

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 622595

KLASSE 12^o GRUPPE 5⁰¹B 108877 IVc/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 14. November 1935

2352

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

Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol und anderen sauerstoffhaltigen
organischen Verbindungen

Zusatz zum Patent 544 665

Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. März 1923 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 23. Februar 1923.

Gegenstand des Patents 544 665 ist ein Ver-
fahren zur Herstellung von Methylalkohol
und anderen sauerstoffhaltigen organischen
Verbindungen durch katalytische Hydrierung
5 von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff
unter Verwendung größerer Raummengen
Wasserstoff als Kohlenoxyd bei Tempera-
turen von mindestens 450° und Drucken von
zweckmäßig gegen 200 Atm. und darüber. Es
10 werden Katalysatoren verwendet, die unter
den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall redu-
zierbare Metalloxyde, insbesondere Oxyde
der Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetalle, sei-
tene Erden, oder Verbindungen solcher für
15 sich oder gemischt enthalten; wobei jedoch
Eisen, Nickel und Kobalt in den Katalysa-
toren nicht oder nur in geringer Menge, z. B.
als Verunreinigungen, vorhanden sein dürfen.

Es wurde gefunden, daß man bei Verwen-
20 dung von stark wirksamen, insbesondere akti-
vierten, Katalysatoren der in dem Patent
544 665 genannten Art unter den dort be-
schriebenen allgemeinen Bedingungen auch
bei Temperaturen unterhalb 450° ausschließ-

lich oder fast ausschließlich sauerstoffhaltige 25
organische Verbindungen erhält. Auch in
diesem Falle geht die Reaktion in der ge-
wünschten Richtung, ohne daß aus den Oxy-
den des Kohlenstoffs wesentliche Mengen an
gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstof- 30
fen entstehen. Man kann z. B. Kontaktmassen
verwenden, die Kaliumverbindungen oder
Ceroxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, Uran-
oxyd u. dgl. enthalten. Dabei können diese
wirksamen Stoffe oder Gemische auf Trägern 35
aufgebracht und durch Zufügen weiterer
Stoffe aktiviert sein. Die Kontaktmassen
werden z. B. bei Temperaturen von 300 bis
400° und bei Drucken von 100 Atm. und dar-
über verwendet. Die in den Patenten 565 880 40
und 600 677 bereits beanspruchte Verwendung
von Kontaktmassen besonderer Zusammen-
setzung soll jedoch hier ausgenommen sein.

Beispiel 1

Ein reines trockenes Gasgemisch von 20%
Kohlenoxyd, 3% Kohlendioxyd, 4% Methan
und Äthan, 70% Wasserstoff und 3% Stick-

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

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

stoff wird unter einem Druck von 800 Atm. bei 350 bis 400° über eine Kontaktmasse aus Magnesiumoxyd oder Zinkoxyd und Kalium- oder Rubidiumhydroxyd oder -carbonat geleitet. Es entsteht hauptsächlich Methylalkohol.

Statt der genannten Katalysatoren kann man auch Gemische von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen mit z. B. Uranoxyd, Aluminiumoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, seltenen Erden, wie Cer-, Lanthan-, Thor-, Zirkon- oder Yttriumoxyd, oder Gemische oder Verbindungen von Zinkoxyd mit Tonerde, Bariumoxyd, beliebigen seltenen Erden, Chromoxyd, Magnesiumoxyd, Molybdänoxyd, Tantaloxyd, Titanoxyd, Wolframoxyd oder innige Gemische beständiger Oxyde mit Metallen, etwa in Form von Thoroxyd enthaltenen Wolframfäden oder Tonerde u. dgl. enthaltendem Molybdän- oder Thalliummetall usw., verwenden.

Beispiel 2

Eine Kontaktmasse, die aus 2 Teilen Wismutoxyd und 1 Teil Tonerde besteht, liefert mit einem Gasgemisch von 20% Kohlenoxyd und 80% Wasserstoff bei 360° und einem Druck von 200 Atm. fast nur Methylalkohol. Bei höherer Temperatur treten daneben auch höhermolekulare Alkohole auf. Neben dem Kohlenoxyd kann in dem angewandten Gasgemisch auch Kohlensäure vorhanden sein. Die Kontaktmasse kann statt oder neben Wismutoxyd auch Bleioxyd, Cadmiumoxyd, Thalliumoxyd, Zinnoxid usw. enthalten.

Beispiel 3

Eine Kontaktmasse, bestehend aus gleichen Teilen Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd und Chromoxyd, liefert in einem Gasgemisch, das aus 25% Kohlenoxyd, 70% Wasserstoff und 5% Stickstoff und Kohlensäure besteht, bei 380° und 200 Atm. reichliche Mengen Methylalkohol und geringere Mengen anderer organischer Verbindungen, insbesondere höherer Alkohole.

Ebenso wirken z. B. Kontaktkombinationen Zinkoxyd-Chromoxyd oder Manganoxyd-Cer- oxyd oder Didymoxyd-Tantaloxyd-Chrom- oxyd oder Kaliumhydroxyd-Magnesiumoxyd- Titanoxyd oder Zinkoxyd-Zirkonoxyd oder Natriumhydroxyd - Calciumoxyd - Uranoxyd oder Zinkoxyd-Manganoxyd-Chromoxyd oder Manganoxyd-Vanadinoxid oder Ceroyd- Wolframoxyd-Molybdänoxyd usw.

Beispiel 4

Galmei (Zinkspat) wird calciniert und danach durch Behandeln mit Salzsäure möglichst weitgehend von Eisen befreit, worauf man die Masse mit Chromsäure imprägniert und trocknet.

Über die so erhaltene Kontaktmasse wird bei etwa 200 Atm. und 400° ein Gemisch aus 1 Teil Kohlenoxyd und 3 Teilen Wasserstoff geleitet. Man erhält ein flüssiges Reaktionsprodukt, das zu etwa 95% aus Methanol besteht, in gleicher Ausbeute wie mit den bisher verwendeten Kontaktmassen. Durch die beschriebene Vorbehandlung der Galmei wird die ursprüngliche Festigkeit praktisch nicht beeinträchtigt, und die erhaltene Kontaktmasse zeichnet sich dadurch aus, daß auch bei längerer Benutzung von den übergeleiteten Gasen und Dämpfen keine staubförmigen Teile der Kontaktmasse mitgeführt werden, die zu Verstopfungen der Apparatur oder zur Verunreinigung des Produktes u. dgl. Anlaß geben.

Beispiel 5

Kieselzinkerz wird durch Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Gase bei etwa 600° reduziert und zwecks Entfernung von darin enthaltenem Eisen bei etwa 200° und 200 Atm. mit Kohlenoxyd oder solches enthaltenden Gasen behandelt, dann mit Chromsäure imprägniert und getrocknet. Unter den in Beispiel 4 angegebenen Bedingungen ist die Kontaktmasse von der gleichen Leistung und Festigkeit wie die dort beschriebene.

Eine Kontaktmasse von sehr großer Festigkeit und Widerstandsfähigkeit im Gebrauch erhält man auch, wenn man Chromit durch Behandlung mit Kohlenoxyd von Eisen befreit; danach mit Zinknitrat trinkt und bis zur Entfernung der Salpetersäure erhitzt.

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung von Methylalkohol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen nach Patent 544 665, dadurch gekennzeichnet, daß hier die Umsetzung des Gemisches von Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb 450° vorgenommen wird, wobei die Verwendung von Kontaktmassen besonderer Zusammensetzung gemäß den Patenten 565 880 und 600 677 ausgenommen wird.