



AUSGEGEBEN AM  
7. MÄRZ 1927

REICHSPATENTAMT  
**PATENTSCHRIFT**

— № 441 433 —

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 27  
(B 111228 IV/12<sup>o</sup>2)

2371

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

**Verfahren zur Gewinnung organischer Verbindungen durch katalytische Gasreaktionen.**

Patentiert im Deutschen Reiche vom 27. September 1923 ab.

Es ist bereits gezeigt worden, daß für die katalytische Hydrogenisation von Gasen und Dämpfen, insbesondere von Oxyden des Kohlenstoffs behufs Gewinnung organischer Verbindungen, die Oxyde des Zinks und Cadmiums für sich oder namentlich in Gemischen besonders wertvolle Katalysatoren sind.

Es wurde nun gefunden, daß man sowohl für die Hydrogenisation von Kohlenstoffoxyden als auch für andere katalytische Verfahren zur Gewinnung organischer Verbindungen mit besonderem Vorteil Kontaktmassen benutzen kann, die außer Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd schwer reduzierbare Oxyde von mindestens zwei den höheren Gruppen des periodischen Systems, insbesondere der 5., 6. oder 7. Gruppe, angehörenden Metallen enthalten. Die in der Kontaktmasse vorhandenen derartigen Metalle können entweder der gleichen Gruppe oder zweckmäßiger verschiedenen Gruppen angehören; auch können noch weitere Stoffe, namentlich Alkaliverbindungen, zugegen sein. Oft empfiehlt es sich, das Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd, die in der Regel den basischeren Bestandteil darstellen, in überwiegender Menge zu verwenden, doch können im allgemeinen die Mengenverhältnisse sehr weitgehend abgestuft werden.

Die genannten Kontaktmassen bieten in verschiedenster Weise Vorteile. Vor allem sind sie viel weniger empfindlich gegen Kontakt-

gifte, wie Schwefel-, Phosphor- und Arsenverbindungen, als die bisher bekannten Katalysatoren. Infolgedessen erfordern sie eine weniger sorgfältige Reinigung der zur Reaktion zu bringenden Gase und Dämpfe. Weiter haben sie den Vorteil, daß z. B. bei der Reduktion von Kohlenoxyden im allgemeinen einheitliche Produkte, nämlich praktisch ausschließlich Alkohole, nicht aber andere Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Säuren usw., die häufig unerwünscht sind, entstehen. Die in dem Patent 415 686 beanspruchten Kontaktmassen werden hier aufgenommen.

Beispiel I.

Über eine gekörnte Kontaktmasse, die durch Erhitzen einer Mischung von 1 bis 2 Mol. Zinkoxyd, 1 Mol. Chromsäure und 1 Mol. Manganoxyd gewonnen wurde, wird bei 400 bis 420° ein Gasgemisch von 70 Teilen Wasserstoff und 30 Teilen Kohlenoxyd unter 200 Atm. Druck rasch geleitet. Die Abgase scheiden beim Kühlen große Mengen praktisch reines Methanol ab. Durch Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit oder Erhöhung der Temperatur und insbesondere Beigabe von Alkaliverbindungen, namentlich Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumhydroxyd, können auch höhere Alkohole und verschiedene andere

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

Dr. Alvin Mittasch, Dr. Karl Winkler in Ludwigshafen a. Rh.  
und Dr. Mathias Pier in Heidelberg.

sauerstoffhaltige Produkte erhalten werden. Beim Arbeiten im Kreislauf läßt sich das Kohlenoxyd vollständig in sauerstoffhaltige organische Verbindungen überführen.

