



AUSGEGEBEN AM
4. APRIL 1936

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

2353

№ 628 427

KLASSE 120 GRUPPE 501

B 108878 IVc/120

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 19. März 1936

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

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen,
insbesondere niederer Alkohole, wie Methanol

Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. März 1923 ab

Es wurde gefunden, daß bei der Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen aus den Oxyden des Kohlenstoffes und Wasserstoffes niedere Alkohole, insbesondere Methanol, nahezu ausschließlich erhalten werden, wenn man Gasgemische, die Oxyde des Kohlenstoffes und einen Überschuß an Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen, insbesondere wasserstoffreichen, wie Methan, für sich oder zusammen mit Wasserstoff enthalten, bei höheren Temperaturen und Drucken über Kontaktmassen leitet, die neben leicht reduzierbaren Metalloxyden (einschließlich deren Verbindungen) oder deren Reduktionsprodukten (einschließlich der freien Metalle) erhebliche Mengen von Verbindungen des Kaliums, Rubidiums oder Cäsiums in beliebiger Form enthalten. Als leicht reduzierbare Metalloxyde, die unter den angewandten Arbeitsbedingungen mehr oder weniger weitgehend zu Metall reduziert werden, seien z. B. genannt die Oxyde des Kupfers, Silbers, Goldes, Zinns, Bleis, Antimons, Wismuts, Cadmiums, Thalliums und der Metalle der Platingruppe. Dabei sind im allgemeinen höhere Gehalte an Eisenmetallen, insbesondere Nickel, zu vermeiden; ferner ist auch der Kontaktraum vorteilhaft von diesen Metallen frei zu halten, was z. B. durch Aus-

kleiden der Wandungen mit Kupfer, Silber oder anderen geeigneten Metallen geschehen kann. Die Kontaktmasse kann neben den Verbindungen von Kalium, Rubidium oder Cäsium und den leicht reduzierbaren Metalloxyden oder deren Reduktionsprodukten auch schwer reduzierbare Oxyde und sonstige Stoffe verschiedenster Art enthalten.

Man hat bereits bei der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffes zu Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten eine Anzahl von Elementen und deren Oxyden oder sonstigen Verbindungen als Katalysatoren benutzt und diesen Stoffen als Aktivatoren auch basischere Stoffe, wie Alkalihydroxyd, beigegeben. Man hat ferner auch schon vorgeschlagen, bei der Herstellung von Methanol durch Vereinigung von 1 Volumen Kohlenoxyd mit 2 Volumen Wasserstoff als Katalysatoren fein verteilte Metalle, wie Nickel, Silber, Kupfer, Eisen, oder deren Oxyde oder Salze zu benutzen. Die Verwendung der in vorliegendem Falle zu benutzenden bestimmten Gemische aus Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumverbindungen und leicht reduzierbaren Metalloxyden für die beanspruchten Zwecke ist aber noch nirgends beschrieben, und es ist auch noch nicht bekanntgeworden, daß gerade durch die Anwendung derartiger

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

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

Katalysatoren eine neue Wirkung erzielt wird, indem in diesem Falle bei Anwendung Wasserstoff im Überschuß enthaltender Gasgemische nicht in der Hauptsache gesättigte und un-

5 gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, sondern reichliche Mengen an sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere an wertvollem Methylalkohol.

Kontaktmassen, die Gemische von freiem Eisen, Nickel oder Kobalt in überwiegenden Mengen mit Rubidium- oder Cäsiumverbindungen enthalten, werden bei dem vorliegenden Verfahren nicht verwendet. Sie liefern bei der Reduktion von Kohlenoxyd Gemenge sehr verschiedenartiger Verbindungen, und es tritt hierbei häufig plötzlich eine starke Methanbildung ein, die mit großer Wärmeentwicklung verbunden ist, wodurch eine gleichmäßige, gefahrlose und wirtschaftliche Betriebsführung sehr erschwert wird.

Desgleichen sind die Kontaktmassen nach Patent 544 665 hier ausgenommen.

