

Abt. HL - Schb/Mm.

40/4/i

1359
9. April 1940.

002848

Über Methanolsynthese bzw. Herstellung höherer
Alkohole, Aldehyde usw.

(Literatur bzw. Patentschriften.)

G. 1932 I. 898.

Die bei der Methanolsynthese erzielten Ausbeuten an CH_3OH fallen mit steigender Temperatur und steigendem Gaseinsatz, steigen aber auch mit wachsendem Druck. Bei konst. Druck und konst. Temperatur existiert ein Temperaturoptimum, unterhalb dessen trotz günstiger Gleichgewichtslage schlechte Ausbeuten erzielt werden. Die Lage des Temperaturoptimums ist vom Kontakt abhängig. Temperaturkonstanz im Kontakt ist von größter Wichtigkeit. Sie wurde erreicht durch Aufteilung der Kontaktmasse in sehr kleine Aggregate. Die wichtigste Nebenreaktion ist: $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$. Das Verhältnis der CH_3OH -Bildung zur CO_2 und CH_4 -Bildung ist stark vom Katalysator und seiner Herstellungsweise abhängig. Mit steigender Temperatur wächst die CH_4 -Bildung stark, wird aber durch Änderung des Durchsatzes nicht beeinflusst. Als weitere Nebenreaktion sind die Bildung von höhermolekularen Verbindungen sowie CH_4 und H_2O noch: $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sowie ein Umsatz nach: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ zu nennen. Die Reduktion des CH_3OH zu CH_4 wird durch längere Verweilzeit auf dem Kontakt begünstigt, so daß für jede Temperatur und jeden Druck ein Optimum des Durchsatzes besteht, das mit steigender Temperatur größere Durch-

Kapfermann
Filly
Trautmann
Rothig
Schneider

11360

002849

sätze gestattet. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen wird empfohlen: 1.) $\text{CO} : \text{H}_2 > 2$, etwa 2 - 5, 2.) Zusatz von Inertgasen, 3.) Begrenzung des Umsatzes auf etwa 20 % des CO bei einmaligem Überleiten, 4.) Temperaturkonstanz, 5.) sorgsamste Kontaktherstellung. Die Wirksamkeit und Lebensdauer der Katalysatoren wird durch Spüren von Alkali beeinträchtigt, da dadurch Kohlenstoff und feste Verbindungen auf dem Kontakt niedergeschlagen werden. Zwei Beispiele zeigen einen Abfall der Ausbeute um 90 % und 67 % in 30 Std. Ähnlich wirkt eine hohe CO-Konzentration. Ein Gemisch $\text{CO} : \text{H}_2$ lieferte anfänglich 645 g $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Std.}$, nach 23 Std. nur 70 g, während bei gleichem Arbeitsverhältnis mit $\text{CO} : 5 \text{ H}_2$ während 23 Std. unverändert 800 g Alkohol/Std. erhalten wurde. Alle Kontakte sind gegen Überhitzungen empfindlich. Hierbei wird das Ausbeutemaximum erniedrigt und zugleich nach höheren Temperaturen verschoben. Katalytisch wirken als Einstoffkontakte Cu und ZnO , dieses ist nur durch Cr_2O_3 stabilisierbar, während bei den Cu-haltigen Kontakten zahlreiche Elemente als Aktivatoren und Stabilisatoren verwendet werden können. Man hält Cu Kontakte für vorteilhafter, da sie bereits bei 275 - 300°C und Drucken <100 at eine Produktion von 1,5 - 20 kg $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Std.}$ und /1 Kontakt ermöglichen. Der Anfall von CH_4 und CO_2 ist geringer als bei Cu-freien Kontakten. ZnO -Kontakte erfordern ca. 400° und ca. 400 at. Kupferkontakte erfordern weitgehende Entschwefelung des Gases, die etwa 0,6 Pfg. pro cbm kostet. Für die Herstellung kommt nur der nasse Weg in Betracht. Beste Fällungstemperatur 100° aus kons.Lösung mit einem Alkaliüberschuß, der

für jede Kontaktszusammensetzung ermittelt werden muß. Parallel mit bester Aktivität geht geringes Ausmaß der Nebenreaktionen.

