



AUSGEGEBEN AM  
14. FEBRUAR 1936

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 625 757

KLASSE 120 GRUPPE 501

B IIII15 IVc/120

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 23. Januar 1936

2374

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 16. September 1923 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 23. Februar 1923.

Gegenstand der Patente 544 665 und 622 595 ist ein Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Verwendung überwiegender Raummengen Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Drücken von zweckmäßig etwa 200 Atm. und darüber. Hierbei werden Katalysatoren verwendet, die 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 jedoch Eisen, Nickel und Kobalt in den Katalysatoren nicht oder nur in geringen Mengen, z. B. als Verunreinigungen, vorhanden sein dürfen.

Es wurde nun gefunden, daß man bei Einhaltung der im Hauptpatent und dem genannten Zusatzpatent beschriebenen allgemeinen Arbeitsbedingungen, nämlich bei Verwendung von Gasgemischen, in denen der Wasserstoff gegenüber den Oxyden des Kohlenstoffs überwiegt, und bei Verwendung von Kontakt-

massen, die unter den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbare Metalloxyde enthalten, die wertvollen höhermolekularen, insbesondere wasserunlöslichen, sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen in größeren Mengen und ohne wesentliche Bildung gasförmiger oder flüssiger Kohlenwasserstoffe erhält, wenn man hierbei solche Kontakte der in den genannten Patenten beanspruchten Art verwendet, welche Alkalien, insbesondere Sauerstoffverbindungen von Kalium, Rubidium und Caesium sowie hydratisierend bzw. dehydratisierend wirkende Bestandteile enthalten, z. B. Verbindungen des Chroms, Wolframs, Molybdäns, Cers, Berylliums, Thors, Titans, Vanadins, Urans u. a.

Die Höhe der Temperatur und des Drucks sowie der Gehalt des Kontaktes an hydratisierenden Bestandteilen und des Gases an Oxyden des Kohlenstoffs müssen zwecks Erzielung insbesondere der höhermolekularen Verbindungen in entsprechender Weise aufeinander abgestimmt werden. So steigt die ölbildende Wirkung der Kontakte mit deren Gehalt an hydratisierenden Bestandteilen.

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

Dr. Alwin Mittasch in Mannheim, Dr. Mathias Pier in Heidelberg,  
Dr. Rudolf Wietzel in Ludwigshafen a. Rh. und Dr. Martin Luther in Mannheim.

\*\*) Früheres Zusatzpatent 622 595

Die Wirkung ist besonders erheblich, wenn die Kontakte nicht nur einen, sondern zwei oder mehrere verschiedene hydratisierende Bestandteile aufweisen, von denen der eine zweckmäßig von sehr stark hydratisierender Wirkung ist, wie z. B. Molybdänsäure oder Wolframsäure neben Chromoxyd. Ebenso steigt die ölbildende Wirkung dieser Kontakte mit der Reaktionstemperatur und dem Gehalt des Gases an Oxyden des Kohlenstoffs. Bei verhältnismäßig niederen Temperaturen, z. B. bei 360°, kann bei einem aus äquimolekularen Mengen Kaliumhydroxyd, Zinkoxyd und Chromsäure mit einem Zusatz von 10% Wolframsäure bestehenden Kontakt die hydratisierende bzw. dehydratisierende Wirkung derart gering sein, daß man bei 200 Atm. Druck im Falle der Verwendung eines Gasgemisches von 25% Kohlenoxyd und 75% Wasserstoff fast ausschließlich Methylalkohol erhält. Bei 400 bis 500° entstehen dagegen in diesem Falle neben Methylalkohol auch große Mengen wasserlöslicher und unlöslicher organischer Verbindungen mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül. Die Temperatur darf jedoch nicht so weit gesteigert werden, z. B. bei dem angegebenen Kontakt auf 550 bis 600°, daß sich infolge der zu großen dehydratisierenden Wirkung fast ausschließlich Methan und Wasser bilden. Auch die Höhe des Drucks übt einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes aus, und zwar in dieser Weise, daß der prozentuale Anteil höhermolekularer organischer Verbindungen meist um so höher ist, je geringer der Druck ist. Während z. B. bei der Einwirkung eines Gemisches von 20% Kohlenoxyd und 80% Wasserstoff bei einem Druck von 1000 Atm. auf einen kalium-, zink- und chromhaltigen Kontakt fast ausschließlich Methylalkohol entsteht, treten bei 100 Atm. unter sonst gleichen Bedingungen im Reaktionsprodukt 40% und mehr wasserunlösliche organische Stoffe auf. Es ergibt sich hieraus, daß die günstigste Temperatur und der günstigste Druck je nach der angewandten Zusammensetzung des Gases und des Katalysators von Fall zu Fall verschieden ist und durch einen Vorversuch zu ermitteln ist. Zeigt es sich hierbei, daß bei den angewandten Reaktionsbedingungen die niedermolekularen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen überwiegen, so kann durch Änderung der Reaktionsbedingungen, entsprechend den vorstehend gemachten Angaben ohne Schwierigkeit die Bildung der höhermolekularen Verbindungen herbeigeführt werden. Ebenso wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes kann man auch hier von Kohlenoxyd

oder Kohlendioxyd oder Gemischen beider ausgehen. Besonders vorteilhaft erweisen sich im vorliegenden Falle Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff, die Kohlendioxyd enthalten, da hierbei eine Abscheidung von Kohlenstoff im Kontaktraum vermieden oder stark zurückgedrängt wird. Beispielsweise kann man Wassergas mit seinem ursprünglichen Gehalt an Kohlenstoff durch teilweise katalytische Umsetzung mit Wasserdampf oder Sauerstoff erhöhen, welche Umsetzung im Kontaktraum selbst oder schon vorher erfolgen kann; auch kann man Kohlenstoff in beliebiger Weise besonders zufügen. Wenn man die Gase im Kreislauf verwendet, kann die bei der Reaktion gebildete Kohlenstoffsäure ganz oder teilweise in den Gasen belassen werden.

Es ist zwar die Behandlung von Gemischen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Katalysatoren, die katalytisch wirkende Bestandteile und daneben Alkalien enthalten, bekannt, doch wurde hierbei unter anderen Bedingungen, insbesondere ohne Anwendung eines Überschusses an Wasserstoff gearbeitet, und es wurden andere Produkte, nämlich Kohlenwasserstoffe, aber keine wesentlichen Mengen sauerstoffhaltiger Produkte erhalten.

#### Beispiel

Ein Kontakt, der aus 1 Teil Kaliumcarbonat, 1 Teil Vanadinsäure und 1 Teil Kupferoxyd besteht, liefert bei 480° mit komprimiertem gereinigtem Wassergas ein Produkt, das in der Hauptsache aus 40% Methylalkohol, 25% Isobutylalkohol, 20% Wasser und fernerhin aus anderen höheren Alkoholen, Estern u. dgl. besteht.

#### PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens aus Bezeichnung gemäß Patent 544 665 und 622 595, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Erzielung von höhermolekularen, insbesondere wasserunlöslichen, sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen Gemische von Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffen mit Oxyden des Kohlenstoffs auf solche Kontakte einwirken läßt, welche Alkalien sowie hydratisierend bzw. dehydratisierend wirkende Bestandteile enthalten, und dabei die Höhe der Temperatur und des Drucks sowie den Gehalt des Kontaktes an hydratisierenden Bestandteilen und des Gases an Oxyden des Kohlenstoffs so aufeinander abstimmt, daß die Bildung der höhermolekularen Produkte begünstigt wird.