



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT N^o 116054.

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

Verfahren zur Darstellung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Angemeldet am 26. September 1928; Priorität der Anmeldung im Deutschen Reiche vom 5. April 1928 beansprucht.

Beginn der Patentdauer: 15. August 1929.

In den Patentschriften Nr. 101331 und Nr. 105691 sind Verfahren beschrieben, nach welchen man durch Reduktion von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd oder Gemischen beider mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen bei erhöhtem Druck und bei höherer Temperatur und unter Verwendung geeigneter Kontaktmassen, beispielsweise solcher, welche nicht zu Metall reduzierbare Sauerstoffverbindungen von Metallen oder ein oder mehrere katalytisch wirkende Elemente und neben letzteren ein oder mehrere Elemente der vierten bis siebenten Gruppe des periodischen Systems enthalten, Methanol und andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen gewinnen kann.

Bei der praktischen Ausübung des Verfahrens treten häufig Schwierigkeiten auf, u. zw. dadurch, daß die Kontaktmassen bald an Wirksamkeit einbüßen oder unerwünschte Nebenreaktionen, z. B. die Bildung von Kohlenwasserstoffen, in den Vordergrund treten. Wie Untersuchungen gezeigt haben, liegt die Ursache hierfür darin, daß die benutzten Gase auch nach der üblichen weitgehenden Reinigung für den vorliegenden Zweck nicht genügend rein sind und daß außer einer Entfernung von organischen Schwefelverbindungen auch eine Entfernung flüchtiger Eisenverbindungen, insbesondere von Eisen-carbonoxyldämpfen, notwendig ist. Erst wenn die Reinigung der Gase soweit geführt ist, daß auch mit den schärfsten analytischen Hilfsmitteln in dem zu verwendenden Gas praktisch keine Eisenverbindungen mehr nachgewiesen werden können, arbeiten die Kontaktmassen sicher und dauernd befriedigend unter Bildung von Methylalkohol und ähnlichen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Das Verfahren ermöglicht die Verwendung der verschiedensten industriellen Gase, welche zweckmäßig eine solche Zusammensetzung aufweisen sollen, daß der Gehalt an Wasserstoff den Gehalt an Kohlenoxyd überwiegt. Man kann z. B. Wassergas mit 40% Kohlenoxyd, 55% Wasserstoff, 4% Stickstoff und 1% Kohlenwasserstoffen verwenden oder Kohlendestillationsgase, wie Leuchtgas, Kokereigas, Tieftemperaturverkokungsgas oder Gemische. Je nach Bedarf werden vor oder nach der Reinigung etwa fehlende Mengen von Bestandteilen, z. B. Wasserstoff bzw. Kohlenoxyd, zugefügt oder überschüssig vorhandene Mengen daraus entfernt, bis die gewünschte Zusammensetzung erreicht ist, z. B. auf 1 Volumen Kohlenoxyd 3 oder 4 Volumteile Wasserstoff.

Leitet man das zu reinigende Gas vorerst in der in der Patentschrift Nr. 72430 beschriebenen Weise mit Wasserdampf gemischt über eine zur teilweisen Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff geeignete Kontaktmasse, so werden die organischen Schwefelverbindungen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt, der sich dann leicht entfernen läßt.

Zur völligen Befreiung des Gases von Eisencarbonyl, das bei der üblichen Entfernung von Kontaktgiften nicht ohne weiteres beseitigt wird, sind besonders wirksame Reinigungsmethoden erforderlich. Man kann das Gas zu diesem Zweck durch eine Schicht einer aktiven, für Eisencarbonyl besonders aufnahmefähigen Kohle leiten, die beispielsweise nach dem in der Patentschrift Nr. 68189 beschriebenen Verfahren hergestellt sein kann, oder man leitet es in der Hitze über eine kupferhaltige Masse oder einen Vorkontakt, nach Art des für die darauffolgende Reduktion des Kohlenoxyds zu Methanol u. dgl. dienenden Kontakts, beispielsweise Zinkoxyd oder einem Gemisch von Zinkoxyd und Chromoxyd oder von Kupfer und Chromoxyd u. a. m. und entfernt den gegebenenfalls entstandenen Eisennebel durch Filter.

