

THIS DOCUMENT IS
ADMIRALTY PROPERTY
AND ITS REGISTERED NUMBER IS
P. G. 21564/ND

NO MARK OF ANY KIND SHOULD BE MADE
ON IT, BUT ANY NECESSARY ANNOTATIONS
SHOULD BE MADE EITHER ON THE WORK
RECORD OR ON A SEPARATE SHEET OF PAPER,
QUOTING THE REGISTERED NUMBER.

23.4.1941 Wa./We.

Methanol bzw. höhere Alkohole aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Stichtag : 1.10.1941

Kohlenoxyd wird zusammen mit (bei der Methanolherstellung überschüssigem) Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 300 und 420° (bei höheren Alkoholen bei 400 - 500°) und bei Drucken von 200 - 250 Atm. über einen Kontakt geleitet, der im wesentlichen aus Zinkoxyd neben untergeordneten Mengen Chromoxyd besteht. Die Durchsatzgeschwindigkeit wird bei der Methanolherstellung größer eingestellt, als bei der Herstellung höherer Alkohole. Fe, Co oder Ni sind, sowohl in den Reaktionsgasen, als auch den Katalysatoren und den Apparate teilen (besonders den heißeren Apparate teilen) fern zu halten. Zu diesem Zweck wird die Ausgangsgas Mischung vermittels Aktivkohle von Eisen-carbonyl befreit. Anorganischer Schwefel wird durch Gas-reinigungsmasse oder auch durch flüssige Entschwefelungsverfahren entfernt. Organischer Schwefel wird zum größten Teil bereits bei der Druckkonvertierung des Wassergases über zinkhaltige Kontakte zurückgehalten. An die Entschwefelung brauchen keine besonders strengen Anforderungen gestellt zu werden, da der Methanolkontakt selbst weitgehend Schwefel-unempfindlich ist. Die Apparate teile werden mit Kupfer ausgekleidet bzw. aus Chromstahl gebildet, in welche oberflächlich Zink oder Cadmium eindiffundiert werden kann.

Umsetzungen von etwa 10% sind zweckmäßig, da bei den (leicht erreichbaren) höheren Umsetzungsgraden die Reaktionswärme mehr geändert werden kann.

Die Aufarbeitung des schon in großer Reinheit anfallenden Methanols erfolgt in üblicher Weise durch Destillation in Gegenwart von Wasser. Die höheren Alkohole dagegen werden zunächst mit Benzol versetzt, um den Hauptteil Wasser abzuscheiden. Bei der nunmehr erfolgenden Fraktionierung gehen zunächst azeotrop über : Benzol - Wasser, reines Benzol, und schließlich folgen die nunmehr trockenen höheren Alkohole, entsprechend ihren

Siedepunkten, ohne azeotrope Verschiebung.

Freier Stand der Technik:

Deutsche Patente:

Patent 295 787 I.G. vom 8.3.1913 beschreibt die Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen bei erhöhten Drucken und Temperaturen mit Chrom, Co, Mn, Mo, Zn usw. bzw. deren Oxyden. Die Kontakte können auch Alkalihydroxyde enthalten. Erhalten wurden hierbei komplexe Gemische von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren.

Die beiden Zusatzpatente 295 202 und 295 203 beziehen sich auf gut Wärmeleitende Katalysatoren (Nickeldrahtnetz) bzw. auf die Verwendung von Metallcarbiden als Katalysatoren.

Gasherstellung bzw. Reinigung:

Patent 411 389 bezieht sich auf die Entschwefelung mittels Zinkoxyd. Patent 396 115 vom 24.3.1923 und insbesondere Patent 462 837 vom 6.4.1923 I.G. beziehen sich auf die Reinigung der Ausgangsgase. Nach letzterem werden flüchtige Eisenverbindungen mittels Aktivkohle vollständig herausgenommen. Nach Patent 488 156 (Zusatz zu 396 115) I.G. vom 12.3.1923 wird ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd vor Einführung in den Reaktionsraum mit Wasserdampf unter Druck konvertiert, wobei auch der organische Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt wird. Nach Patent 499 625 vom 16.6.1925 I.G. (nicht mehr in Kraft) kann die Entfernung von Eisencarbonyl auch mittels gebrannten Kalk, Bariumoxyd, Al_2O_3 , MgO, Silikagel usw. erfolgen. Doch ist für diesen Zweck zweifellos Aktivkohle nach Patent 462 837 vorzuziehen.

Gemäß Patent 565 309 vom 22.9.1923 I.G. soll bei der Herstellung von Methanol 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 weiteren Massnahmen für völlige Abwesenheit von Eisen im Reaktionsraum gesorgt werden.