- 5 Statt der Kontaktmasse aus Zinkoxyd, Chromsäure und Manganoxyd lassen sich beispielsweise auch solche aus Zinkoxyd-Chromoxyd-Uranoxyd, Zinkoxyd-Chromoxyd-Vanadiumoxyd, Cadmiumoxyd-Chromoxyd-Wolframoxyd, Zinkoxyd-Manganoxyd-Vanadiumoxyd, Zinkoxyd-Vanadiumoxyd-Uranoxyd, Zinkoxyd-Cadmiumoxyd-Chromoxyd-Uranoxyd usw. verwenden. Man kann dabei auch noch Metalle wie Kupfer, Silber, Blei, Thallium als  
10 solche oder in Form ihrer Sauerstoffverbindungen zufügen. Ein Eisengehalt ist im allgemeinen zu vermeiden, wenn es sich um Gewinnung von Methanol handelt; auch wird in diesem Falle der Kohlenoxydgehalt zweckmäßig niedrig gehalten.

Je nach der Zusammensetzung des Katalysators und den angewandten Arbeitsbedingungen können sehr verschiedene Produkte erhalten werden.

#### 25 Beispiel 2.

- Ein Gemisch von 35 Prozent Äthylen und 65 Prozent Wasserstoff wird bei 380 bis 400° über eine Kontaktmasse geleitet, die aus  
30 3 Mol. Zinkoxyd, 2 Mol. Chromoxyd und 1 Mol. Uranoxyd besteht. Das Äthylen wird quantitativ in Äthan übergeführt.

In ähnlicher Weise lassen sich andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe hydrieren.

#### 35 Beispiel 3.

- Man leitet ein Gemisch von Nitrobenzoldampf und überschüssigem Wasserstoff bei  
40 etwa 360° über eine Kontaktmasse, die aus einem Gemisch von Zink-, Chrom- und Manganoxyd in molekularen Mengen besteht. Je nach der angewandten Strömungsgeschwindigkeit findet eine mehr oder weniger weitgehende Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin  
45 statt.

#### Beispiel 4.

- Über einen Katalysator, der aus einem Gemisch der Oxyde von Zink, Vanadin und Mangan besteht, wird bei etwa 375° ein Gemisch

von Toluoldampf und Luft geleitet. In der Vorlage sammeln sich neben unverändertem Toluol reichliche Mengen Benzoesäure und Benzaldehyd an. Das unveränderte Toluol  
55 kann von neuem der Oxydation unterworfen werden, und es gelingt auf diese Weise, eine praktisch vollständige Überführung des angewandten Toluols in die genannten Sauerstoffverbindungen zu erreichen.

#### Beispiel 5.

Ein Gemisch von 2 bis 3 Volumteilen Luft und 1 Volumteil Methylalkoholdampf wird bei  
65 etwa 500° über eine Kontaktmasse geleitet, die außer Cadmium noch Oxyde des Chroms und Mangans enthält. Der Methylalkohol wird hierbei praktisch quantitativ in Formaldehyd umgewandelt.

#### Beispiel 6.

Ein Gemisch von etwa 10 bis 15 Volumprozent Äthylalkoholdampf, 80 Prozent Kohlenoxyd, 3 Prozent Wasserstoff und 2 Prozent Stickstoff wird bei etwa 400° und einem Druck von etwa 200 Atm. über eine Kontaktmasse geleitet, die aus einem Gemisch der Oxyde von Zink, Chrom und Mangan besteht. In der  
80 Vorlage scheidet sich beim Abkühlen eine Flüssigkeit ab, die neben wenig unverändertem Äthylalkohol und Wasser hauptsächlich höhermolekulare Alkohole neben anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen enthält. Es werden  
85 hierbei über 80 Prozent des angewandten Äthylalkohols in höhermolekulare, wasserstoffhaltige organische Verbindungen umgewandelt.

#### PATENTANSPRUCH:

90 Verfahren zur Gewinnung organischer Verbindungen durch katalytische Gasreaktionen, insbesondere zur katalytischen Hydrogenisation der Oxyde des Kohlenstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man Kontaktmassen benutzt, die außer den Oxyden des Zinks oder Cadmiums schwer  
95 reduzierbare Sauerstoffverbindungen von mindestens zwei den höheren Gruppen des periodischen Systems angehörenden Metallen enthalten.