



AUSGEGEBEN AM  
30. NOVEMBER 1932

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 565 309

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 5

B 111183 IVa/12<sup>o</sup>

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 10. November 1932

2351

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

Verfahren zur Darstellung von Methanol und seinen Homologen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 22. September 1923 ab

5 Beim Überleiten von Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck und bei erhöhter Temperatur über Kontaktmassen verschiedenster Art wurden bisher die mannigfaltigsten organischen Verbindungen erhalten.

10 Es wurde nun gefunden, daß hierbei im wesentlichen das wertvolle Methanol und seine nächsthöheren Homologen entstehen, wenn man durch Auskleidung des Reaktionsraumes und gegebenenfalls anderer heißer oder kalter Teile der Apparatur mit eisenfreien Materialien und gleichzeitig durch Verwendung eisenfreier Kontaktmassen und eisenfreier oder vor dem Eintritt in den Reaktionsraum von Eisen befreiter Gase sowie gegebenenfalls weitere Maßnahmen für völlige Abwesenheit von Eisen im Reaktionsraum sorgt. Zweckmäßig verwendet man über das Volumenverhältnis 1:1 hinausgehende Wasserstoffgehalte. Die Kontaktmassen können sehr verschiedener Art, sowohl metallischer wie oxydischer Art sein, ferner können ganz allgemein die mannigfaltigsten Gemische verwendet werden. Das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch kann auch andere nicht reaktionsstörende Gase enthalten.

30 Gemäß den deutschen Patentschriften 293 787 und 295 202 sollen zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten reine Gase und reine Kontaktmassen verwen-

det werden, und in einem Beispiel wird dort ein innen mit Kupfer ausgekleidetes, druckfestes Kontaktrohr benutzt. Diesen Angaben ist jedoch nicht zu entnehmen, daß vorwiegend Bildung von Methylalkohol und höheren Alkoholen u. dgl. erfolgt, wenn der Kontaktarm, d. h. Kontaktgefäß, Kontaktmasse, Gase usw., vollkommen frei von Eisen und Eisenverbindungen gehalten wird. Für die Bildung von Kohlenwasserstoffen sind Eisenverbindungen in keiner Weise hemmend, und es ist daher in dem Patent 295 202 sogar gesagt, daß das angewandte Gas geringe Mengen Eisencarbonyl enthalten darf. Auch durch Auskleiden eines eisenhaltigen Kontaktrohres mit Kupfer wird das vorliegende Verfahren nicht ausgeführt, einerseits weil es zu einem anderen Zweck, nämlich zur Vermeidung von Korrosionen der drucktragenden Wand, schon aus Gründen der Betriebssicherheit geschehen muß, andererseits weil dieses Auskleiden für sich allein, selbst in Verbindung mit einem an anderer Stelle vorgeschlagenen Schutz von Leitungen und anderen Apparateilen gegen Einwirkung von Kohlenoxyd, nicht genügt, um die Erzeugung von Methanol und höheren Alkoholen u. dgl. sicherzustellen. Hierzu ist vielmehr das Zusammentreffen aller oben gekennzeichneten Maßnahmen zur Verhinderung der Gegenwart von Eisen im Kontakt-  
raum erforderlich. Die in den britischen

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

Dr. Alwin Mittasch in Mannheim und Dr. Mathias Pier in Heidelberg.

Patentschriften 108 855 und 157 047 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd oder Methylalkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff führen nicht zum Ziel, da bei ihnen das Gasgemisch nicht unter Druck angewendet, u. a. auch mit eisenhaltigen Kontaktmassen und ungeschützten eisernen Apparaten gearbeitet und ferner das Reaktionsgas vor dem Eintritt in den Kontaktraum nicht von flüchtigen Eisenverbindungen befreit wird. Jedenfalls ist die Erkenntnis der Notwendigkeit der völligen Fernhaltung von Eisen aus dem Reaktionsraum auch ihnen nicht zu entnehmen.

In dem Patent 490 248 und seinen Zusatzpatenten ist weiterhin vorgeschlagen, bei der Herstellung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen nicht nur den Kontaktraum, sondern auch andere kalte Apparateile aus Kupfer oder anderen Metallen herzustellen oder sie damit auszukleiden. Von dieser Erfindung kann im vorliegenden Falle Gebrauch gemacht werden. Indessen beruht die vorliegende Erfindung auf der Erkenntnis, daß es darauf ankommt, die Gegenwart von Eisen im Reaktionsraum überhaupt auszuschließen, und das Verfahren besteht darin, alle hierzu dienlichen Maßnahmen zu treffen, indem sowohl eisenfreie Gase benutzt werden, eine Maßnahme, die ihrerseits den Gegenstand des Patents 462 837 bildet, und die Apparatur so ausgebildet wird, daß kein Eisen in den Reaktionsraum eintreten kann. Soweit bei dem Verfahren des deutschen Reichspatents 490 248 und seiner vorliegenden Erfindung vorgängigen Zusatzpatente gleichzeitig eisenfreie Kontaktmassen und eisenfreie oder von einem eventuellen Gehalt an Eisen vor dem Eintritt in die kalten Teile der Apparatur befreite Gase Verwendung finden, wird dieses Verfahren hier ausdrücklich ausgenommen. Erst wenn für unbedingte Abwesenheit von Eisen im Kontaktraum gesorgt wird, kann die Darstellung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen dauernd ohne Störung erfolgen.

### Beispiel

In einem druckfesten, mit Kupfer ausgekleideten Kontaktrohr, das auf 450° geheizt ist, befindet sich eine aus gleichen molekularen Teilen Chromoxyd und Manganoxyd bestehende gekörnte Kontaktmasse. Über diese wird unter etwa 200 Atm. Druck ein reines Gasgemisch aus etwa 80 Teilen Wasserstoff und 20 Teilen Kohlenoxyd geleitet. Aus dem Abgas scheiden sich beim Kühlen reichliche Mengen Methanol ab.

Bei veränderten Versuchsbedingungen, z. B. bei Zufügung von Kali zum Kontakt und langsamerem Gasstrom oder bei höherem Kohlenoxydgehalt, entstehen auch höhere Alkohole, wie Propyl-, Butyl- und Amylalkohole, deren Mengenverhältnisse u. a. mit der Temperatur veränderlich sind.

Die Kontaktmassen können im weitesten Umfange abgeändert werden. So kann man verschiedene Gemische von unter den Arbeitsbedingungen nicht reduzierbaren Metalloxyden, wie Zinkoxyd, Vanadinoxyd, Uranoxyd, Tonerde usw., verwenden oder durch Metalloxyde oder Metallsalze aktivierte Metalle, wie Kupfer, Silber, Blei, Zink usw., oder Legierungen, wie Chrom-Mangan, Kupfer-Zink usw.

### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Methanol und seinen Homologen durch Einwirkung von Katalysatoren auf Gemische von Kohlenoxyden mit Wasserstoff unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Auskleidung des Reaktionsraumes und gegebenenfalls anderer heißer oder kalter Teile der Apparatur mit eisenfreien Materialien und gleichzeitig durch Verwendung eisenfreier Kontaktmassen und eisenfreier oder vor dem Eintritt in den Reaktionsraum von Eisen befreiter Gase und gegebenenfalls weitere Maßnahmen für völlige Abwesenheit von Eisen im Reaktionsraum sorgt.