



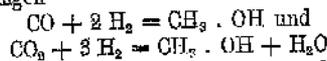
ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.  
PATENTSCHRIFT N<sup>R</sup>. 101331.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.  
Verfahren zur Darstellung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Angemeldet am 25. September 1923; beanspruchte Priorität: Patentanspruch 1 vom 22. Februar 1923,  
Patentanspruch 2 vom 19. März 1923 (Anmeldung im Deutschen Reich).  
Beginn der Patentdauer: 15. Mai 1925.

Man hat bereits Kohlenoxyd und Kohlendioxyd und Gemische beider der Reduktion mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen unter Anwendung erhöhten Druckes und höherer Temperatur und in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren unterworfen. Die dabei erhaltenen Produkte bestanden im wesentlichen aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wenn auch daneben eine wässrige Schicht mit einem Gehalt an Alkoholen, Aldehyden, Ketonen u. dgl. beobachtet wurde. Man hat dabei mit Gasgemischen gearbeitet, welche die Oxyde des Kohlenstoffs als Hauptbestandteil enthielten.

Es wurde nun gefunden, daß man die wertvollen sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere den bisher hauptsächlich durch Destillation von Holz erhältlichen Methylalkohol, durch Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd vorherrschend oder ausschließlich in guter Ausbeute erhalten kann, wenn man Gasgemische verwendet, welche Wasserstoff oder wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe gegenüber den Oxyden des Kohlenstoffs in überwiegender Menge enthalten, d. h. mehr als 1 Vol. Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff auf 1 Vol. Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd, zweckmäßig in etwa derjenigen Menge, die sich nach den Gleichungen



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, z. B. leicht reduzierbaren Metalloxyden oder den entsprechenden Metallen oder zusammen mit Metallen der nicht reduzierbaren Oxyde verwendet werden. Als Kontaktmassen oder Bestandteile solcher für vorliegende Erfindung sind z. B. die Oxyde, Hydroxyde oder Karbonate der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle zu nennen, ferner z. B. Gemische oder Verbindungen von Magnesia, Tonerde usw. mit den Oxyden von Blei, Wismut, Thallium, Zink, Cadmium, Kupfer, Zinn, Antimon, Silicium, Bor, Titan, Metalle der Eisen- gruppe, wie Eisen, Nickel, Kobalt, sollen indessen 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 Kontaktöfen 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, z. B. 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, gegebenenfalls in Form von Kohlenwasserstoffen, enthalten, beispielsweise einen Überschuß von 50% der Theorie oder ein mehrfaches der aus obigen Gleichungen berechneten Menge. Auch kann man die Gase gut reinigen und trocknen.

Die Reaktionstemperaturen bei der Verwendung der genannten Massen liegen vielfach zwischen 450° und 600°. Die bestgeeignete Reaktionstemperatur ändert sich von Fall zu Fall je nach der Wirksam-

krit der gerade verwendeten Kontaktmasse der oben näher bezeichneten Art. Ein Vorversuch ergibt ohne weiteres, bei welcher Temperatur die Masse die beste Ausbeute liefert, und es ergibt sich dabei auch, daß zahlreiche Massen unterhalb 450° selbst bis heran auf 200° mit vorzüglichem Erfolg verwendet werden können. Beispieleweise seien als derartige Kontaktmassen genannt: Zinkoxyd oder Gemische von Kadmiumoxyd und Chromoxyd oder von Zinkoxyd und Manganoxyd oder von Aluminiumoxyd und Kupfer oder Kupferoxyd, beispielsweise in molekularem Mengenverhältnis. Der Druck wird zweckmäßig über 50 Atm. 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 gegebenenfalls verhältnismäßig hohen Temperaturen zu arbeiten. Zweckmäßig arbeitet man im Kreislauf und unter Wärmeregeneration, 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. Gewünschensfalls kann man aber auch ohne Kreislauf arbeiten, z. B. mehrere Apparate hintereinanderschalten oder einen einzigen Apparat verwenden, der aus einem heißen Teil besteht, der den Katalysator enthält, und einem kälteren Teil ohne Katalysator, in dem sich das flüssige Reaktionsprodukt abscheidet.

