Klasse 12 e. **Ausgegeben am 10. März 1930.**

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT Nr. 116601.

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

Verfahren zur Darstellung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Angemeldet am 26. September 1923; Priorität der Anmeldung im Deutschen Reiche vom 28. Juli 1923 beansprucht.

Beginn der Patentdauer: 16. Oktober 1929.

In den Patentschriften Nr. 101331 und Nr. 105591 sind Verfahren beschrieben, nach welchen man durch Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder Gemischen beider mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck und bei Verwendung von Kontaktmassen, beispielsweise solcher, welche nicht zu Metall reduzierbare Sauerstoffverbindungen von Metallen enthalten, Methanol und andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen gewinnen kann.

Es wurde nun gefunden, daß man für die Reduktion von Kohlenoxyden zu Methanol oder anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen besonders vorteilhaft solche Kontaktmassen verwenden kann, die mehrere unter den Reaktionsbedingungen nicht zu Metall reduzierbare Sauerstoffverbindungen von Metallen aus verschiedenen Gruppen des periodischen Systems in solchem Verhältnis enthalten, daß in dem Gemische von nicht reduzierbaren Oxyden das stärker basische Oxyd überwiegt. Diese Katalysatoren zeichnen sich durch ihre geringe Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen und Katalysatorgifte aus.

Für derartige gemischte Katalysatoren kommen insbesondere nicht reduzierbare Oxyde von Metallen der 2. bis 7. Gruppe des periodischen Systems in Betracht.

Als Beispiel sei das Gemisch Chromoxyd-Zinkoxyd mit überwiegendem Gehalt an Zinkoxyd, u. zw. auf 1 Molekül Chromoxyd 2 bis 12 oder mehr Moleküle Zinkoxyd, genannt. Ähnlich verhalten sich die Gemische des Zinkoxyds mit Uranoxyd, Vanadinoxyd, Wolframoxyd, ferner die Gemische Magnesiumoxyd-Molybdänoxyd, Ceroxyd-Manganoxyd, Cadmiumoxyd-Chromsäure, z. B. 7 Teile Cadmiumoxyd auf 1 Teil Chromsäure, Zinkoxyd-Manganoxyd-Chromsäure, z. B. im Verhältnis 6 : 2 : 1 usw. Außerdem können diesen Gemischen noch weitere Bestandteile, z. B. Metalle, hinzugefügt werden.

Die Darstellung derartiger gemischter Kontaktmassen kann durch inniges Zusammenmischen der Bestandteile, durch gemeinsame Fällung aus Lösungen, Zusammenschmelzen geeigneter Salze oder in sonstiger Weise erfolgen, ferner können auch Träger verwendet werden.

Zweckmäßig wird dafür gesorgt, daß Eisen und Nickel in den Kontaktmassen nicht enthalten sind oder höchstens in relativ geringen Mengen, daß auch die Gase keine flüchtigen Eisen- oder Nickelverbindungen mit sich führen und auch die Apparate nicht zu einer Verunreinigung der Kontakte durch Eisen Anlaß geben, beispielsweise indem man sie aus anderen Metallen herstellt oder damit überzieht.

Die Verwendung der Kontaktmassen kann bei Temperaturen zwischen etwa 200—600° erfolgen; die Drucke liegen zweckmäßig oberhalb 50 Atm. Die gebildeten Produkte, die je nach Umständen aus praktisch reinem Methylalkohol oder aus Gemischen von Methylalkohol mit mehr oder weniger großen Mengen von öligen wasserunlöslichen sauerstoffhaltigen Produkten bestehen, werden aus dem gas- bzw. dampfförmigen Reaktionsprodukt am besten durch Kühlung ohne Aufhebung des Druckes abgeschieden und die restlichen Gase sodann nach Ergänzung der verbrauchten Gase erneut der katalytischen Behandlung unterworfen. Das Gemisch von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd mit Wasserstoff, das letzteren zweckmäßig dem Volumen nach in überwiegender Menge enthält, kann daneben auch Kohlenwasserstoffe, Stickstoff u. dgl. enthalten.

Beispiel: Ein durch Behandlung mit stark wirksamer Absorptionskohle oder Erhitzen mit Kupferspänen oder in sonstiger Weise auf das sorgfältigste von Eisencarbonyl befreites Gasgemisch

von 30 Teilen Kohlenoxyd, 64 Teilen Wasserstoff, 4 Teilen Stickstoff, 1 Teil Methan, 1 Teil Kohlensäure wird unter einem Druck von 200 Atm. bei 400° über eine Kontaktmasse geleitet, die durch Mischen von 90 Teilen Zinkoxyd und 10 Teilen Chromsäure in feuchtem Zustande hergestellt und vor dem Gebrauch durch Überleiten des genannten Gasgemisches unter den erwähnten Bedingungen in dem Kontaktofen selbst reduziert wurde. Die austretenden Reaktionsgase scheiden beim Abkühlen unter Druck fast reines Methanol in einer Ausbeute von einem Zehntel und mehr der übergeleiteten Gasmenge ab. Mit ähnlichem Erfolge verwendet man statt der obigen Kontaktmasse folgende Mischungen: 85 Teile Zinkoxyd, getränkt mit 15 Teilen Vanadiumnitrat, oder 90 Teile Cadmiumoxyd mit 10 Teilen Chromsäure. Selbst ein Zinkoxyd mit einem Gehalt von 1% Chromsäure stellt noch einen hervorragenden Katalysator dar.

Ähnlich verhalten sich Gemische von Zinkoxyd-Aluminiumoxyd-Chromsäure, Zinkoxyd-Magnesiumoxyd-Chromsäure oder Zinkoxyd-Calciumoxyd-Chromsäure, in denen die beiden erstgenannten Oxyde im Verhältnis zur Chromsäure im Überschuß vorhanden sind.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder Gemischen beider mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck und unter Verwendung von Kontaktmassen, die Gemische von unter den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbaren Oxyden von Metallen aus verschiedenen Gruppen, insbesondere der 2. bis 7. Gruppe, des periodischen Systems enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren verwendet, die die genannten Oxyde in solchem Verhältnis enthalten, daß darin das basischere Oxyd überwiegt.

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei in Wien. 627 30