



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT N^R 105591.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT IN FRANKFURT A. M.

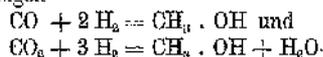
Verfahren zur Darstellung von Methanol.

Angemeldet am 26. September 1923; beanspruchte Priorität: Patentanspruch 1 vom 3. März 1923, Patentansprüche 2 und 3 vom 16. März 1923, Patentanspruch 4 vom 3. April 1923, Patentansprüche 5 bis 7 vom 21. April 1923 (Anmeldungen im Deutschen Reiche).

Beginn der Patentdauer: 15. September 1926.

Die synthetische Darstellung von Methanol durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd ist bisher in wirtschaftlicher Weise nicht gelungen, obwohl verschiedene dahingehende Vorschläge vorliegen. Man hat zwar bereits Kohlenoxyd und Kohlendioxyd der katalytischen Reduktion unter Druck unterworfen, doch hat man bisher dabei nur Produkte erhalten, die zur Hauptsache aus flüssigen Kohlenwasserstoffen bestanden und nur eine untergeordnete wässrige Schicht enthielten, in der sich Alkohol, Aldehyd und andere Verbindungen nachweisen ließen. Bei diesen Arbeiten verwendete man entweder Kontaktmassen aus Eisenkarbid u. dgl. oder Massen, welche Zink und Kali enthielten; auch arbeitete man mit Gasgemischen, die einen großen Überschuß an Kohlenoxyd enthielten. In dem gleichzeitig angemeldeten Patente Nr. 101331 ist bereits gezeigt, daß man im Gegensatz zu dem erwähnten Verfahren Methylalkohol und andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen als Hauptprodukt oder alleiniges Produkt erhält, wenn man Kontaktmassen verwendet, die nicht reduzierbare Sauerstoffverbindungen von Metallen enthalten, und gleichzeitig Gasgemische, welche überwiegend aus Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Es wurde nun gefunden, daß man Methanol bei der katalytischen Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffes mit sehr guter Ausbeute sowie großer Reaktionsgeschwindigkeit erhält, so daß eine praktische Verwertung des Verfahrens dadurch möglich gemacht ist, wenn man Kontaktmassen benutzt, welche außer einem oder mehreren katalytisch wirkenden Elementen, beispielsweise Silber oder andere Edelmetalle oder Kupfer, oder ferner Blei, Cadmium und Zink, ferner Titan, Vanadin, Chrom oder Mangan oder diesen nahestehende Elemente der 4., 5., 6., oder 7. Gruppe des periodischen Systems oder Bor oder Verbindungen dieser Elemente oder mehrere dieser Elemente oder deren Verbindungen gleichzeitig enthalten. Als zusätzliche Elemente der genannten Art seien beispielsweise weiter erwähnt Cer, Thor, Uran, Molybdän oder Wolfram, doch können auch ihnen nahestehende, andere Elemente der genannten Gruppen verwendet werden. Zweckmäßig verwendet man Gasgemische von Kohlenoxyd oder Kohlenäure oder beiden mit Wasserstoff von solcher Zusammensetzung, daß darin der Wasserstoff überwiegt, zweckmäßig von der durch die Gleichungen



geforderten Zusammensetzung oder mit noch höherem Wasserstoffgehalt. Dieser Überschuß ist im Falle der Verwendung von Kontaktmassen aus Gemischen von Kobalt, Osmium, Palladium oder Zink mit den Oxyden von Chrom, Mangan, Molybdän, Titan oder Cer erforderlich. Man kann sehr erhebliche Überschüsse an Wasserstoff verwenden, beispielsweise die anderthalbfache der berechneten Menge oder ein mehrfaches der letzteren. Das Gasgemisch kann außerdem auch Stickstoff, Kohlenwasserstoffe und andere Gase enthalten. Die Gase sind von der Reaktion gut zu reinigen und können auch getrocknet werden.