G. 1932 II. 923 (F.P. 722 850) 12/93.

Gestaltung von sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen. Oxyde des Kohlenstoffs werden im Gemisch mit H_2 bei $200 - 400^\circ$, insbesondere $300 - 400^\circ C$ und Drucken zwischen $50 - 200$ at über Zn und Cr_2O_3 enthaltende Katalysatoren, deren Cr-Gehalt zwischen $35 - 48 \%$ liegt, vorzugsweise zwischen 42% , geführt. Gute und gleichmäßige Wirkung. Sie können z.B. zur Synthese von CH_3OH sowie höheren aliphatischen Alkoholen aus obigen Ausgangsstoffen dienen. Ihre Herstellung erfolgt zweckmäßig durch gleichzeitiges Füllen von Carbonaten des Zn und Cr aus wässrigen Lösungen geeigneter Salze derselben, z.B. versetzt man eine wässrige Lösung von 11 Teilen $Zn(NO_3)_2$ und 5 Teilen Cr-Nitrat (wasserfreie Salze) in 200 Teilen Wasser mit einem Überschuß (50%) einer 4%igen Lösung von Na_2CO_3 unter Umrühren. Der Niederschlag wird gewaschen, filtriert, gepreßt, geformt und an der Luft bei $20^\circ C$ getrocknet. Der so hergestellte Kontakt kann nach Behandlung mit H_2 bei hohen Temperaturen benutzt werden.

G. 1932 I. 896/8971/ vgl. 1930/II. 3891.

Ein CuO-ZnO-Kontakt (Herstellung G. 1928 u/285) wurde bei verschiedenen Temperaturen ($140 - 300^\circ C$) reduziert und durch Verwendung bei der Methanolersetzung auf Aktivität geprüft. Oberhalb $260^\circ C$ als Reduktionstemperatur fällt die Aktivität infolge Oberflächenveränderung. Bei höheren Temperaturen sowie kürzeren Reduktionszeiten wird die Aktivität besser.

1362

002851

D.R.P. 636 682. 1936.

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger org. Verbindungen, insbesondere $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Beispiel: 3 Teile reinen H_2 , 1 Teil CO bei ca. 500°C und 500 atü über Körner von Aluminium oder Chrommetall, die mit 5 % KOH versehen sind, leiten.

Anspruch: Gekennzeichnet, daß bei der Einwirkung eines Überschusses an H_2 und bsw. oder Kohlenwasserstoff auf Oxyde des Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen und Drucken Kontakte verwendet werden, deren Gemische aus K , Ru oder OH Verbd. mit schwer reduzierbaren, Oxyde bildenden Metallen oder Metalloiden oder deren Legierungen bestehen.

D.R.P. 628 557 1923 (Hauptpatent ist 544 665
ferner 625 757)

Gemäß Patent 625 757 werden alkalihaltige Kontakte verwendet zur Herstellung hauptsächlich höherer Alkohole aus $\text{CO} + \text{H}_2$.

Aber man kann auch mit alkalifreien Kontakten erhebliche Mengen höher molekularer Verbindungen erhalten, wenn man Kontakte verwendet, die hydrierende und hydratisierende bsw. dehydratisierende Bestandteile enthalten und unter Bedingungen arbeitet, bei denen die hydratisierende Wirkung die hydrierende übersteigt. Als hydrierende Bestandteile können sowohl Metalle wie Cu , Ag , Au , Sn , Pb , Sb , Bi , Zn , CO , N als auch Oxyde wie z.B. die Oxyde obiger Metalle dienen. Als hydratisierende Bestandteile dienen: Oxyde des Ti , Zi , Th , Va , Niob , Mn , Cer , La , Ta , U , Er , Mo , W , U , Beryllium, Al . In

1363

002852

allgemeinen steigt die hydratisierende Wirkung, wenn man die Bestandteile der Kontaktmassen in solchen Verhältnissen wählt, daß beide, auf Oxyde berechnet, auf je ein Mol. der hydratisierenden, mehr als ein Mol. der hydratisierenden Bestandteile entfällt. Wenn dieses Verhältnis nicht vorhanden ist, kann trotzdem höhere Alkoholbildung eintreten, wenn die Temperatur höher als die jeweils zur Methanolbildung erforderliche gehalten wird.

