

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
3. MÄRZ 1928

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1253

№ 456979

KLASSE 12^o GRUPPE 26

B IIII16 IV/12^{o2}

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 16. Februar 1928.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Herstellung organischer Verbindungen.

Zusatz zum Patent 442 125.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 16. September 1923 ab.

Das Hauptpatent hat angefangen am 10. Juni 1923.

Im Hauptpatent 442 125 und im Zusatzpatent 442 840 sind Verfahren beschrieben worden, nach welchen durch Einwirkung höherer Temperaturen auf Gemische von 5 Methylalkohol mit Kohlenoxyd oder mit anderen Gasen oder auf Methylalkohol allein, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren und unter Druck, höher molekulare organische Verbindungen entstehen.

10 Es wurde nun gefunden, daß man ebenfalls organische Verbindungen von höherem Molekulargewicht, die gegebenenfalls eine andere Zusammensetzung besitzen können und auch andere Elemente, wie Stickstoff usw., 15 enthalten können, gewinnen kann, wenn man auf Methylalkohol gleichzeitig Kohlenoxyd und andere Gase, wie z. B. Wasserstoff, Ammoniak usw., bei höheren Temperaturen einwirken läßt.

20 Man kann dabei im Kreislauf arbeiten oder auch mehrere Öfen hintereinanderschalten, z. B. derart, daß das jeweils entstehende Reaktionsprodukt nach dem betreffenden Öfen abgeschieden wird und die Restgase, nachdem evtl. die bei der Umsetzung verbrauch-

ten Bestandteile ersetzt sind, in einen weiteren Kontaktofen eingeführt werden. Ferner kann man die Vorlage, in der sich die Reaktionsprodukte abscheiden, auf bestimmter Temperatur halten, so daß sich die niedrig 30 siedenden Bestandteile, z. B. nicht umgesetzter Methylalkohol, nur wenig oder gar nicht kondensieren und sich unter Umständen ein Zusatz von neuem Methylalkohol zu dem Gasgemisch erübrigen kann. Überhaupt läßt 35 sich eine mehr oder minder weitgehende Trennung der Reaktionsprodukte durch Anwendung mehrerer auf verschiedenen Temperaturen gehaltener Abscheider erzielen. Man kann die Reaktionsbedingungen in weiten 40 Grenzen ändern. Im allgemeinen entstehen um so höher siedende Produkte, je höher die Reaktionstemperatur und je länger die Berührungsdauer der Gasgemische mit dem Kontakt ist. Beim genauen Einhalten ganz bestimmter Arbeitsbedingungen, insbesondere einer geeigneten ausgewählten Reaktionstemperatur, lassen sich einheitlichere bzw. gleichmäßige Produkte erzielen.

Für das vorliegende Verfahren ist es nicht 50

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Gustav Wietzel und Dr. Rudolf Wietzel in Ludwigshafen a. Rh.

erforderlich, von abgeschiedenem Methylalkohol auszugehen. Man kann vielmehr unmittelbar die methylalkoholhaltigen Gasgemische verwenden, wie sie durch katalytische Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung geeigneter Katalysatoren unter Druck und bei erhöhter Temperatur entstehen, und denen man gewünschtenfalls noch Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder Gemische beider zufügen kann.

Beispiel 1.

Leitet man ein Gemisch von etwa 7 Prozent Methylalkoholdampf, 20 Prozent Kohlenoxyd, 70 Prozent Wasserstoff und 3 Prozent Stickstoff bei 450° unter einem Druck von etwa 200 Atm. über einen Kontakt, der aus einem Gemisch der Oxyde von Kalium, Chrom und Zink besteht, so erhält man bei der Kondensation durch Abkühlung reichliche Mengen eines flüssigen Produktes, das neben unverändertem Methylalkohol Isobutylalkohol (30 bis 40 Prozent), ferner größere Mengen n-Propylalkohol, Amylalkohol und höhere Alkohole sowie etwa 10 Prozent freie und gebundene organische Säuren enthält. Die Menge und Zusammensetzung des erhaltenen Produktes schwankt stark mit den jeweils angewandten Arbeitsbedingungen, z. B. steigt mit wachsendem Kohlenoxydgehalt des Gasgemisches die Menge der gebildeten Säuren.

Das Methylalkohol-Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch kann man z. B. in der Weise erhalten, daß man ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch durch Methylalkohol, der auf einer bestimmten Temperatur, z. B. 160°, gehalten wird, hindurchleitet. Man kann auch Riesclanlagen benutzen oder den Alkohol einspritzen.

Beispiel 2.

Methylalkohol wird zusammen mit Kohlenoxyd, das etwa 10 Prozent Ammoniak enthält, bei einem Gesamtdruck von 800 Atm. auf etwa 300° erhitzt. Im Reaktionsprodukt befinden sich neben höher molekularen sauerstoffhaltigen Verbindungen Ammonsalze organischer Säuren und andere stickstoffhaltige und Stickstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

Beispiel 3.