Unter den genannten Bedingungen erhält man schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, im allgemeinen zwischen etwa 200 und 400° Methanol von hohem Reinheitsgrade.

Die Herstellung der Kontaktmassen kann in der verschiedensten Weise erfolgen, und es kann auch das Mengenverhältnis der Bestandteile in weiten Grenzen geändert werden. Man kann hierbei z. B. die

genannten Zusatzelemente in Form ihrer höheren Oxydationsstufen von saurem Charakter mit dem katalytisch wirkenden Element zu einem Salz vereinigen und diese Salze, z. B. Vanadate, Chromate, Manganate, Borate u. dgl., einer Reduktion unterwerfen. Es können auch Mischungen derartiger, von dem Zusatzlement abgeleiteter Säuren mit den katalytisch wirkenden Elementen verwendet werden, auch kann man die Kontaktmassen in jeder andern geeigneten Weise darstellen. Auch Träger für den Katalysator können verwendet werden, wofür die verschiedensten Materialien, wie z. B. Asbest, Bimsstein, Kieselsäure, Ton und andere, am besten möglichst eisenfreie Stoffe Verwendung finden können.

Für die Erzeugung von möglichst reinem Methanol hat es sich als besonders wertvoll erwiesen, Kontaktmassen der genannten Art zu verwenden, welche einen möglichst geringen Gehalt an Alkaliverbindungen besitzen, so daß also die Kontaktmassen, wenn sie von ihrer Darstellung her Alkaliverbindungen, namentlich solche von alkalischer Reaktion, enthalten, vor ihrer Verwendung für das vorliegende Verfahren möglichst gründlich davon zu befreien sind oder die Verwendung von Alkaliverbindungen schon bei der Darstellung der Kontaktmassen auszuschließen ist. Soweit die Kontaktmassen auf Trägern verwendet werden sollen, benutzt man zweckmäßig solche Materialien, welche keine nennenswerte Menge Alkali abgeben. Die Bildung öliger Produkte wird hierdurch ganz verhindert oder sehr zurückgedrängt.

Die für die Reaktion benutzten Temperaturen können bis über 500° gesteigert werden, liegen aber im allgemeinen nicht über 300° und können sogar noch niedriger sein.

Der Druck unterliegt nach oben hin keiner Beschränkung; nach unten hin ist es im allgemeinen nicht zweckmäßig, unter etwa 50 Atm. zu arbeiten. Manche weniger wirksamen Kontaktmassen erfordern sehr hohe Drucke von mehreren hundert bis viele hundert Atmosphären und hohe Temperaturen, um reichliche Ausbeuten zu geben.

Eisen oder Nickel sollen in den Kontaktmassen überhaupt nicht oder nur in relativ kleinen Mengen und nur zusammen mit andern katalytisch wirkenden Metallen zugegen sein, da sie zur Bildung von Methan und andern Kohlenwasserstoffen Anlaß geben.

Was die Ausbeuten betrifft, ist zu beachten, daß diese im besonderen Falle jeweils in hohem Maße von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig sind und sich daher praktisch danach richten, ob man auf eine möglichst vollständige Umsetzung des Gasgemisches Wert legt und entsprechend langsam überleitet oder ob man es vorzieht, bei rascherem Überleiten und entsprechend höherer Umsetzungsgeschwindigkeit nur eine teilweise Umsetzung zu erzielen. Im allgemeinen wird mit den gemäß dem vorliegenden Verfahren verwendeten Kontaktmassen eine Umsetzung der Hälfte des übergeleiteten Gasgemisches mit Leichtigkeit erreicht. Das Reaktionsprodukt besteht in allen Fällen aus reinem oder nahezu reinem Methanol, gegebenenfalls mit einer Beimischung anderer Alkohole, auch Ketone u. dgl.