Beispiel: Ca-Chromat (bei 350°C - 200 atü) 1 Teil CO , 3 Te. H_2 das unter diesen Bedingungen fast ausschließlich CH_3OH liefern würde, gibt bei 420° und dem gleichen Gasgemisch oder bei 350° und einem aus 3 Teilen CO + 2 Teile H_2 bestehenden Gasgemisch erhebliche Mengen höherer Alkohole, Ketone, Ester und Säuren. Annähernd die gleichen Produkte erhält man bei 350° mit einem wasserstoffreichen Gemisch, wenn man dem CO -Chromat weitere hydratisierende Bestandteile, z.B. 50 % MnO Zusatz. An Stelle von Ca -Chromat kann man auch Cu -Vanadat, Zn -Manganat, Bleimolybdat, Wismutirkonat, Silberaluminat oder Gemische der entsprechenden Oxyde nehmen oder Oxyde Kontakte aus 3 Teilen ZnO und 2 Teilen WO_3 , 2 Tl. Thalliumoxyd - 1 Tl. Uranoxyd oder 2 Tl. ZnO , 1 Tl. CuO , 1 Teil CrO_3 , 1 Tl. MnO Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß

- 1.) Kontaktmassen verwendet werden, die hydrierend und hydratisierend wirken (Die Hydratisierende Wirkung übersteigt die hydrierende).
- 2.) die Mengenverhältnisse der hydrierenden und hydratisierenden sind so, daß beide als Oxyde berechnet auf 1 Mol der hydrierenden mehr als 1 Mol der hydratisierenden enthalten müssen.

111364
002853

- 3.) Wenn auf 1 Mol der hydrierenden nicht mehr als 1 Mol der hydratisierenden entfällt, dann werden Temperaturen gewählt, die höher sind als die, bei denen fast ausschließlich CH_3OH anfällt.

D.R.P. 628 427.

Herstellung insbesondere niedriger Alkohole aus Oxyden des Kohlenstoffs, hauptsächlich CH_3OH . Es wurde bereits festgestellt, daß, wenn man ein Gasgemisch, das die Oxyde des Kohlenstoffs und Überschuß an H_2 oder Kohlenwasserstoff, insbesondere H_2 -reiche wie z.B. CH_4 , für sich oder zusammen, bei hohen Temperaturen und Drucken über Kontaktmassen leitet, die neben reduzierbaren Metalloxyden (einschl. deren Verbindungen, oder deren Reduktionsprodukte, einschl. der freien Metalle) erhebliche Mengen an K, Ru, Os enthalten, reichliche Mengen von CH_3OH entstehen. Als leicht reduzierbare Verbindungen unter den gegebenen Bedingungen fallen: CuO , Ag_2O , Au, Sn, Pb, Se, Bi, Co, Th und Metalle der Platingruppe. Die Kontaktmassen können neben den leicht reduzierbaren Metalloxyden auch schwer reduzierbare Oxyde und sonstige Stoffe enthalten. Kontaktmassen, die Gemische von freiem Eisen, Ni oder Co in überwiegenden Mengen mit Ru oder Os-Verbindungen enthalten, werden im vorliegenden Falle nicht verwendet. Sie liefern verschiedene Gemische und häufig plötzlich CH_4 -Bildung (die mit gefährlicher, großer Wärmeentwicklung verbunden ist, wodurch eine gleichmäßige, gefahrlose Betriebsführung erschwert wird).