Beispiel 1

Ein Gemisch von 1 Teil reinem Kohlenoxyd und 2 Teilen reinem Wasserstoff wird unter höherem Druck über eine Kontaktmasse geleitet, die aus mit Kaliumhydroxyd getränktem Silberasbest besteht. Der Druck wird beispielsweise auf 200 bis 500 Atm. gehalten, die Temperatur auf 400 bis 500°. In der Vorlage scheiden sich reichliche Mengen von flüssigen, sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere Methylalkohol, ab.

Die Kontaktmasse kann in bezug auf ihre Zusammensetzung und das Mischungsverhältnis mannigfach geändert werden; beispielsweise sind Kontaktmassen aus sogenannter Silberwolle und Kaliumcarbonat, Kupferoxydul und Kaliumhydroxyd, Wismut und Kaliumhydroxyd, Zinnoxid und Rubidiumcarbonat gut geeignet. Die genannten Gemische geben durchweg weit höhere Ausbeuten als die gleichen Kontaktmassen ohne Kalium und Rubidium oder statt dieser mit Natriumverbindungen gemischt.

Beispiel 2

Über einen aus 2 Teilen Rubidiumhydroxyd, 1 Teil Kupferoxyd und 1 Teil Magnesiumoxyd hergestellten Kontakt wird unter einem Druck von 150 Atm. bei 520° ein Gasgemisch aus 40 Volumprozent Kohlenoxyd und 60 Volumprozent Wasserstoff geleitet. Es bilden sich große Mengen Methylalkohol sowie höhermolekulare sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Alkohole.

Ähnlich wirken Kontaktmassen aus Zinnoxid-Tonerde-Rubidiumnitrat oder Antimonoxyd-Magnesiumoxyd-Cäsiumhydroxyd, oder Wismutoxyd - Calciumoxyd - Kaliumcarbonat oder Bleiantimoniat-Zinkoxyd-Rubidiumhydroxyd oder Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kaliumhydroxyd oder Bleioxyd-Uranoxyd-Kaliumhydroxyd oder Antimonoxyd-Titansäure-Cäsiumhydroxyd oder Kalium- bzw. Rubidiumhydroxyd-Chromsäure-Zirkonoxyd-Wismutoxyd usw.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 40% Kohlendioxyd, 43% Methan, 10% Wasserstoff und 7% Kohlenoxyd wird in einem Hochdruckbehälter bei 150 bis 200 Atm. Druck auf etwa 700 bis 950° erhitzt. Das dabei entstehende Gasgemisch wird auf etwa 360 bis 380° abgekühlt und unter demselben oder höheren Druck über eine Kontaktmasse geleitet, die durch Zusammenschmelzen von 158 Teilen Kupferoxyd mit 294 Teilen Kaliumbichromat hergestellt wurde. Man erhält ein Produkt, das zu 50% aus Methanol, zu 25 bis 35% aus höheren Alkoholen, zu 5 bis 7% aus organischen Säuren sowie Kohlenwasserstoffen besteht. Der Rest ist Wasser. Je nach den Arbeitsbedingungen, z. B. durch Erhöhung der Verweilzeit der Gase über der Kontaktmasse, kann die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte geändert werden, so daß man überwiegend höhere Alkohole bzw. bei höherer Temperatur Kohlenwasserstoffe erhält.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere niederer Alkohole, wie Methanol, durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffes mittels Wasserstoffes und/oder Kohlenwasserstoffen, insbesondere wasserstoffreichen, wie Methan, wobei der Wasserstoff n. dgl. gegenüber den Kohlenoxyden in überwiegender Raummengung angewandt wird, bei höheren Temperaturen und höheren Drucken in Gegenwart von Kontaktmassen, dadurch gekennzeichnet, daß als Kontaktmassen Gemische der Verbindungen von Kalium, Rubidium oder Cäsium mit leicht reduzierbaren Metalloxyden oder deren Verbindungen oder Reduktionsprodukten, einschließlich der freien Metalle, verwendet werden, wobei Kontaktmassen aus freiem Eisen, Nickel oder Kobalt in Mischung mit Verbindungen des Rubidiums oder Cäsiums sowie die Kontaktmassen nach Patent 544 665 ausgenommen sind.