

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. Oktober 1924

Nr. 107200 (Gesuch eingereicht: 26. September 1923, 18 1/2 Uhr.) Klasse 36 o
 (Prioritäten: Deutschland, 22. Februar und 19. März 1923.)

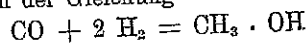
2669

HAUPTPATENT

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland).

Verfahren zur Darstellung von Methanol.

Es wurde gefunden, daß man den bisher nur durch Destillation von Holz erhältlichen Methylalkohol durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd bei erhöhtem Druck und bei höherer Temperatur vorherrschend oder ausschließlich in guter Ausbeute erhalten kann, wenn man Gasgemische verwendet, welche Wasserstoff gegenüber Kohlenoxyd dem Volumen nach in überwiegender Menge enthalten, das heißt mehr als 1 Volumen Wasserstoff auf 1 Volumen Kohlenoxyd, zweckmäßig in etwa derjenigen Menge, die sich nach der Gleichung



berechnet, oder noch mehr, und gleichzeitig solche Kontaktmassen benutzt, die Metalloxyde oder Verbindungen solcher enthalten, welche bei den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbar sind. Die nicht reduzierbaren Oxyde können für sich oder im Gemisch untereinander oder in Verbindung miteinander oder zusammen mit beliebigen andern indifferenten oder katalytisch wirkenden Substanzen, zum Beispiel leicht reduzierbaren Metalloxyden oder den entsprechenden

Metallen, oder zusammen mit Metallen der nicht reduzierbaren Oxyde, verwendet werden. Als Kontaktmassen oder Bestandteile solcher eignen sich für das vorliegende Verfahren zum Beispiel die Oxyde, Hydroxyde oder Karbonate der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle, ferner zum Beispiel Gemische oder Verbindungen von Magnesia, Tonerde usw. mit den Oxyden von Blei, Wismut, Thallium, Zink, Cadmium, Kupfer, Zinn, Antimon, Silicium, Bor, Titan. Indessen sollen Eisen, Nickel und Kobalt überhaupt nicht oder höchstens nur in geringen Mengen oder zusammen mit andern Metallen vorhanden sein, da sie leicht zur Bildung von Methan oder andern Kohlenwasserstoffen führen.

Die Kontaktmassen können ohne weiteres in den Kontaktofen eingefüllt werden; sie werden in der Regel in körniger oder stückiger Form angewendet. Im Falle gemischter Katalysatoren kann die innige Mischung in der verschiedensten Weise hergestellt werden, zum Beispiel durch gemeinsame Fällung oder gemeinsame Schmelzung

oder inniges Verrühren des einen Stoffes in der Lösung oder Schmelze des andern; auch können Träger, wie Asbest usw., verwendet werden.

Die zur Reaktion gelangenden Gasgemische können einen sehr erheblichen Überschuß an Wasserstoff (eventuell in Form von Kohlenwasserstoffen) gegenüber dem Kohlenoxyd enthalten, beispielsweise einen Überschuß von 50 % über die theoretisch erforderliche Menge oder ein Mehrfaches der aus obiger Gleichung berechneten Menge; auch kann man die Gase gut reinigen und trocknen. Das Kohlenoxyd kann auch im Laufe der Reaktion durch Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlendioxyd erzeugt werden, weshalb es in dem ursprünglichen Gasgemisch ganz oder teilweise durch Kohlendioxyd ersetzt sein kann. Das Gasgemisch kann ferner wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Methan, ferner Stickstoff und dergleichen, enthalten.

Die Reaktionstemperaturen bei der Verwendung der genannten Massen liegen im allgemeinen zwischen etwa 300 und 600°; doch kann man mit besonders aktiven Massen auch noch unter 300° arbeiten. Der Druck wird zweckmäßig über 50 Atmosphären gehalten und kann beliebig hoch gesteigert werden. Im allgemeinen sind Druck und Temperatur der Art der verwendeten Kontaktmassen anzupassen. Unter Umständen ist es zweckmäßig, bei sehr hohen Drucken und eventuell verhältnismäßig hohen Temperaturen zu arbeiten. Zweckmäßig arbeitet man im Kreislauf und unter Wärmereneration, wodurch die Zufuhr von Wärme sehr eingeschränkt oder ganz überflüssig gemacht werden kann. Das zirkulierende reine Gas wird durch Zusatz frischer Gase auf der geeigneten Zusammensetzung gehalten. Gewünschtenfalls kann man aber auch ohne Kreislauf arbeiten, zum Beispiel mehrere Apparate hintereinander schalten oder einen einzigen Apparat verwenden, der aus einem heißen Teil besteht, der den Katalysator enthält, und einem kälteren Teil ohne Kataly-

sator, in dem sich das flüssige Reaktionsprodukt abscheidet.

Die Abscheidung des gebildeten Methylalkohols, der unter Umständen andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen beigemischt enthält, geschieht am besten ohne Anhebung des Druckes durch Kühlung, eventuell unter Verwendung von Kondensationsfördernden Apparaten, zum Beispiel Türmen, die mit Raschigringen gefüllt sind, und dergleichen, oder durch Waschung mit Wasser oder andern Waschflüssigkeiten.