Beispiel: $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ (bei hohen Temp., hohem Druck) wird über aus mit KOH getränkten Silberasbest bei 200 - 500 atm und Temp.

von 400 - 500°C geleitet. Es scheiden sich mit reichliche Mengen CH_3OH ab. Die Kontaktmasse kann in Bezug auf ihre Zusammensetzung und das Mischungsverhältnis vielfach geändert werden. z.B. Silberwolle + K_2CO_3 , Cu_2O + KOH , Bi + KOH , SnO + Rubidiumcarbonat. Die genannten Gemische geben durchweg höhere Ausbeuten an CH_3OH als solche ohne KOH oder Rubidium.

Ansprüche gekennzeichnet dadurch, daß als Kontaktmassen Gemische der Verbindungen von K, Ru, Cs mit leicht reduzierbaren Metalloxyden oder deren Verbindungen oder Reduktionsprodukte einschl. der freien Metalle verwendet werden.

Patent 622 395 1933 (Hauptpatent 1923).

Zinkspat wird calciniert und danach durch Behandeln mit HCl weitgehend von Fe befreit. Darauf wird die Masse mit CrO_3 getränkt.

Bei 200 atü, 400°C, 1 Teil CO + 3 Fl.H_2 ; das flüssige Produkt besteht zu 95 % aus CH_3OH .

Kontaktmasse aus gleichen Teilen MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 ; Gasgemisch 25 % CO , 70 % H_2 , 5 % H_2 oder CO_2 . Bei 380°C und 200 atü werden reichliche Mengen CH_3OH neben geringen Mengen anderer Stoffe gebildet. Ebenso wirken a.B. Kontaktkombinationen.

ZnO - Cr_2O_3 oder Mn - CeO oder KOH - MgO - TiO_2 oder ZnO -Zinkoxyd oder NaOH - CaO - H_2O_3 oder ZnO - MnO - Cr_2O_3 oder MnO - V_2O_5 oder WO_3 - Mo_3 . Eine gute Kontaktmasse erhält man a.B., wenn man Chromit ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) durch Behandlung mit CO von Eisen befreit und dann mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ trinkt. Darauf wird bis zur Entfernung der HNO_3 erhitzt.

1366

002855

D.R.P. 612 267 1935 (ab 1928 Italien).

Verwendung von Mineralien als Katalysator für die Methanolsynthese. Smithonit (Zinkspat) hauptsächlich ZnCO_3 , enthält auch Fe, Mn, CO, Cd, Mg, Cu, SiO_2 - Karbonate. Es kann nach der Zerkleinerung gleich in den Kontaktraum eingeführt werden. Es wird auf 400° vorgewärmt. Das so kalcinierte Produkt ist fertig zur Katalyse. Smithonit kann nicht mit künstlich hergestelltem ZnCO_3 verwechselt werden. Galciniertes ZnCO_3 (künstlich verliert schnell an Porösität, während kalciniertes Smithonit seine Porösität beibehält. Aus einer Gas Mischung, 30 % CO, 7 % CO_2 , 60 % H_2 wird bei 260 bis 300 atü und ca. 400° bei Geschwindigkeiten von ca. 15 cbm stündlich für jedes Liter Bruttoreum des Kontaktes bei jedem Umlauf eine mehr als 20%ige Ausbeute an CH_3OH erhalten. Die Ausbeute bleibt ziemlich hoch, auch wenn die Temp. 400° übersteigt oder niedriger bleibt. Sie ist bereits zufriedenstellend bei 340 - 350° und etwas über 100 at.

Versuch: Verwendet CO + 2 H_2 , Geschwindigkeit 6000 l/Lit. Kontakt und Stunde.

H = Dauer des Versuchs in Stunden. P = Druck, T = Temp.

Q = Menge des Produktes gemessen in cbm für jedes cbm Gas, das durch den Katalysator gegangen ist.

V = Geschwindigkeit des Gases in Liter pro 1 Kontakt und Std.

St	P	T	Q	V
10	275	400	65	8000
40	325	440	82	9000
60	300	440	76	8000
100	320	440	76	9000

Versuch mit weißem, krist. Smithonit von Laurin, mit Cd-Gehalt.

