



AUSGEGEBEN AM
16. APRIL 1935

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 612229

KLASSE 12^o GRUPPE 5^o₁

I 32448 IVc/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 28. März 1935

1379

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

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter Hochdruck

Zusatz zum Patent 490 248*)

Patentiert im Deutschen Reiche vom 19. Oktober 1927 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 25. Februar 1923.

Im Hauptpatent 490 248 und dessen Zusatzpatenten 548 434, 559 892, 568 627 und 580 695 sind Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter Hochdruck beschrieben, bei denen die mit dem Kohlenoxyd in Berührung kommenden heißen und weniger heißen oder kalten Teile der Apparatur mit Kupfer, Silber oder Aluminium oder deren Legierungen oder mit hochlegierten Spezialstählen mit einem erheblichen Gehalt an Chrom, Mangan, Wolfram, Vanadin oder Molybdän ausgekleidet oder überzogen oder daraus hergestellt oder mit Überzügen aus Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram oder Uran versehen sind. Dabei können für die weniger heißen oder kalten, mit dem Kohlenoxyd in Berührung kommenden Teile der Vorrichtungen auch niedriger schmelzende Metalle, wie Aluminium, Zinn, Zink oder Blei u. dgl., oder widerstandsfähige nichtmetallische Überzüge verwendet werden. Diese Maßnahmen haben den Zweck, die Bildung von Eisencarbonyl

nach Möglichkeit zu vermeiden, da sonst infolge Vergiftung der benutzten Katalysatoren durch Eisenabscheidung aus dem eisencarbonylhaltigen Gase die Synthese der sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere des Methanols, aufs empfindlichste beeinträchtigt wird.

Von der in dem Patent 490 248 und seinen Zusatzpatenten beschriebenen Erfindung kann auch bei dem Verfahren des Patents 565 309 Gebrauch gemacht werden, gemäß dem 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 Sorge getragen werden soll, da schon geringe Mengen von auf dem Katalysator fein verteiltem Eisen zu den erwähnten Störungen der Umsetzung Veranlassung geben.

Es wurde gefunden, daß die genannten

*) Frühere Zusatzpatente 548 434, 559 892, 568 627, 580 695

K

Schutzüberzüge u. dgl. bei denjenigen Teilen der Apparatur, welche eine verhältnismäßig hohe Temperatur haben, z. B. 350 bis 500°, und auch bei den kalten Teilen nicht unbedingt erforderlich sind, wohl aber bei den 5 Teilen, welche eine mittlere Temperatur, z. B. 180 bis 200°, besitzen.

Da bei hohen Temperaturen Eisen von Kohlenoxyd unter Eisencarbonylbildung 10 nicht angegriffen wird, können die hochoberhitzten Teile der Apparatur aus Eisen bestehen, ohne daß Störungen der Synthese eintreten. Dagegen müssen die Teile der Apparatur, in denen Temperaturen von 180 bis 200° auftreten und die mit den kohlenoxydhaltigen Gasen in Berührung kommen, auf jeden Fall 15 aus anderen Materialien als carbonylbildendem Eisen bestehen oder mit solchen Materialien bekleidet sein, welche, wie Kupfer, Aluminium oder Spezialstähle, gegen Kohlenoxyd widerstandsfähig sind. 20

Zur Erhöhung der Betriebssicherheit ist es zweckmäßig, insbesondere bei hohen Kohlenoxydpartialdrücken, den Temperaturbereich, in dem kein carbonylbildendes Eisen verwendet werden darf, weiter als 180 bis 200°, z. B. mit 150 bis 250°, zu wählen.

Es ergibt sich auch aus obiger Erkenntnis, daß es zweckmäßig ist, für die Synthese 30 sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen die geschilderten Apparaturen, deren heiße Teile aus Eisen bestehen, nicht in Gegenwart von Kohlenoxyd, sondern nur von anderen Gasen, insbesondere Wasserstoff, anzuhetzen 35 und auch abzukühlen, um das Zusammenreffen von Kohlenoxyd mit Eisen in dem zu vermeidenden Temperaturbereich zu verhindern.