Beispiel 1. In eine Lösung von 86 Teilen Kupfernitrat und 8—10 Teilen Chromazetat werden 50 Teile Asbestwolle eingetragen, dann wird zum Sieden erhitzt, mit Soda gefällt, filtriert, gewaschen, getrocknet, die Asbestwolle zerzaust und bei 190—200° mit Wasserstoff reduziert. Leitet man über diesen Kontakt ein trockenes Gemisch von 1 Volumteil Kohlenoxyd und 20 Volumteilen Wasserstoff bei einer Temperatur von 220—250° und einem Druck von etwa 100 Atm., so wird Methanol in vorzüglicher Ausbeute gebildet; daneben entstehen unter Umständen geringe Mengen wasserunlöslicher Öle sowie etwas Methan.

Man kann auch Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff verwenden, die auch Kohlenoxyd, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe und andere Gase enthalten können.

Beispiel 2. In eine verdünnte Lösung von 56 Teilen Kaliumchromat werden 50 Teile Asbestfaser niedergeschlagen wird. Nun wird gewaschen, getrocknet, der Asbest zerzaust und bei zirka 200° im Wasserstoffstrom reduziert. Dieser Kontakt liefert mit einem Gemisch von 90% Wasserstoff und 10% Kohlenoxyd schon bei 220° sehr gute Ausbeuten an Methanol. Günstige Ausbeuten liefern auch Silberchromat, Silberkupferchromat, ferner die Molybdate oder Wolframate von Silber oder Kupfer oder andern katalytisch wirkenden Metallen, z. B. Zinkmolybdat oder andere Salze oder Mischungen, einschließlich solcher, die mehrere katalytisch wirkende oder mehrere als Zusätze dienende Elemente enthalten.

Beispiel 3. 25 Teile neutrales Kupferazetat und 21,8 Teile Silbernitrat werden in Wasser gelöst, worauf man 50 Teile Asbestwolle einträgt, zum Sieden erhitzt, 25 Teile Chromsäure zuzügt, unter öfterem Mischen eindampft, trocknet, den Asbest zerzaust und bei etwa 400° im Wasserstoffstrom bei etwa 25 Atm. Druck reduziert.

Leitet man über diesen Kontakt bei etwa 220° unter einem Druck von etwa 120 Atm. ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von ungefähr 1 : 6, so wird Methanol in guter Ausbeute erhalten.

Ähnlich wirkt ein Kontakt, der durch Umsetzung von Kaliumchromat mit Kupferazetat und Bleinitrat in Gegenwart von Asbestwolle erhalten wird.

Beispiel 4. 84 Teile Kupfernitrat und 10 Teile Uranylнитrat werden in Wasser gelöst, worauf 50 Teile Asbestwolle eingetragen werden. Dann wird zum Sieden erhitzt, mit Kalilauge gefällt, filtriert,

gut gewaschen, getrocknet, die Asbestwolle zerzaust und bei 200° mit Wasserstoff reduziert. Der Kontakt liefert bei 70 Atm. und 220° mit einem Gemisch von 80—90% Wasserstoff und 20—10% Kohlenoxyd in sehr guter Ausbeute und mit großer Reaktionsgeschwindigkeit praktisch ganz reines Methanol.

Beispiel 5. Über einen Kontakt, der 68,6 Teile Kupfer, 11,4 Teile Uran und 3,9 Teile Mangan als Oxyde oder Karbonate auf einem Träger niedergeschlagen enthält, wird bei 250—260° und 100 Atm. ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff (etwa 1 : 10) geleitet. Beim Abkühlen der Reaktionsgase unter Druck scheidet sich Methanol in vorzüglicher Ausbeute ab. Der Gehalt an Uran und Mangan oder an einem dieser beiden Elemente in diesem Kontakt kann erheblich gesteigert werden.