Katalysatoren:

Nach Patent 408 811 I.G. vom 4.4.1923 wird Kupfer-Magnesium mit Wasser zersetzt und über dem so aufgelockerten Kupfer-Katalysator Methanol hergestellt.

Das Patent 411 216 von Franz Fischer-Tropsch vom 3.11.1922 bezieht sich auf die Verwendung von Katalysatoren, welche Rubidium oder Cäsium enthalten. Das Patent 415 469 bezieht sich auf die Herstellung von Schmelzkontakten. Das wichtige Patent 415 686 I.G. vom 24.7.1923 bezieht sich auf Mischkontakte, aus schwer reduzierbaren Oxyden von Metallen aus verschiedenen Gruppen des periodischen Systems mit überwiegendem basischen Bestandteil, z.B. 90 ZnO und 10 CrO₃. Auch ternäre Katalysatoren sind hier genannt, wie z.B. Zn - Al - Cr, Zn - Mg - Cr, oder Zn - CaO - Cr.

Eine Variante dieses Patentes stellt das Patent 441 433 vom 27.9.1923 dar.

Das Patent 544 665 vom 23.2.1923 bezieht sich auf die Herstellung von Methanol bei Temperaturen von mindestens 450° und Drucken von etwa 200 Atm. und Verwendung von Katalysatoren, welche unter den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbare Metalloxyde (NaOH, CoO, Erdmetall, seltene Erde und dgl.) enthalten, wobei Ferrometalle möglichst fernzuhalten sind. Hierzu gehört das Zusatzpatent 622 595, bei welchem die Arbeitstemperaturen unterhalb 450° gehalten werden sollen.

Nach Patent 660 677 vom 17.3.1923 werden bei der Methanolsynthese (Wasserstoff im Überschuss) bei Temperaturen zwischen 200 - 250° solche Katalysatoren verwendet, welche ausser einem oder mehreren katalytisch wirkenden Element noch Vanadin bzw. Mangan und gegebenenfalls Chrom oder Bor enthalten. Die Katalysatoren nach Patent 608 361 enthalten anstelle oder neben Chrom diesem nahestehende Elemente der 6. Gruppe, oder Bor oder Vanadin oder Mangan bzw. Titan.

Patent 625 757 bezieht sich auf die Herstellung von höheren Alkoholen unter Verwendung von Katalysatoren, welche Alkalien, sowie hydrierende bzw. dehydrierende Bestandteile enthalten. Nach Patent 628 427 vom 20.3.1923 I.G., wird Methanol durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs mittels Wasserstoff oder Mangan hergestellt, unter Verwendung von Kontakten, welche Gemische von Verbindungen des $Ka-R-O$'s oder Cs mit leicht reduzierbaren Metalloxyden (CuO) enthalten.

Höhere Alkohole nach Patent 628 557 werden mittels solcher Kontakte hergestellt, die sowohl eine hydrierende, wie auch überwiegend hydratisierende Wirkung ausüben. Die Temperaturen sind höher als die zur Herstellung von Methanol erforderlichen. Patent 636 682 (Zusatz zu 628 427) schlägt für die Herstellung von Methanol Kontaktmassen vor, welche aus Gemischen von KROCs-Verbindungen mit schwer reduzierbaren Oxyden ($Al_2O_3-CR_2O_3$) bestehen. Nach Patent 637 446 werden als Katalysatoren Va , Nb -oder Ta oder deren Verbindungen bzw. Legierungen verwendet.

Allgemeine Verfahren:

Nach Patent 484 166 sollen unerwünschte Temperatursteigerungen durch Einspritzen des flüssigen Reaktionsproduktes oder seiner Bestandteile in den Reaktionsraum unschädlich gemacht werden. Nach Patent 553 785 werden höhere Alkohole neben Methanol erhalten mit Gasgemischen, welche mindestens doppelt soviel Wasserstoff als Oxyde des Kohlenstoffs enthalten, und wobei die Durchsatzgeschwindigkeit geringer gehalten wird, als bei der Methanolherstellung. Nach Patent 565 459 wird zu diesem Zweck mit einem Überschuss an Kohlenoxyd gearbeitet. Das Patent 565 880 beschreibt die Herstellung von Methanol, wobei Gasgemische mit überwiegender Menge Wasserstoff bei Temperaturen von $220 - 250^{\circ}$ über solche Katalysatoren geleitet werden, welche ausser Kupfer noch Chrom, Mangan bzw. Uran enthalten. Nach Patent 614 975 soll das Festsetzen hochmolekularer Stoffe auf dem Katalysator durch Zusatz hochsiedender, unter Reaktionsbedingungen beständiger Lösungsmittel (Anthrazenöl) vermieden werden.

von Methanol, Kontaktmassen vor, welche aus Gemischen von KROGs Verbindungen mit schwer reduzierbaren Oxyden (Al_2O_3, Cr_2O_3) bestehen. Nach Patent 637 446 werden als Katalysatoren Va, Nb- oder Ta oder deren Verbindungen bzw. Legierungen verwendet.