Ein Gemisch von etwa 12 Prozent Methylformiatdampf (durch katalytische Einwirkung von stark komprimiertem Kohlenoxyd auf Methylalkohol gewonnener Ester), 35 Prozent Kohlenoxyd, 50 Prozent Wasserstoff und 3 Prozent Methan wird bei 400° und 220 Atm. über eine Kontaktmasse geleitet, die durch

Zusammenrühren von 2 Teilen angefeuchtetem Kaliumpermanganat, 1 Teil Zinkchromat und 1 Teil Kupferchromat hergestellt wurde. Man erhält reichliche Mengen eines Produktes von ähnlicher Zusammensetzung wie das nach Beispiel 1 erhaltene, nur ist hier der Anteil an freien und gebundenen Säuren bedeutend größer.

Beispiel 4.

Durch ein druckfestes Kontaktrohr, das mit einer gekörnten Masse, bestehend aus 5 Teilen Cadmiumoxyd, 2 Teilen Kupferoxyd und 2 Teilen Vanadinsäure, gefüllt ist, wird bei 500° ein auf 200 Atm. komprimiertes Gasgemisch von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Kohlenoxyd geleitet. Die austretenden Gase werden noch heiß durch ein unmittelbar sich anschließendes zweites Kontaktrohr bei der gleichen Temperatur geführt, das mit einer Kontaktmasse gefüllt ist, die aus 2 Teilen Ätzkali, 2 Teilen Thalliumoxyd und 3 Teilen Kaliumpermanganat hergestellt wurde. Unter dem Einfluß dieser Kontaktmasse werden die aus dem ersten Rohre zusammen mit dem unverbrauchten Kohlenoxyd und Wasserstoff austretenden Methanoldämpfe weitgehend in höher molekulare Verbindungen, z. B. Isobutylalkohol, umgewandelt. Die zwei verschiedenen Kontaktmassen können auch in dem gleichen Kontaktrohr in der angegebenen Reihenfolge untergebracht sein.

Die Zusammensetzung des entstehenden Produktes ist mit der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung des Gasgemisches veränderlich; bei sehr hohem Kohlenoxydgehalt entstehen z. B. reichlich organische Säuren als solche oder in Form von Estern.

Beispiel 5.

Auf 200 Atm. komprimiertes Wassergas, welches von Schwefelverbindungen und Eisen-carbonyl befreit worden ist, wird zusammen mit etwa 5 Prozent Äthylalkohol (96prozentig) bei 380 bis 400° über einen Kontakt geleitet, der durch Mischen von 2 Teilen Kaliumcarbonat, 4 Teilen Zinkchromat und 1 Teil Kupferoxyd gewonnen wurde. Es wird ein Reaktionsprodukt erhalten, das zum größten Teil aus wasserunlöslichen, flüssigen organischen Verbindungen besteht. Die Ausbeute ist etwa 2- bis 3mal so groß, als wenn das Wassergas für sich allein über den Kontakt geleitet worden wäre. Wird außerdem noch Methylformiat oder Äthylformiat zuge-mischt, so tritt eine weitere Steigerung der Ausbeute ein. Die Zusammensetzung des entstehenden Produktes ist in der Regel eine andere, als wenn das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch für sich oder zusammen mit Methylalkohol verwendet wird. Bei Gegenwart von

Äthylalkohol werden allgemein größere Mengen äthylierter Stoffe erhalten, insbesondere Alkohole, Säuren und Ester, welche zum Teil in den aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ohne Äthylalkohol erhältlichen Produkten fehlen oder nur in geringen Mengen vorhanden sind. So tritt bei Gegenwart von Äthylalkohol eine stärkere Bildung von Methyläthylcarbinol (Amylalkohol) ein, so daß dieser Alkohol dem ebenfalls entstehenden Isobutylalkohol an Menge gleichkommen oder diesen unter Umständen sogar übertreffen kann.

Die Neigung zur Bildung von Kohlenwasserstoffen wird durch die Gegenwart von Äthylalkohol vielfach größer. Bei der Destillation des Rohproduktes reichern sie sich im Vorlauf unterhalb 70° an, aus dem oberhalb 70° siedenden Anteil können sie dadurch entfernt werden, daß man Methyl- oder Äthylalkohol zufügt. Bei erneuter Destillation befinden sie sich dann im Vorlauf.

Bei der Zumischung des Alkohols zum Wassergase kann es zweckmäßig sein, die Zufuhr zu unterteilen, d. h. an verschiedenen Stellen vorzunehmen.

An Stelle von Methylalkohol kann man auch von Methylformiat oder einem Gemisch dieses mit Methylalkohol oder auch von anderen Estern bzw. Ester-Alkohol-Gemischen ausgehen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Weiterbildung der Verfahren des Hauptpatents 442 125 und des Zusatzpatents 442 840, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Herstellung organischer Verbindungen Alkohole mit Kohlenoxyd und anderen Gasen, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren und unter Druck, erhöhten Temperaturen aussetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der Alkohole Methylformiat oder andere Ester oder auch Gemische solcher mit Alkoholen verwendet.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffes mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren unter Druck und bei erhöhter Temperatur gewonnenen methylalkoholhaltigen Gasgemische ohne Abscheidung des Methylalkohols und gegebenenfalls nach Zusatz von Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder beiden erneut der Einwirkung von Katalysatoren unter Druck und bei erhöhter Temperatur aussetzt.