Die Reinigung des Gasgemisches kann bei gewöhnlichem Druck oder nach erfolgter Kompression vorgenommen werden. Wenn man in der geschilderten Weise die flüchtigen Eisenverbindungen sorgfältig entfernt, bleibt die verwendete Kontaktmasse Wochen und Monate lang haltbar, ohne einen Rückgang in der Wirkung zu zeigen. Im übrigen hat die Entfernung der Eisenverbindungen auf das Ergebnis der katalytischen Reaktion keinen Einfluß und richtet sich die Art und Menge der erhaltenen Produkte nach den besonderen Verhältnissen (Temperatur, Art der Kontaktmasse, Strömungsgeschwindigkeit der Gase usw.) Je nach den Bedingungen entstehen entweder ausschließlich Methanol oder Gemische davon mit höheren Alkoholen, Estern und anderen Sauerstoffverbindungen, deren Menge von der Wirksamkeit der gerade verwendeten Kontaktmasse abhängt.

10 Die verwendeten Kontaktmassen werden zweckmäßig frei von Schwefel und anderen schädlichen Bestandteilen gehalten, wenn sich auch gezeigt hat, daß namentlich bei einem Gehalt der Kontaktmassen an starken Basen oder solche bildenden Elementen geringe Mengen von Schwefel, Chlor, Phosphor, Arsen u. dgl. meist nicht oder nur wenig schädlich wirken. Um eine erneute Verunreinigung der gereinigten Gase durch flüchtige Eisenverbindungen zu vermeiden, werden zweckmäßig der Reaktionsraum sowie
15 metallische Teile in ihm mit Material überzogen oder daraus hergestellt, das gegen Kohlenoxyd widerstandsfähig ist.

Beispiel: Wassergas von der Zusammensetzung 37% Kohlenoxyd, 6% Kohlensäure, 52% Wasserstoff, 2,5% Stickstoff und 2,5% Methan, das etwa 5 g Schwefel pro Kubikmeter, zum Teil als Schwefelwasserstoff, zum Teil als organisch gebundenen Schwefel, enthält, wird zusammen mit Wasserdampf
20 bei 500° über eine Kontaktmasse, z. B. Eisenoxyd-Manganoxyd, geleitet. Das Gasgemisch besteht danach aus 25% Kohlenoxyd, 16% Kohlensäure, 57% Wasserstoff, 2,5% Stickstoff, 2,5% Methan und enthält nur noch Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff. Es wird nun auf 200 Atm. komprimiert und mit Wasser von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreit. Das Gasgemisch hat dann eine Zusammen-
25 setzung von 30% Kohlenoxyd, 67% Wasserstoff, 1,5% Stickstoff und 1,5% Methan und besitzt einen Schwefelgehalt von nur 0,02 g pro Kubikmeter in Form von Schwefelwasserstoff. Wenn die Leitungsrohre, insbesondere die Hochdruckleitungen, wie üblich, aus Eisen bestehen, so hat das Gas, insbesondere wenn es feucht ist, jetzt noch einen Eisengehalt von 0,3 g Fe pro Kubikmeter in Form von Eisencarbonyl. Zur Entfernung dieser Verunreinigung leitet man das Gasgemisch unter Druck über aktive Kohle, die praktisch alles Eisencarbonyl absorbiert. Das so gereinigte, unter Druck stehende Gas gibt beim
30 Überleiten über einen Katalysator (siehe Patentschriften Nr. 101381 und Nr. 105591) bei erhöhter Temperatur in vorzüglicher Ausbeute fast reines Methanol. Es muß natürlich dafür Sorge getragen werden, daß das Gas nach der Reinigung nicht durch neugebildetes Eisencarbonyl verunreinigt wird, was z. B. in den kälteren Teilen der Vorrichtung durch Trockenhalten der Gase erreicht werden kann.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen
35 durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen oder Gemischen beider bei erhöhtem Druck und bei höherer Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Umsetzung dienenden Gasgemische nicht nur von den üblichen Kontaktgiften, wie Schwefelverbindungen, insbesondere organischer Natur, sondern auch von flüchtigen Eisenverbindungen vollständig befreit werden.