Baustoffe für die Apparatur:

Patent 490 248 empfiehlt nicht nur den Reaktionsraum, sondern auch die weniger heißen und kalten Apparateteile mit Cu oder Ag bzw. Al, Sn, Zn oder Pb oder mit Legierungen dieser Metalle zu überziehen bzw. die Apparateteile selbst aus diesen Metallen herzustellen. Das Eindringen von Eisap in die Reaktionszone ist zu vermeiden. Zu den genannten Patent gehören noch folgende Zusatzpatente:

548 474- Hiernach werden die heißen Apparateteile aus Al oder dessen Legierungen hergestellt oder damit ausgekleidet; Nach 559 892 sind die weniger heißen oder kalten Teile der Apparatur und der Reaktionsraum aus hochlegierten Spezialstählen mit einem erheblichen Gehalt an Cr (V2A), W, V oder Mo hergestellt oder damit überzogen. 568 627 empfiehlt die Apparateteile mit Cr, Mn, Mo, W oder U zu überziehen. (Die Verchromung dürfte für uns besonders interessant sein). 580 695 empfiehlt Stähle mit einem erheblichen Gehalt an Mn. Nach 587 818 dürfen die weniger heißen oder kalten Teile der Apparatur aus Fe, Ni oder Co bestehen, sofern nur trockene Gasgemische verwendet werden, welche frei von Carbonylen sind. Nach 612 229 soll nur aus denjenigen Apparateteilen Carbonylbildendes Eisen ferngehalten werden, welche auf Temperaturen von etwa $180 - 200^\circ$ erhitzt werden. Nach Anspruch 2 dieses Patentess soll die Apparatur in Abwesenheit von Kohlenoxyd und vorteilhaft in Gegenwart von Wasserstoff angeheizt und abgekühlt werden.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte:

Nach Patent 430 623 wird das Reaktionsprodukt mit Oxalsäure behandelt. 452 066 schlägt für den gleichen Zweck die Behandlung mit kurzweiligem Licht vor. Gemäß 479 829 wird zwecks

Gewinnung von Isobutylalkohol das Rohgemisch zunächst von Methylalkohol und Wasser befreit (um azeotropische Verschmierungen zu vermeiden) und sodann fraktioniert. Nach Anspruch wird die Entfernung des Aethylalkohols durch Dekantation bzw. Destillation in Gegenwart von Benzol vorgenommen. Nach 489 280 erfolgt die Reinigung durch Hydrieren in flüssiger Form in Gegenwart von feinverteiltem Nickel. Nach 492 245 wird diese reinigende Hydrierung in Gaszustand durchgeführt. Gemäß dem entsprechenden Zusatzpatent 492 427 wird das Wasser durch Vakuumtrocknung und Abfiltrieren von Eis entfernt. Nach 508 955 erfolgt die Reinigung durch Oxidationsmittel (KMnO_4 , H_2O_2 , HOCl) in Gegenwart von Alkali. Nach 548 189 wird das Reaktionsgemisch mit Chloroform verrührt, die hierbei gebildete Molekülverbindung ausgefüllt und mit Benzol gewaschen. Dieses Produkt wird sodann durch Wasser wieder zerlegt. Gemäß 578 187 werden die Reaktionsprodukte vor dem Fraktionieren einer Dehydrierung (über ZnO) unterworfen.

Eine Aufzählung von ausländischen Methanolpatenten erübrigt sich hier, da diese zu dem durch die obigen frei gewordenen deutschen Patente frei gewordenen Stand der Technik keinen nennenswerten Beitrag liefern.