Die Abscheidung des gebildeten Methylalkohols und anderer flüssiger Verbindungen geschieht am besten ohne Aufhebung des Druckes durch Kühlung, gegebenenfalls unter Verwendung von Kondensationsfördernden Apparaten, z. B. Türmen, die mit Raschigringen gefüllt sind u. dgl., oder durch Waschung mit Wasser oder andern Waschlösungen.

Beispiel 1: Ein Gasgemisch von 75 Teilen Wasserstoff und 25 Teilen Kohlenoxyd wird bei einem Druck von 500-1000 Atm. 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 nahezu völlig aus Methylalkohol, gegebenenfalls neben geringen Mengen anderer Alkohole, besteht und oft etwas Wasser, jedoch keine wesentlichen Beimengungen öligler Art enthält. Je nach der Überleitungsgeschwindigkeit wird ein größerer oder kleinerer Bruchteil des Gasgemisches, beispielsweise  $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$  bei einmaligem Überleiten, für die genannte Reduktion verbraucht. Das Restgas kann unmittelbar oder nach passender Ergänzung wieder verwendet, z. B. durch einen weiteren Kontaktofen geleitet werden. Bei der letzterwähnten Arbeitsweise oder beim Arbeiten im Kreislauf gelingt es leicht, etwa 90% der angewandten Gase in ein Produkt überzuführen, das neben etwa 80% Methylalkohol noch höhere Alkohole, insbesondere Isobutylalkohol, und Wasser enthält. 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, z. B. Methan, verwendet werden. Auch können indifferente Gase, z. B. Stickstoff, zugegen sein.

Beispiel 2: Ein Gemisch von 22% Kohlenoxyd, 3% Kohlendioxyd, 71% Wasserstoff und 4% Stickstoff läßt man unter einem Druck von 180 Atm. bei 520° über Magnesiumchromat oder eine gekörnte Mischung von Bixoxyd mit Aluminiumoxyd, die noch mit etwas Ätzkali versetzt sein kann, strömen. Bei wiederholtem Überleiten des Gasgemisches über die Kontaktmasse unter Ersatz der verbrauchten Bestandteile erhält man eine praktisch vollständige Umsetzung der angewandten Gase unter Bildung eines Produktes, das mehr als 80% Methylalkohol enthält.

Beispiel 3: Ein reines, trockenes Gasgemisch mit 20% Kohlenoxyd, 3% Kohlendioxyd, 10% Methan und Aethan, 70% Wasserstoff und 9% Stickstoff wird bei 800 Atm. Druck und 350°-400° über eine Kontaktmasse aus Magnesia oder Zinkoxyd und Kalium- oder Rubidiumhydroxyd oder -karbonat geleitet. Das durch Abkühlung abgeschiedene, flüssige Reaktionsprodukt besteht zu über 90% aus Methylalkohol.

Beispiel 4: Kupferoxyd wird mit Aluminiumpulver innigst gemischt und die Masse an der Luft oder in indifferenter 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 bei 330°-360° und 200 Atm. im Kreislauf unter Ersatz der verbrauchten Bestandteile des Gasgemisches bei praktisch vollständiger Umsetzung der angewandten Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa 96-98%igen Methylalkohol liefert.

Man kann auch Gemische von Kalium-, Cäsium- oder Rubidiumverbindungen mit z. B. 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 Tonerdgehalt usw. als Katalysatoren verwenden.

Ein gut wirksamer Katalysator erhält man auch, indem man 300 Teile Kaliumbichromat schmilzt und 100 Teile Zinkoxyd unter Röhren einträgt, wobei das Mengenverhältnis weitgehend variiert werden kann. 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.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Methanol und andern sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder Gemischen beider mit Wasserstoff oder 5 wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen unter Einwirkung von Katalysatoren bei erhöhtem Druck und bei höherer Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion bei Gegenwart von überwiegenden Mengen von Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen bei höherem, 50 Atm. übersteigendem Druck und Temperaturen von mindestens 450° und bei Gegenwart von Kontaktmassen vornimmt, die bei den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbare Sauerstoffverbindungen von 10 Metallen enthalten.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle der Verwendung von Kontaktmassen der im Anspruch 1 gekennzeichneten Art, die bei Temperaturen unter 450° stark wirksam sind, bei Temperaturen zwischen 450° und 200°, je nach Wirksamkeit der gerade verwendeten Masse, arbeitet.