P T Q

- 9 -

11367

002856

P	T	Q	V
250	430	82	4500
275	385	88	6000
300	395	121	6000

Versuch mit reinem ZnO (Kahlbaum)

H	P	T	Q	V
1	300	410	50	4500
2	300	405	40	5800
3	300	405	37	5000
5	300	410	35	5300

Das bas. Carbonat (Zn) zeigt während seiner Verwendung eine stete Abnahme der kat. Wirkung.

Beispiel: ZnCO_3 (bas. Karbonat (Kahlbaum))

St	P	T	Q	V
2	250	390	87	1150
5	250	405	58	1650
14	250	400	46	650

Das bas. Zinkcarbonat als Niederschlag aus Lösungen der Zinksalze von alkal. Bicarbonaten (bei 300° calciniert) ergibt sehr verringerte Ausbeuten, selbst bei Beginn des Prozesses und bei hohen Gasgeschwindigkeiten ($\text{CO} + \text{H}_2$).

H	P	Q	V
3	390	16	11000
5	390	12	18000

Im Gegensatz dazu steht der Smithonit, der demernd auch bei großen Gasgeschwindigkeiten gute Resultate gibt.

Beispiel: Kupferhaltiger Smithonit (New Mexiko)

P	T	Q	V
280	380	53	12000
300	403	59	10000
300	402	52	12000

1368

002857

Smithonit kann bis zu 400 - 500°C vorgewärmt werden. Wenn das Gas sehr langsam einläuft, können außer CH_3OH auch andere sehr wertvolle organ. sauerstoffhaltige Produkte gewonnen werden.

D.R.P. 612 229 1935.

Es wurde gefunden, daß bei hohen Temp. (350 - 500°C) eine Eisencarbonylbildung nicht eintritt, wohl aber bei mittleren Temperaturen 180 - 200°C. Zur Erhöhung der Betriebssicherheit ist es zweckmäßig, insbesondere bei hohen CO-Partialdrücken, den Temperaturbereich, in dem kein Carbonylbildendes Eisen vorhanden sein darf, z.B. mit 150 - 250°C zu wählen. Also soll zum Anheizen und Abkühlen H_2 , auf keinen Fall aber CO benutzt werden.

Wärmeaustauscher aus Mangankupfer, alle anderen Teile aus Eisen (auch das Reaktionsrohr).

D.R.P. 608 361 1935.

$\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 5$. Neben oder anstelle von Chrom können dem Chrom nahestehende Elemente der 6. Gruppe des periodischen Systems oder Bor oder Vanadium oder Mn oder deren Verbindungen Titan oder diesen nahestehende Elemente der 4. Gruppe, wie Zirkon und Thor oder mehrere Elemente beigegeben werden.

Beispiel: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ entsprechend 21,8 Tl. Kupfer, 10,0 Tl. Thornitrat werden in Wasser gelöst und 50 Tl. Asbest eingetragen. Dann wird zum Sieden erhitzt und mit überschüssigem KOH gefällt, gewaschen, getrocknet und der Asbest brennend. Der Katalysator wird bei etwa 200°C in Wasserstoffstrom reduziert

11369

002858

Leitet man über diesen Kontakt ein trockenes Gemisch von $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 7$ bei 220° und etwa 100 atü ein, so wird CH_3OH in beträchtlichen Mengen erhalten.

D.R.P. 600 677.

$\text{CO} : \text{H}_2 = 10 : 90$. Temp. 220° - etwa 100 atü.
Kontakt: Asbestwolle, auf der ein inniges Gemisch von 50 Tl. MnO_2 , 30 Tl. CuO , 15 Tl. CoO und 5 Tl. AgO aufgetragen ist.

Beispiel: 17,2 g Cd CO_3 im Wasser unter Zufügung von HNO_3 lösen. Dann wird eine Lösung von 59,4 Gew.Tl. $\text{Zn(NO}_3)_2$ und 28,7 Gew.Tl. $\text{Mn(NO}_3)_2$ zugesetzt und in der Siedehitze mit K_2CO_3 -Lösung gefällt. Die abfiltrierte Fällung wird mit H_2O gewaschen und auf 250 Vol.Teile eines Trägers wie Ton, Zinnsstein durch Mischen und Trocknen aufgetragen.

