



AUSGEGEBEN AM
20. FEBRUAR 1932

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 544 665

KLASSE 12₀ GRUPPE 5

B 108556 IVa/120⁸

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 4. Februar 1932

2364

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

Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Februar 1923 ab

Es ist bekannt, daß bei der Einwirkung von Katalysatoren auf Gemische von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen unter erhöhtem Druck flüssige Kohlenwasserstoffe und daneben in der Regel auch gewisse Mengen sauerstoffhaltiger Produkte, wie Alkohole, Aldehyde und Säuren, entstehen.

Es wurde gefunden, daß man die wertvollen sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere den bisher praktisch nur durch Destillation von Holz erhältlichen Methylalkohol, vorherrschend oder ausschließlich in guter Ausbeute erhalten kann, wenn man Gemische von Oxyden des Kohlenstoffs mit überwiegenden Raummengen von Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen bei hohem Druck von zweckmäßig gegen 200 Atm. und darüber und Temperaturen von mindestens 450° über Kontaktmassen leitet, die bei den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbare Metalloxyde, insbesondere Oxyde der Alkali-, Erdalkali-, Erdmetalle, seltene Erden oder Verbindungen solcher enthalten. Schwermetalle, die leicht zu überwiegender Bildung von Kohlenwasserstoffen führen, insbesondere Eisen, Nickel und Kobalt, und deren mit Wasserstoff reduzierbare Verbindungen sind hierbei auszuschließen. Die geringen Men-

gen von Eisen usw., wie sie als Verunreinigung der Materialien vorkommen können, beeinträchtigen jedoch die Reaktion nicht. Die Temperatur liegt im allgemeinen im Bereich zwischen etwa 450 und 600°. Auch der Druck wird höher bemessen, als bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen. Es kommen Drucke von über 200 Atm. zweckmäßig von 500 bis 1000 Atm. und mehr in Betracht. Durch Erhöhung des Druckes werden im allgemeinen die Ausbeuten in überraschender Weise gesteigert.

Man hat bereits die Oxyde des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren unter höheren Drucken behandelt, doch entstanden hierbei flüssige oder leicht zu verflüssigende Reaktionsprodukte, die in der Hauptsache Kohlenwasserstoffe neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger Produkte enthielten. Arbeitet man dagegen unter Einhaltung sämtlicher bei dem vorliegenden Verfahren zu berücksichtigenden Bedingungen, indem man den Raummengen nach größere Mengen Wasserstoff als Kohlenoxyd verwendet, gleichzeitig Katalysatoren benutzt, die mindestens ein unter den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbares Metalloxyd enthalten, Eisen, Nickel oder Kobalt

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

Dr. Alwin Mittasch in Mannheim, Dr. Matthias Pier in Heidelberg
und Dr. Carl Müller in Mannheim.

ausschließt sowie ferner bei Temperaturen über 450° und Drucken über 200 Atm. arbeitet, so gelingt es als Hauptprodukt oder gar als alleiniges Produkt sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere den wertvollen Methylalkohol, zu erhalten. Mau hat ferner bereits vorgeschlagen, Methylalkohol durch Einwirkung von 1 Vol. Kohlenoxyd auf 2 Vol. Wasserstoff bei Temperaturen von 450° und darüber und unter erhöhtem Druck über 200 Atm. in Gegenwart von Katalysatoren aus Nickel, Silber, Kupfer, Eisen oder deren Oxyden oder Salzen zu gewinnen. Es werden hierbei also Katalysatoren aus Oxyden benutzt, die bei den angewandten Bedingungen zu Metall reduziert werden, während bei dem beanspruchten Verfahren gerade Katalysatoren aus Metalloxyden benutzt werden, die hierbei nicht zu Metall reduziert werden, und Eisen und Nickel sowie deren Oxyde sogar vermieden werden müssen. Es ist auch schon ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Kohlenoxyd und Wasserstoff beschrieben worden, bei dem Katalysatoren aus einem hydrierend wirkenden Bestandteil, wie Nickel oder Kupfer, und einem hydratisierten Metalloxyd, wie Aluminiumoxyd, zur Anwendung gelangen und die Wirksamkeit des Katalysators durch Zugabe von Dampf zum Gasgemisch aufrechterhalten werden muß. Die obenerwähnten Bedingungen des vorliegenden Verfahrens wurden dort nicht eingehalten. Schließlich hat man bereits Alkohole und andere sauerstoffhaltige Verbindungen durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd unter Anwendung von Katalysatoren aus Eisenfeilspänen, die mit Verbindungen des Rubidiums oder Cäsiums getränkt waren, gewonnen. Derartige Kontaktmassen werden bei dem vorliegenden Verfahren nicht verwendet.