Beispiel 6. Ein Gemisch von 10 Teilen Kohlenoxyd und 80 Teilen Wasserstoff wird bei etwa 10 220° und 100 Atm. über einen Kontakt geleitet, der aus Asbest besteht, auf dem ein inniges Gemisch von 50 Teilen Mangandioxyd, 30 Teilen Kupferoxyd, 15 Teilen Kobaltoxyd und 5 Teilen Silberoxyd aufgetragen ist. Vor Gebrauch wird diese Masse bei etwa 200° im Wasserstoffstrom reduziert. Das beim Überleiten des Kohlenoxydwasserstoffgemisches austretende Reaktionsgas scheidet beim Abkühlen eine Flüssigkeit ab, die zur Hauptsache aus Methanol besteht.

15 Günstige Resultate werden auch bei Verwendung der Sauerstoffsalze von Elementen der 5. und 7. Gruppe mit den katalytisch wirkenden Elementen erhalten. So sind z. B. günstig die Reduktionsprodukte von vanadinsaurem Kupfer oder Silber, mangansaurem Kupfer oder Silber u. dgl.

Beispiel 7. Kupfernitrat, entsprechend 21,8 Teilen Kupfer und 10 Teile Thoriumnitrat werden in Wasser gelöst, 50 Teile Asbest eingetragen, zum Sieden erhitzt, mit überschüssiger Kalilauge gefällt, 20 abgemischt, neutral gewaschen, getrocknet, der Asbest zerzaust und bei zirka 200° im Wasserstoffstrom reduziert.

Leitet man über diesen Kontakt ein trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, etwa im Verhältnis von 1 : 7, bei einer Temperatur von 220° und einem Druck von zirka 100 Atm., so wird Methanol in guter Ausbeute erhalten.

25 Beispiel 8. Kupfernitrat, entsprechend 21,8 Teilen Kupfer, 10 Teile Uranylinitrat und 5 Teile Thoriumnitrat werden in Wasser gelöst, 50 Teile Asbestwolle zugefügt, zum Sieden erhitzt, mit überschüssiger Kalilauge gefällt, abgemischt, neutral gewaschen, getrocknet, die Asbestwolle zerzaust und bei zirka 200° im Wasserstoffstrom reduziert.

Leitet man über diesen Kontakt ein trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, etwa 30 im Verhältnis von 1 : 5, bei einer Temperatur von 220°, so erhält man schon bei einem Druck von 35 Atm. unter wertgehender Umsetzung eine Flüssigkeit, die in der Hauptsache aus Methanol besteht. Andere organische Verbindungen, vor allem ölige Substanzen, werden so gut wie nicht oder nur in ganz geringer Menge erhalten.

Leitet man statt des Kohlenoxydwasserstoffgemisches über den Kontakt ein trockenes Gemisch 35 aus Kohlensäure und Wasserstoff, z. B. im Verhältnis von 1 : 5, bei einer Temperatur von 220° und einem Druck von zirka 100 Atm., so scheidet das aus dem Kontaktraum austretende Gasgemisch beim Abkühlen eine Flüssigkeit ab, die neben Wasser in der Hauptsache aus Methanol besteht.

Beispiel 9. Über einen Kontakt, welcher in analoger Weise, wie im Beispiel 8 angegeben ist, aus 21,8 Teilen Kupfer als Nitrat, 10 Teilen Uranylinitrat, 5 Teilen Zeronitrat und 50 Teilen Asbestwolle 40 hergestellt ist, leitet man bei einem Druck von 150 Atm. und einer Temperatur von 220° ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis von 1 : 10. Das Reaktionsgas scheidet beim Abkühlen eine Flüssigkeit ab, die in der Hauptsache aus Methanol besteht. Die Umsetzung tritt auch in ausreichender Weise bei wesentlich tieferen Drucken ein.

Die Drucke und das Mischungsverhältnis von Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd und Wasserstoff 45 können in weiten Grenzen variiert werden, doch wird zweckmäßig immer ein Überschuß an Wasserstoff genommen. Mit Zunahme des Druckes wächst Umsatz und Ausbeute.