Kontakt bei $250 - 300^\circ$ im H_2 -Strom reduzieren.

D.R.P. 614 975 1935.

Über ein durch Zusammenschmelzen von $\text{ZnO} + \text{Ce-Ni}$ -Chromat erhaltenen Kontakt wird bei $390 - 400^\circ\text{C}$ und 200 atü ein Gemisch von 30 % $\text{CO} + 70$ % H_2 geleitet. Man erhält ein Gemisch höherer Alkohole. Aber es entstehen auch hochmolekulare Verbindungen, die den Kontakt langsam vernichten. Wenn man aber während des Gasdurchganges durch den Kontakt diesen ständig mit einem im Kreislauf befindlichen, unter den Arbeitsbedingungen nicht spaltbaren, möglichst asphaltfreien Öl, z.B. Anthracenöl, bespült, so werden die bei der Reaktion entstehenden hochmolekularen Stoffe im Spülöl gelöst gehalten, so daß sie sich nicht auf dem Kontakt niederschlagen können.

~~11370~~

002859

D.R.P. 565 459 193^a.

Hochdruckrohr mit Manganbronze ausgekleidet (5 % Mn)

Kontakt: 8 Tl. ZnO

125 Tl. $(\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$

14,0 Tl. K_2CO_3

Temp. 450 - 500°C, - 180 atü.

$\text{CO} + \text{H}_2$ (50 - 60 % CO)

Stundengeschwindigkeit 2,4 cbm/kg Kontakt. Das sich sammelnde Öl enthält ca. 160 % wasserunlösliche Verbindungen, die vorzugsweise aus höheren Alkoholen bestehen.

D.R.P. 565 309.

Im druckfesten, mit Cu ausgekleideten Kontaktrohr (450°C heiß) befindet sich aus gleichen molekul. Teilen Cr_2O_3 + MnO bestehende Kontaktmassen. (Bei 200 at und einem Gasgemisch von 20 Tl. CO, 80 Tl. H_2 scheiden sich reichliche Mengen CH_3OH ab.

Bei veränderten Versuchsbedingungen, z.B. Zuführung von Kali zum Kontakt und langsamem Gasstrom oder bei hohem CO-Gehalt, entstehen auch höhere Alkohole wie Propyl, Butyl und Amylalkohol, deren Mengenverhältnisse unter anderem mit der Temperatur veränderlich sind. Abwesenheit von jeglichem Eisen.

D.R.P. 534 551. 1931 franz. Prior.

Verfahren zur Herstellung von CH_3OH bei hohem Druck und hoher Temperatur aus $\text{CO} + \text{H}_2$ dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren die Ameisensäuren Salze des Zinks oder Chroms allein oder in beliebigen Mengenverhältnissen gemischt

~~11371~~
002860

und zugleich Holzkohle oder aktive Kohle als Träger anwendet.

Beispiel: 1,16 kg Ameisensäure, mit 2 Mol. H_2O krist. Zink und 1,16 kg Ameisensäures Chrom werden in 16 l kochendem Wasser aufgelöst. 1,9 kg akt. Kohle wird in geschlossenem Tiegel rotglühend gemacht, dann abgekühlt und in die Lösung gebracht. Die Lösung wird in einem Siliciumtiegel zur Trockne verdampft. Die Kohlekörner haben eine olivgrüne Farbe. Der Katalysator, der ca. 4 kg wiegt, wird in ein Reaktionsrohr gebracht. Dann wird bei 300 - 400°C und einem Druck von 750 at 600 cbm Gas/Std. Gas, das 38,6 % CO , 54,8 % H_2 und andere für die Reaktion belangbare Gase wie Stickstoff enthält, über den Kontakt geleitet. Nach mehreren Stunden erhält man im Mittel 100 l fast reinen 99 % CH_3OH in der Stunde, also 25 l/kg Kat. u. Std. (ca. 28 Gew.% v. CO -Einsatz).

Literatur Ullmann.