Noch am Stichtag in Kraft befindliche deutsche Patente bzw. deutsche Patentanmeldungen:

Eigene Patente und Anmeldungen:

Patent 512 267 (Watta) bezieht sich auf Smithsonit als Katalysator. Anmeldung D. 74 784 (Watta) bezieht sich auf Einstoffkatalysatoren ZnO , hergestellt durch Schmelzen und Zersetzen von Zinkacetat. Gibt angeblich besonders reines Methanol, zerfällt aber leicht und muss deshalb durch Zusatz von geringen Mengen Chromoxyd verfestigt werden. Insofern ist die Bedeutung dieses Verfahrens zufolge des oben nachgewiesenen freien Standes der Technik geringer geworden. Patent

614 928 (Natta) bezieht sich auf das Vergasen von Brennstoffen mittels Sauerstoff und Wasserdampf zwecks Herstellung von Synthesegas und ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis im Vergasungsgemisch nicht größer als 1 Vol. O_2 auf 2 Volumina H_2 und die Temperatur im Generator unter Anwendung einer mäßigen Strömungsgeschwindigkeit unterhalb von etwa 750° gehalten wird. DRP. 646 928 (Natta) empfiehlt Cu-Ni-Legierungen als Apparatmaterial. 630 963 (Natta) bezieht sich auf die Konvertierung von Wassergas unter Verwendung von natürlichem Zinkcarbonat.

Noch in Kraft befindliche fremde Patente und Anmeldungen:

510 302 I.G., längste Dauer 8.2.1942, bezieht sich auf Katalysatoren, welche Fe, Ni oder Co enthalten; dabei sind diese Metalle in einer solchen chemischen oder physikalischen Bindung (z.B. in Form von Spinellen), dass keine Carbonylbindung eintritt. Dieses Patent sollte früher eine Umgehungsmöglichkeit abriegeln, ist aber jetzt sowohl patentrechtlich, wie auch technisch völlig bedeutungslos. 534 551 Soc. Annon-Béhus, längste Dauer 5.6.1945, bezieht sich auf Katalysatoren aus ZnO und CrO , welche durch Zersetzung der betr. Formiate erhalten wurden. Dieses Patent ist in Ansehung des freien Standes der Technik und auch der Natta-Anmeldung D. 74 784 ohne jegliches Interesse. 522 559 I.G., längste Dauer 2.11.1941, bezieht sich auf die Entziehung von Wasser aus den Reaktionsprodukten durch Zumischen von Benzol, Abkühlen, Abscheiden der öligen Schicht und ev. Abdestillieren des Benzols. 625 324 I.G., verlängerte Dauer 28.10.1944, Vereinigung von synthetischem Methanol mittels MnO_4 und $ZnCl_2$. 631 382 I.G., längste Dauer 6.12.1949, bezieht sich auf die Vereinigte Hydrierung der Rohprodukte und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Vereinigung bei Drucken von mehr als 50 Atm., bei Temperaturen von $100 - 300^\circ$ und in Gegenwart von Verbindungen vorgenommen wird, die aus Salzen der Metallsäuren der 5. oder 6. Gruppe durchgeführt wird, welche durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde (dieser reichlich verkümmerte Anspruch war das Ergebnis eines von uns durchgeführten Einspruchsverfahrens). 671 261 I.G.,

längste Dauer 11.11.1952, bezieht sich auf die Vereinigung der Rohprodukte, derart, dass vor der Destillation absichtlich Methylalkohol zugesetzt wird. Dies steht in auffallendem Gegensatz zu der technisch wertvollen Arbeitsweise gemäß Patent 479 829, wonach vor der Destillation Methanol gerade abgetrennt werden soll. 697 756 I.G., längste Dauer 4.8.1955, Reinigung von durch Carbonylverbindungen verunreinigten Alkoholen mit höher siedenden primären Aminen, wie Hexylamin, dadurch, dass man bei einer über dem Siedepunkt des Methanols liegenden Temperatur unter erhöhtem Druck arbeitet.

Die zuletzt genannten Patente zur Aufarbeitung sind patentrechtlich und technisch angesichts des oben nachgewiesenen freien Standes der Technik und angesichts unserer eigenen Praxis bezüglich Reinigung von Methanol und höheren Alkoholen ohne Bedeutung für uns.

I.G.

Anmeldung I. 51 421, längste Dauer 12.1.1953, darnach sollen die Apparateile oberflächlich durch Diffusion mit einer Übersug von Zn, Cadmium, Eisen oder Stahllegierungen versehen werden. Insbesondere soll Chromstahl mit dampfförmigen Zn oder Cadmium bis zur Ersielung einer gewissen Diffusionsschicht behandelt werden. Die Aussichten für diese Anmeldung, gegen die unsererseits noch ein Einspruch läuft, sind sehr schlecht. Aber selbst wenn es zur Patenterteilung käme, würde uns dies im Hinblick auf den freien Stand der Technik und insbesondere die freigewordenen Patente 548 434, 559 892, 568 627 und insbesondere 490 248 keineswegs stören.

Zusammenfassung:

Die Herstellung von Methanol und höheren Alkoholen aus Oxiden des Kohlen- und Wasserstoffs ist am Stichtag, dem 1.10.41, völlig frei.