Beispiel 1

Ein Gasgemisch von 75 Teilen Wasserstoff und 25 Teilen Kohlenoxyd wird unter einem Druck von 500 bis 1000 Atm. bei 550° über eine Kontaktmasse aus Kalikalk oder einem gleichteiligen Gemisch von Tonerde und Kaliumhydroxyd geleitet. Das austretende Gasgemisch scheidet beim Abkühlen unter Druck eine leicht brennbare, unter 100° siedende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,85 ab, die hauptsächlich aus Alkoholen, insbesondere Methylalkohol, besteht, gegebenenfalls auch mit Wasser gemischt, jedoch ohne wesentliche ölige Beimengungen. Das Restgas kann ohne weiteres oder nach passender Ergänzung wieder verwendet, z. B. durch einen weiteren Kontaktmassen und Mischungsverhältnis der Gase können mannigfach geändert werden, wo-

bei jedoch der Wasserstoffgehalt den Kohlenoxydgehalt stets zu übersteigen hat. Ein starker Alkali-, insbesondere Kaligehalt ist in der Regel günstig. Ferner kann man statt oder neben Kohlenoxyd auch Kohlendioxyd und statt oder neben Wasserstoff wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe, z. B. Methan, verwenden, auch können Stickstoff oder andere Gase zugegen sein. Durch Abänderung der Arbeitsbedingungen werden in der Regel verschiedene Reaktionsprodukte erhalten, z. B. können größere Mengen Säure, Essigsäure usw. entstehen.

Von gut wirksamen Kontaktmassen seien beispielsweise noch genannt die Oxyde des Chroms, Urans, Vanadins und Mangans für sich oder in Mischung oder Verbindung mit den Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten der Alkali- oder Erdalkalimetalle, also z. B. des Natriums, Magnesiums, Calciums und insbesondere des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, sowie ferner z. B. Gemische oder Verbindungen von Magnesia, Tonerde usw. mit den Oxyden von Blei, Wismut, Thallium, Zink, Cadmium, Kupfer, Zinn, Antimon, Silicium, Bor, Titan. Diese Kontaktmassen können ohne weiteres in den Kontaktöfen eingefüllt werden.

Beispiel 2

Ein Gasgemisch von 22% Kohlenoxyd, 3% Kohlensäure, 71% Wasserstoff und 4% Stickstoff läßt man unter einem Druck von 180 Atm. bei 520° über Magnesiumchromat oder eine gekörnte Mischung von Bleioxyd-Aluminiumoxyd, die noch mit etwas Ätzkali versetzt sein kann, strömen; beim Abkühlen scheiden sich aus dem so behandelten Druckgas reichliche Mengen von Alkoholen, hauptsächlich Methylalkohol, ab.

Beispiel 3

Zinkblüte wird mit Kaliumbichromatlösung getränkt und getrocknet. Leitet man über diese Kontaktmasse ein aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Gasgemisch bei etwa 200 Atm. und 450°, so erhält man eine Flüssigkeit, die neben Methanol ungefähr 30% höhere Alkohole, hauptsächlich Isobutylalkohol, sowie Ketone und Aldehyde enthält.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff unter Verwendung größerer Raummengen Wasserstoff als Kohlenoxyd bei Temperaturen von mindestens 450° und Drucken von zweck-

mäßig gegen 200 Atm. und darüber, gekennzeichnet durch die Verwendung von Katalysatoren, welche unter den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbare Metalloxyde, insbesondere Oxyde der Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetalle, seltene

Erden oder Verbindungen solcher für sich oder gemischt enthalten, wobei Eisen, Nickel und Kobalt in den Katalysatoren nicht oder nur in geringer Menge, z. B. 10 als Verunreinigungen, vorhanden sein dürfen.