Für die Methanolsynthese: Basische Chromate, Wolframate, Vanadate, Manganate usw. des Zinks können verwendet werden.

Kupfer aus komplexen $Cu(NH_3)_2$ Salzen, evtl. unter Zusatz von Fluoriden von Erdalkalien, evtl. Zusatz von MgO .

Katalysator enthaltend Cu , MgO , SiO_2 , 150 - 450°, 200 at (nur Bildung von Kohlenwasserstoffen u. O_2 -haltige Verb.);

Ein Element der ersten Gruppe (Cu , Ag , Au) des period. Systems zusammen mit einer größeren Menge eines Elementes der 8. Gruppe (Fe , Co , Ni), vorzugsweise aus der Eisengruppe, evtl. mit weniger als 5 % eines Metalles, das ein schwer reduzierbares Oxyd bildet. Kein Co oder Fe verwenden, wenn das Gasgemisch

002861
11372

mehr als 25 % CO, bezogen auf H_2 enthält. (Produktion: Kohlenwasserstoffe und O-haltige Verbindungen).

$CO + H_2$ - 100-200 atü - 275-300°C. Als Kontakt besonders hergestelltes, fein verteiltes Cu. Produktion $CH_3OH + HCOH$. Bei 150 atü und 160 - 180°C ausschließlich CH_3OH .

Als Kontakte werden verwendet: Cu + ZnO - Zn - Cr (Zn in Überschuß), dazu g.F. Alkaliverbindungen.

Verwendung zur Methanolsynthese: Sechste mit kat. wirksamen Bestandteilen. Es wird berichtet über stufenweise Reduktion von CO mit H_2 zu $HCOH$, CH_3OH und CH_4 . Für die beiden ersten Stufen werden a.B. schwach reduzierende Kontakte in Verbindung mit oxydierend wirkenden im Überschuß, in der 3. Stufe stark reduzierend wirkende Katalysatoren (auf porösen Trägern) angewandt. Katalysator a.B. für die CH_3OH Herstellung: Gemisch von VB_4VO_3 , $MnCO_3$, CrO_3 , SiO_2 , getränkt mit einer Lösung von $AgNO_3$ (ammoniakalisch), $CO(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$ und Wasserglas. Druck 250 atü, Temp. 200 - 450°C.

Beim Überleiten eines Gasgemisches von 28 % H_2 , 62 % CO, 4 % CO_2 , 2 % CH_4 , 4 % N_2 über eine $ZnO + K_2CO_3$ enthaltende Kontaktmasse erhält man bei 120 atü und 350 - 450°C eine ölige Schicht, die zu 2/3 aus gesättigten und zu 1/3 aus olefinischen K.W.stoffen besteht und außerdem noch org. Verbindungen sowie eine wässrige Flüssigkeit, in der unter anderem Alkohole, Ketone (Aceton, Aldehyde, Säuren) (Methanol, $HCOH$) nachgewiesen sind.

Kontakte: Zn bzw. Cr_2O_3 bzw. a.B. aus Carbonaten.

Produkte: Methanol + O₂-haltige org. Verbindungen.

Kontakte: Mischungen schwer reduzierbarer Oxyde mit überwiegend bas. Anteil z.B. 2 - 10 Teile $\text{SnO} + 1 \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Kontakt: Zusammengeschmolzenes $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_3 , SnO , bei 450° und 350 atü verwendet. Reaktionsprodukt enthält CH_3OH , Isobutylalkohol, höhere Alkohole und cyclische Ketone.

Zur Vermeidung schädlicher Nebenreaktionen und zur Kühlung des Reaktionsraumes wird das flüssige Reaktionsprodukt oder seine Bestandteile in den Raum eingespritzt.

Kontakte: $\text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

SnO (schon bei 330 - 350° wirksam, ^{aber} eher weniger haltbar). Zusatz von H_2O als Aktivator zutun.

