösung wurden 1900 g aktive Kohle 45 hineingebracht, die zuvor in geschlossenem Tiegel rotglühend gemacht wurde. Die Lösung wurde dann in einem Siliciumtiegel langsam zur Trockene verdampft, wobei sich fast die gesamte Menge der Nitrats in die Poren 50 der aktiven Kohle absetzt. Hierauf wurde die aktive Kohle im geschlossenen Tiegel stark ausgeglüht, um die Nitrats in Oxyde zu überführen, und dann langsam abgekühlt. Bei der Verwendung des auf diese Weise hergestellten 55 Katalysators zur Synthese von Methylalkohol konnten nur 56,5 l Methylalkohol in der Stunde hergestellt werden, d. h. also wenig mehr als die Hälfte derjenigen Menge, die man bei Verwendung des nach dem oben angegebenen Ausführungsbeispiel hergestellten Katalysators enthält. Bei der Verwendung eines anderen Trägers an Stelle von aktiver Kohle ergab sich eine noch geringere Ausbeute.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol bei hohem Druck und hoher Temperatur aus Kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren die Ameisensauren Salze des Zinks oder Chroms entweder allein oder in beliebigen Mengenverhältnissen gemischt und zugleich Holzkohle oder aktive Kohle als bereits bekannte 75 Träger verwendet.