Unter den im folgenden erwähnten andern Aktivatoren sollen vor allem Verbindungen der Elemente der 1.—3. Gruppe des periodischen Systems verstanden werden, beispielsweise Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Erdalkaliverbindungen, ferner auch gefällte Kieselsäure u. dgl.

PATENT-ANSPRÜCHE:

50 1. Verfahren zur Darstellung von Methanol oder im wesentlichen aus Methanol bestehenden Produkten durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd unter Druck und bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren verwendet, die außer einem oder mehreren katalytisch wirkenden Elementen, beispielsweise Silber oder andern Edelmetallen oder Kupfer, Cadmium, Zink, Blei und andern, noch Chrom oder diesem nahestehende Elemente der 6. Gruppe des periodischen 55 Systems oder Bor oder mehrere solcher Elemente oder deren Verbindungen gleichzeitig, gegebenenfalls bei Gegenwart von nicht zur 6. Gruppe gehörigen Aktivatoren, insbesondere von Verbindungen der Elemente der 1. bis 3. Gruppe, enthalten, und daß man zweckmäßig Gasgemische benutzt, welche Wasserstoff gegenüber Kohlenoxyd in überwiegender Volummenge enthalten, wobei letztere Bedingung stets erfüllt sein soll im Falle der Verwendung von Kontaktmassen aus Gemischen von Kobalt, Osmium, 60 Palladium oder Zink mit den Oxyden von Chrom oder Molybdän.

2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man hier solche Katalysatoren verwendet, die außer einem oder mehreren katalytisch wirkenden Elementen statt oder neben den dort verwendeten zusätzlichen Elementen Vanadin oder Mangan oder diesem nahestehende Elemente der 5. und 7. Gruppe des periodischen Systems oder mehrere solcher Elemente oder deren Verbindungen gleichzeitig, gegebenenfalls bei Gegenwart von nicht den genannten Gruppen angehörenden Aktivatoren, insbesondere von Verbindungen der Elemente der 1.—3. Gruppe, enthalten, wobei ein Überschuß von Wasserstoff gegenüber Kohlenoxyd stets zu benutzen ist im Falle der Verwendung von Kontaktmassen aus Gemischen von Kobalt, Osmium, Palladium oder Zink mit Oxyden des Mangans.
3. Abänderung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Verwendung von Kupfer, Silber oder Gold mit den in Patentansprüchen 1 und 2 genannten zusätzlichen Elementen statt des Kohlenoxyds Kohlendioxyd der katalytischen Reduktion unterwirft.
4. Ausführungsform des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Kontaktmassen verwendet, die praktisch frei von Alkaliverbindungen sind.
5. Abänderung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man hier solche Katalysatoren verwendet, die an Stelle oder neben den dort verwendeten Elementen der 5., 6. und 7. Gruppe des periodischen Systems oder des Bors oder deren Verbindungen Titan oder diesem nahestehende Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems oder mehrere solcher Elemente oder deren Verbindungen gleichzeitig, gegebenenfalls bei Gegenwart von nicht zur 4. Gruppe gehörigen Elementen als weitere Aktivatoren, insbesondere von Verbindungen der Elemente der 1.—3. Gruppe, enthalten, wobei ein Überschuß von Wasserstoff gegenüber Kohlenoxyd stets zu verwenden ist im Falle der Benutzung von Kontaktmassen aus Gemischen von Kobalt, Osmium, Palladium oder Zink mit Oxyden des Titans oder Zers.
6. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Verwendung von Kupfer, Silber oder Gold mit Zusätzen von Titan oder ihm nahestehenden Elementen der 4. Gruppe des periodischen Systems oder deren Verbindungen als Katalysator statt des Kohlenoxyds Kohlenoxyd der katalytischen Reduktion unterwirft.
7. Abänderung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei Kontaktmassen verwendet, die statt oder neben Kupfer, Silber oder Gold andere katalytisch wirkende Elemente, z. B. Blei, Osmium, Zink und andere, oder deren Verbindungen oder Gemische solcher enthalten.