Die im vorstehenden geschilderte neue Erkenntnis ist deshalb besonders überraschend, weil man weiß, daß schon Spuren von Eisencarbonyl bei der Synthese des Methanols sehr 40 schädlich wirken, und gerade aus diesem Grund carbonylbildendes Eisen vollständig auch aus den heißen und kalten Teilen der Apparatur fernhielt. Zweifellos ist es jedoch 45 technisch sehr wertvoll, daß man bei dieser Synthese das Eisen nur in bestimmten Teilen der Apparatur vermeiden muß, da man viele 50 Teile der Apparatur aus Eisen in einfacher Weise herstellen kann, für die man bisher wertvollere und weniger bequem zu verarbeitende Metalle als Eisen, z. B. Silber, Kupfer, Spezialstähle usw., für erforderlich 55 hielt. Wenn es auch bekannt war, daß sich Eisencarbonyl hauptsächlich bei 200° unter Druck bildet und zwischen etwa 100 bis 400° zersetzt, so konnte doch angesichts der 60 mehrfach erwähnten verderblichen Wirkung selbst geringer Mengen von Eisencarbonyl auf die Methanolsynthese hieraus nicht der

Schluß gezogen werden, daß diese Gefahr genügend beseitigt werden kann, wenn nur ein bestimmter Teil der Apparatur frei von carbonylbildendem Eisen gehalten wird. 65

Beispiel

Als Reaktionsgefäß für die Synthese von Methanol aus einem auf 200 Atm. komprimierten Gasgemisch, bestehend aus 20% Kohlenoxyd und 80% Wasserstoff, wird ein vollkommen aus Eisen hergestelltes, mittels einer Innenheizung auf 400° gehaltenes Hochdruckrohr benutzt. Die Reaktionsgase stehen 70 derart in Wärmeaustausch miteinander, daß die ankommenden Gase in den Wärmeaustauscher mit 25° eintreten und ihn mit etwa 280° verlassen, worauf sie unmittelbar zum Reaktionsgefäß geführt werden. Die das 75 Reaktionsgefäß verlassenden Gase treten in den Wärmeaustauscher mit 400° ein und verlassen ihn mit etwa 100°. Der Wärmeaustauscher ist vollkommen aus Mangankupfer hergestellt, während alle übrigen Teile der 80 Apparatur, insbesondere die Verbindungen zwischen Wärmeaustauscher und Reaktionsgefäß, welche Temperaturen zwischen 280 und 400° besitzen, und die Kreislaufleitung, welche Temperaturen bis zu 100° hat, ebenso 90 wie das auf 400° gehaltene Reaktionsgefäß vollkommen aus Eisen bestehen.

Bei Benutzung eines Zink und Chrom enthaltenden Katalysators kann man dauernd und ohne Betriebsstörung sehr reines Methanol in guter Ausbeute erhalten. 95

Ersetzt man dagegen in der Apparatur den Wärmeaustauscher aus Mangankupfer durch einen eisernen Wärmeaustauscher, so machen sich schon bei einer kurzen Betriebsdauer 100 Störungen bemerkbar. Die eisernen Teile des Wärmeaustauschers werden vom Kohlenoxyd unter Eisencarbonylbildung angegriffen und die Rohre des Wärmeaustauschers in mehr oder weniger kurzer Zeit, welche sich 105 nach der Dicke der angewandten Rohre richtet, zerstört. Außerdem schlagen sich im oberen Teil des Katalysators große Mengen Eisen nieder, welche zur Kohlenstoffabscheidung und zur Methanbildung Veranlassung 110 geben und den Katalysator allmählich vollkommen verderben.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Abänderung, des Verfahrens des Hauptpatents 490 248, der Zusatzpatente 548 434, 559 892, 568 627 und 580 695, 115 dadurch gekennzeichnet, daß man nur aus denjenigen Teilen der mit den kohlenoxydhaltigen Gasen in Berührung kommenden 120 Apparatur, in denen Temperaturen von

180 bis 200° auftreten, und zweckmäßig auch den diesen benachbarten, zwischen den kalten Teilen und dem heißen eisernen Reaktionsgefäß befindlichen Apparate-
5 teilen carbonylbildendes Eisen fernhält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Apparatur in Abwesenheit von Kohlenoxyd, zweckmäßig in Gegenwart von Wasserstoff, anheizt und abkühlt. 10