Für die Herstellung von Kontakten zur Methanolsynthese werden vorgeschlagen: Füllen und Entwässern von Hydroxyden oder Carbonaten, Zersetzen von Nitraten, Chromaten, Formiaten, Acetaten und Oxalaten. Meist wird bas. Zinkchromat hergestellt, das dann in der Bombe zum Oxydgemisch reduziert wird. Man kann auch SnO und Cr_2O_3 zusammenschmelzen.

Die günstigsten Temperaturen liegen bei 300 - 400° und Drucken von 150 - 250 atü.

G. 1932. I. 839.

Höhere Alkohole aus $\text{CO} + \text{H}_2$.

Man nimmt als Bildungsmechanismus lediglich Kondensation zweier Alkohole unter Wasserabspaltung an. Der Wasserstoff wird entweder einem eine OH-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom (Produktion prim. Alkohole) oder einem einer OH-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom (Produktion sek. Alkohole) entzogen. Die Wasserstoffabgabe erfolgt aus einer CH_3 -Gruppe nur

11374

002863

schwer, nie aber aus einer OH-Gruppe.

G. 1933. I. 1683.

Mischungen aus H_2 und Oxyden des Kohlenstoffs, die von letzterem höchstens 10 Vol.-% enthalten und in denen auf 5 Vol.-% H_2 weniger als ein Volumen der Oxyde des Kohlenstoffs vorhanden ist, werden bei Temperaturen über 300° und wenigstens 100 atü betragenden Drucken über Alkohole bildende Katalysatoren mit einer solchen Geschwindigkeit geführt, daß in den Reaktionsgasen nach der Katalyse der CO-Gehalt 6 % nicht überschreitet und vorzugsweise nicht mehr als 2 - 4 Vol.-% beträgt. Als Katalysatoren sind solche geeignet, die aus einem oder mehreren schwer reduzierbaren Metalloxyden und einer verhältnismäßig geringen Menge eines Alkalimetalloxydes bestehen. Die besten Resultate geben solche Kontakte, die MnO enthalten. Nach dem Verfasser werden neben nur geringen Mengen CH_4 , Ketonen usw. Methylalkohol sowie Gemische höherer Alkohole, namentlich von Butanol bis zum Octanol erzeugt.
B.P. 370 604. 23/10 1930).

204 640 (Schweis).

Anspruch dadurch gekennzeichnet, daß ein neutrales Sinkarbonat verwendet wird, das durch Ausfällen aus einer Sinkalmlösung mittels eines löslichen Carbonates bei niedriger Temperatur in amorpher Form gewonnen wird und unter der Mutterlange bei niedriger Temperatur gealtert worden ist bis der Niederschlag kristalline Struktur angenommen hat.

1375
002864

D.R.P. 415 686.

Anwendung von Zn-Cr-Kontakten, wo das Zn gegenüber dem Cr_2O_3 im Überschuß vorhanden ist, etwa derart, daß auf 1 Mol. Cr_2O_3 2 - 12 oder mehr Mol. Zn enthalten.

Ähnlich verhält es sich mit den Kombinationen:
 $\text{ZnO} - \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO} - \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO} - \text{WO}_3$, $\text{MgO} - \text{MoO}_3$, $\text{CeO}_2 - \text{MnO}$.
Die Herstellung derartiger gemischter Kontaktmassen kann durch inniges Zusammenschmelzen der Bestandteile, durch gemeinsame Fällung aus Lösungen, Zusammenschmelzen geeigneter Salze oder in sonstiger Weise erfolgen.

Beispiel: 30 Tl. CO - 64 Tl. H_2 , 4 Tl. H_2 , 1 Tl. CH_4 , 1 Tl. CO ,
200 atü, 400°C . Kontakt: 90 Tl. ZnO - 10 Tl. CrO_3 .

Reichliche Mengen fast reinen CH_3OH werden abgeschieden.

Mit ähnlichem Erfolg verwendet man folgende Mischungen:

85 Tl. ZnO , getränkt mit 15 Tl. Vanadiumnitrat oder 90 Tl. CO
mit 10 Tl. CrO_3 . Selbst ZnO mit einem Gehalt von 1 % CrO_3
stellt noch einen guten Kontakt dar.