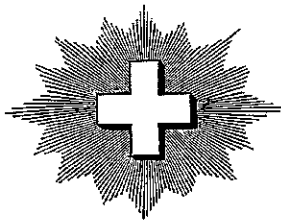


EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

2503

PATENTCHRIFT

Veröffentlicht am 17. August 1931

Gesuch eingereicht: 15. Oktober 1929, 18½ Uhr. — Patent eingetragen: 31. Mai 1931.
(Priorität: Italien, 16. Oktober 1928.)

HAUPTPATENT

Giulio NATTA, Mailand (Italien).

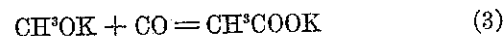
Verfahren zur Herstellung von Alkoholen.

Zur Herstellung von Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff hat man schon die Anwendung von Katalysatoren vorgeschlagen, welche Formiate von Zink und ähnlichen Metallen enthalten. Aber diese Salze zersetzen sich unter den Einflüssen, die für die Produktionsmethode erforderlich sind, und sie ermöglichen nicht die künstliche Herstellung von Alkoholklassen, die höher sind als Methylalkohol. Man hat ferner die Verwendung von Hydraten und Karbonaten vorgeschlagen, sowie diejenige von alkalisch reagierenden Chromaten, Molybdaten und Permanganaten, welche sich im Verlaufe des Herstellungsprozesses mit Karbonaten und Hydraten verbinden; alle diese Verbindungen besitzen ausnehmend energische alkalische Eigenschaften, denen zufolge sie die höheren Alkoholarten zersetzen und polymerisieren.

Das Verfahren, das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet, zielt auf direkte Herstellung von Alkoholarten hin, die

einer höheren Klasse als Methylalkohol angehören. Es soll dabei, vorzugsweise in einem und demselben Apparat, ein Katalysator wirken, der geeignet ist, Methylalkohol synthetisch herzustellen durch Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, sowie Katalysatoren, die speziell geeignet sind, diese Synthese zu veredeln bis zu Herstellung von höheren Alkoholarten; diese letzteren Katalysatoren bestehen aus Alkalisalzen von Fettsäuren, einschließlich Ameisensäure.

Die Veränderungen in der Zusammensetzung des Wassergases bei der Synthese höherer Alkohole sind in nachstehenden Formeln angegeben:

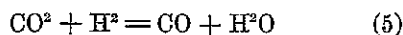


welche die Beziehung zwischen der kata-

lytischen Wirkung des Alkalis und seiner basischen Eigenschaft und die nachteilige Wirkung erklären, die durch Kohlensäure wohl in der Synthese der höheren Alkohole, nicht aber in derjenigen der Methylalkohole verursacht wird.

Die Formeln (2), (3) und (4) können auf solche Alkohole angewendet werden, die höher sind als Methylalkohole.

Die schädliche Wirkung der Kohlensäure ist ersichtlich aus der Formel:



Bei einer Temperatur von 400 bis 500° und bei noch höheren Temperaturen bildet sich also Wasser, welches die Reaktion gemäß Formel (2) verursacht.

Die Bildung von Alkalisalzen aus Fettsäuren ist experimentell beobachtet worden bei mit kaustischem Kali alkalisierten Katalysatoren nach einer bestimmten Zeitdauer, während welcher sie in Kontakt mit Wasserstoff und Kohlenoxyd waren, und zwar unter den erwähnten Verhältnissen der Synthese für höhere Alkohole.

Eine Lösung von essigsaurem Salz, Ameisensaurem Kali und Salzen der höheren Säuren, zum Beispiel Buttersäure etc., wird durch Übergießen des Katalysators mit Wasser erhalten.

Wertvoll für die Synthese der höheren Alkohole ist der Gebrauch von Katalysatoren, die überwiegend aus Alkalisalzen von Fettsäuren, zum Beispiel Ameisensauren Salzen, essigsauren Salzen, propionsauren Salzen etc. und solchen aus alkalischen Metallen vornehmlich Kalium, Rubidium und Cäsium bestehen. Diese Salze können in reinem Zustande allein praktisch nicht angewendet werden, weil sie bei der Reaktionstemperatur schmelzen.