Beispiel 1:

Ein Gasgemisch von 75 Teilen Wasserstoff und 25 Teilen Kohlenoxyd wird bei einem Druck von 500 bis 1000 Atmosphären und bei 550° über eine Kontaktmasse aus Kalikalk oder aus einem Gemisch gleicher Teile von Kaliumhydroxyd und Tonerde geleitet. Das austretende Gasgemisch scheidet beim Abkühlen unter Druck eine Flüssigkeit ab, die aus Methylalkohol, gegebenenfalls neben geringen Mengen anderer Alkohole, besteht, oft etwas Wasser, jedoch keine wesentlichen Beimengungen öligler Art enthält. Das Restgas kann unmittelbar oder nach passender Ergänzung wieder verwendet werden, zum Beispiel durch einen weiteren Kontaktofen geleitet werden. Das Mengenverhältnis der Gase kann auch ein anderes sein; jedoch soll der Kohlenoxydgehalt geringer als der Wasserstoffgehalt sein. Statt oder neben Kohlenoxyd kann auch Kohlendioxyd oder neben Wasserstoff ein wasserstoffreicher Kohlenwasserstoff, zum Beispiel Methan, verwendet werden; auch können indifferenten Gase, zum Beispiel Stickstoff, zugegen sein.

Beispiel 2:

Ein Gemisch von 22 % Kohlenoxyd, 3 % Kohlendioxyd, 71 % Wasserstoff und 4 % Stickstoff läßt man unter einem Druck von 180 Atmosphären bei 520° über Magnesiumchromat oder eine gekörnte Mischung von Bleioxyd mit Aluminiumoxyd, die noch mit etwas Ätzkali versetzt sein kann, strömen;

beim Abkühlen des so behandelten Druckgases scheiden sich reichliche Mengen von Alkoholen, hauptsächlich Methylalkohol, ab.

Beispiel 3:

Ein reines, trockenes Gasgemisch mit 20 % Kohlenoxyd, 3 % Kohlendioxyd, 4 % Methan und Äthan, 70 % Wasserstoff und 3 % Stickstoff wird bei 800 Atmosphären Druck und 350 bis 400° über eine Kontaktmasse aus Magnesia oder Zinkoxyd und Kalium- oder Rubidiumhydroxyd oder -karbonat geleitet. Es entsteht hauptsächlich Methylalkohol.

Beispiel 4:

Kupferoxyd wird mit Aluminiumpulver innigst gemischt und die Masse an der Luft oder in indifferenten Atmosphäre zur Entzündung gebracht. Es entsteht ein inniges Gemisch von Kupfer und Tonerde, das beim Überleiten eines Gasgemisches, bestehend aus 90 Teilen Wasserstoff und 10 Teilen Kohlenoxyd, vorzügliche Ausbeuten an Methylalkohol liefert.

Man kann auch Gemische von Kalium-, Cäsium- oder Rubidiumverbindungen mit zum Beispiel Uranoxyd, Aluminiumoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, seltenen Erden, wie Cer-, Lanthan-, Thor-, Zirkon- oder Yttriumoxyd, oder Gemische oder Verbindungen von Zinkoxyd mit Kupferoxyd, Tonerde, Bariumoxyd, seltenen Erden, Chromoxyd, Magnesia, Molybdänoxyd, Manganoxyd, Tantaloxyd, Titanoxyd, Vanadinsäure, Wolframoxyd, oder Antimonoxyd mit Berylliumoxyd, oder thoroxydhaltige Wolframfäden oder Molybdän- oder Thalliummetall mit einem Tonerdegehalt usw. verwenden.

Einen gutwirksamen Katalysator erhält man auch, indem man 300 Teile Kaliumbichromat schmilzt und 100 Teile Zinkoxyd unter Rühren einträgt; doch kann das Mengenverhältnis weitgehend variiert werden. Die Masse wird beim weiteren Erhitzen zähflüssig und wird dann auf Metallbleche ausgegossen und nach dem Erstarren zerkleinert. Man kann sie unmittelbar in den Kontaktofen einfüllen, oder zunächst das Alkali mit Wasser auslaugen, oder eine Reduktion vorausgehen lassen. Statt Zinkoxyd kann man Manganoxyd, Thalliumoxyd, Ceroxyd, Uranoxyd, Thoroxyd, Zirkonoxyd usw. oder Gemische davon in das geschmolzene Kaliumbichromat eintragen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol, der andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen als Beimischung enthalten kann, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Gemische von Kohlenoxyd mit einer überwiegenden Menge von Wasserstoff bei höherem Druck und höherer Temperatur Kontaktmassen einwirken läßt, die bei den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbare Sauerstoffverbindungen von Metallen enthalten.

UNTERANSPRUCH:

Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische von nicht reduzierbaren Oxyden mit einem Metall verwendet werden.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK.
Vertreter: E. BLUM & Co., Zürich.