Ein ausgezeichneter Katalysator wird erhalten, wenn man poröse Substanzen, zum Beispiel Zinkspat mäßig erwärmt oder im Vakuum in gesättigte Lösungen der genannten Salze bringt. Die Resultate, die zum Beispiel mit Zinkspat und essigsaurem Kali erhalten wurden, sind viel besser als die-

jenigen, die mit Zinkspat und entsprechender Menge Kaliumhydrat erhalten wurden. Mit einem Katalysator, der 18% essigsaures Kali enthielt, wurden ungefähr 45 cm³ wasserfreier Methylalkohol pro m³ vorbeigeleitetes Gas erhalten, bei einer Temperatur von 400 bis 420°, einem Druck von 250 bis 300 at. und bei einer Gasgeschwindigkeit von 10 m³ stündlich, gemessen bei gewöhnlichem Druck. Die Ausbeute war meist 50% größer als diejenige, die mit Zinkspat und 20prozentigem Kaliumhydrat erhalten würde und daher ungefähr die doppelte Zahl von Kaliumatomen enthielt.

Auch wurde eine größere Menge noch höherer Alkohole erhalten. Von diesen siedeten mehr als 6 bis 7% bei Temperaturen über 150°, und ein beträchtlicher Teil siedete bei ungefähr 210°.

Nach mehreren Tagen des Gebrauches besaß der Katalysator noch eine hohe katalytische Wirkung, und es ist beobachtet worden, daß der größere Teil des essigsauren Kalis unverändert geblieben war, nur geringe Partien waren in Salze der höheren Fettsäuren übergegangen. Um die Zersetzung dieser fettsauren Salze zu vermeiden, was bei der Reaktionstemperatur bei gewöhnlichem Druck geschehen würde, ist es für den Beginn der Reaktion notwendig, daß zuerst der Druck und dann die Temperatur erhöht wird.

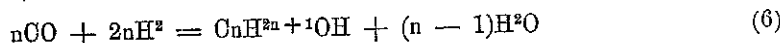
Unter diesen Bedingungen erfolgt nur eine unwesentliche Zersetzung des Katalysators, wie die Verwendung reinen Wasserstoffes bei hohem Druck und hoher Temperatur zeigt. Nur bei Anwendung großer Mengen Wasserstoff, die in langen Zeitperioden zirkulieren, können kleine Mengen Alkohol und Wasser gebildet werden. Dies rührt wahrscheinlich von der teilweisen Zersetzung der organischen Salze her, die nicht regenerieren aus Mangel an Kohlenoxyd in dem Gas.

Nachdem nun einerseits festgestellt wurde, daß die Bildung höherer Alkohole durch Methylalkohol als Zwischenprodukt

geschieht, andererseits aber die für die Synthese höherer Alkohole geeigneten Katalysatoren für die Synthese von Methylalkohol nicht wirksam genug sind, wurde gefunden, daß größere Umwandlungen von Gas in Alkohol erzielt werden können, wenn das Gas abwechselnd über Katalysatoren für Methylalkohol, zum Beispiel Zinkspat, und über Katalysatoren für höhere Alkohole, zum Beispiel Zinkspat mit Alkalisalzen von Fettsäuren geführt wird. Dieses Ziel wird experimentell erreicht entweder durch Anwendung desselben Reaktionsgefäßes mit zwei oder mehr abwechselnden Schichten der beiden Katalysatoren oder durch Anwendung körniger Katalysatoren, die miteinander ver-

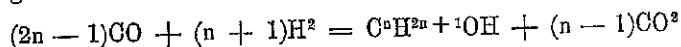
mischt werden, wobei durch die beiden verschiedenen Funktionen der betreffenden Katalysatoren bei der Synthese das Gesamtergebnis erhöht wird.

Die Wirkung der Katalysatoren in bezug auf die zu produzierenden Alkohole hängt von der angewendeten Fettsäure ab. So ist es möglich, einen größeren Prozentsatz höherer Alkohole mit sehr wirksamen Katalysatoren zu erhalten. Die Schnelligkeit und vor allem die Zusammensetzung der Gase beeinflusst ebenfalls das Resultat. Mit Gasen, die sehr reich an Wasserstoff sind, ergibt sich die Bildung von nur Alkohol und Wasser nach der Formel:

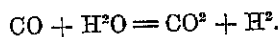


Gleichzeitig bildet sich Kohlensäure, die mit Kohlenoxyd angereichert ist. Jedoch ge-

schieht nicht eine Reaktion nach der Formel:



sondern die Kohlensäure bildet sich durch die Wirkung des Wasserdampfes gemäß Formel (2) oder (6) und entsprechend der Reaktion



Es ist festgestellt worden, daß die Gegenwart eines Überschusses an Kohlensäure die Synthese von Methylalkohol nicht stört, außer daß es zu einem größeren Verbrauch an Wasserstoff und zu der Bildung von unreinem Methylalkohol führt, das reicher an Wasser ist. Ein Kohlensäureüberschuß ist dagegen bei der Synthese der höheren Alkohole höchst schädlich. Bei Anwendung eines Gases, welches 15 bis 20% CO^2 enthält, wird Methylalkohol und Wasser gebildet mit nur geringen Spuren höherer Alkohole selbst durch dieselben Katalysatoren, welche in Gegenwart oder in Abwesenheit geringer Prozentsätze Kohlensäure hohe Prozentsätze höherer Alkohole produzieren.

Durch Ausscheiden der Kohlensäure, welche während der Synthese der höheren Alkohole gebildet wird in der Zeit des hohen Druckes, ist es möglich, eine größere Aus-

beute an höheren Alkoholen zu erzielen, während der Wasserstoff besser ausgenutzt wird, da er nicht zur Bildung von Wasser verwendet wird. Während bei Verwendung von Gas, das ungefähr 10% Kohlensäure enthält, die während der Synthese nach Formel (2) und (6) gebildete Wassermenge bei der Kondensation wieder erscheint, und zwar in Mischung mit den höheren Alkoholen, verbindet sich bei Abwesenheit von Kohlensäure das Wasser mit dem Kohlenoxyd und bildet Wasserstoff und Kohlensäure.

Bei kontinuierlichem Ausscheiden dieses Wassers ist es möglich, einen Prozeß zu verwirklichen, der quantitativ mehr höhere Alkohole ergibt aus einer Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, die weniger Wasserstoff enthält, als nach der Formel (1) und (4) erforderlich wäre, und infolgedessen in der Zusammensetzung mehr dem normalen Wassergas ähnelt. Der Überschuß an Kohlenoxyd wird von selbst ausgeschieden, und zwar dadurch, daß sich das Kohlenoxyd während der Synthese in Kohlensäure verwandelt. Es genügt nicht, mit Wasser allein zu reinigen, um in der Zeit des hohen

Druckes die Kohlensäure vollständig zu entfernen, wenn nicht große Mengen Wasser angewendet werden, die natürlich auch beträchtliche Quantitäten der andern Gase aufnehmen. Man hat gefunden, daß es genügt, die Reinigung mit demselben synthetischen Methylalkohol vorzunehmen, in welchem Kohlensäure bekanntlich besser löslich ist als in Wasser.

Das Reinigen der Gase mit Methylalkohol bietet also den Vorteil, daß gewisse schädliche Unreinigkeiten, zum Beispiel $\text{Fe}(\text{CO})^5$, welche bei der Synthese von Methylalkohol den Katalysatoren in kurzer Zeit zerstören, beseitigt werden und außerdem das Gas nicht verwässert wird. Auf diese Weise werden sowohl reinere Produkte, als auch höhere Ausbeuten erzielt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen mit mehr als 1 Kohlenstoffatom, durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Druck und erhöhter Temperatur und unter intermediärer Bildung von Methylalkohol, dadurch gekennzeichnet, daß diese Umsetzung in Gegenwart eines katalytisch wirkenden Mittels erfolgt, welches außer

einem zur Synthese von Methylalkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff geeigneten Katalysator noch ein Alkalisalz von Fettsäuren, welches geeignet ist, Methylalkohol unter den Reaktionsbedingungen in einen höheren Alkohol überzuführen, enthält.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, welcher ein Kaliumsalz einer Fettsäure enthält.
2. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als katalytisch wirkendes Mittel ein im Kaliumsalz einer Fettsäure absorbiert enthaltener kalzinierter Zinkspat verwendet wird.
3. Verfahren nach Patentanspruch, wobei das aus dem Katalysationsapparate entströmende Gasgemisch von dem Kohlendioxyd mittelst Auslösung in Alkoholen befreit wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch hernach in den Katalysationsapparat zurückgeleitet wird, so daß ein kontinuierlicher Kreislauf entsteht.

Giulio NATTA.

Vertreter: A. BUGNION, Genf.