



AUSGEGEBEN AM
24. JULI 1928

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 462 837

KLASSE 12^o GRUPPE 5

B 109198 IV/12^o 1

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 28. Juni 1928

1380

L. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen
aus Oxyden des Kohlenstoffs durch Reduktion

Patentiert im Deutschen Reiche vom 6. April 1923 ab

Es hat sich gezeigt, daß man bei der Einwirkung geeigneter Katalysatoren auf Gemische von Kohlenoxyd oder Kohlensäure oder beiden mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen oder mit Gemischen dieser beiden unter Druck und bei höheren Temperaturen Methylalkohol und gegebenenfalls andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen in guter Ausbeute erhält. Bei der praktischen Ausübung des Verfahrens treten häufig Schwierigkeiten auf, dadurch, daß die Kontaktmassen bald an Wirksamkeit einbüßen oder unerwünschte Nebenreaktionen, z. B. die Bildung von Kohlenwasserstoffen, in den Vordergrund treten. Wie nun gefunden wurde, liegt die Ursache hierfür darin, daß die benutzten Gase anders als bei der katalytischen Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus derartigen Gasgemischen auch nach der üblichen weitgehenden Reinigung für die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen nicht genügend rein sind und daß außer einer Entfernung von organischen Schwefelverbindungen vor allem auch eine Entfernung der letzten Spuren flüchtiger Eisenverbindungen, insbesondere von Eisencarbonyldämpfen, unbedingt notwendig ist. Erst wenn die Reinigung der Gase so weit geführt ist, daß auch mit den schärfsten analytischen Hilfsmitteln in dem zu verwendenden Gas praktisch keine Schwefel- und keine Eisenverbindungen mehr nachgewiesen werden

können, arbeiten die Kontaktmassen sicher und dauernd befriedigend unter Bildung von Methylalkohol und ähnlichen Verbindungen. 35

Das Verfahren ermöglicht die Verwendung der verschiedensten industriellen Gase. Zweckmäßig haben die zur Reaktion gelangenden Gase eine solche Zusammensetzung, daß der Gehalt an Wasserstoff räumlich 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, Ur- gas oder Gemische, wobei man je nach Bedarf vor der Reinigung oder nachher etwa fehlende Mengen von Bestandteilen, z. B. Wasserstoff oder Kohlenoxyd, zufügt oder überschüssig vorhandene Mengen daraus entfernt, bis die gewünschte Zusammensetzung erreicht ist, z. B. auf ein Raumteil Kohlenoxyd drei oder vier Raumteile Wasserstoff. Ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe können vor der letzten Reinigung entfernt werden. 55

Für die Reinigung selbst werden möglichst wirksame Arbeitsweisen angewendet, nachdem zweckmäßig die Hauptmenge der Verunreinigungen durch die üblichen Mittel entfernt worden ist. So kann man z. B. Kohlenoxydsulfid und andere organische Schwefelverbindungen durch genügend große Mengen aktiver Kohle absorbieren oder mit Natron-

kalk oder Kalikalk zersetzen oder beide Mittel nacheinander oder gleichzeitig anwenden. Auch kann man das Gas in der Hitze über eine alkalihaltige Masse leiten oder zusammen mit Wasserdampf über eine zur teilweisen Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff geeignete Kontaktmasse, z. B. Eisenoxyd-Chromoxyd, führen, wodurch die organischen Schwefelverbindungen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden, 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 besondere Reinigungsmethoden erforderlich. Man kann das Gas zu diesem Zweck durch eine Schicht einer aktiven, für Eisencarbonyl besonders aufnahmefähigen Kohle u. dgl. leiten oder in der Hitze über eine kupferhaltige Masse oder einen dem Hauptkontakt in seiner Zusammensetzung ähnlichen Vorkontakt führen und den gegebenenfalls entstandenen Eisennebel durch Filter entfernen. Bei Verwendung von aktiver Kohle ist es für eine gute Entfernung des Eisencarbonyls empfehlenswert, den Schwefel vorher möglichst zu beseitigen.

Die Reinigung des Gasgemisches kann bei gewöhnlichem Druck oder nach erfolgter Kompression vorgenommen werden.

Auch 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, wie Alkali, 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 verhindern, werden zweckmäßig der Reaktionsraum sowie metallene Teile in ihm usw. aus Stoffen hergestellt oder damit überzogen, welche gegen Kohlenoxyd widerstandsfähig sind, z. B. Kupfer.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß man bei der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs zu Methan oder anderen, hauptsächlich flüssigen Kohlenwasserstoffen zweckmäßig reine Gasgemische verwendet. Hieraus geht indessen nicht hervor, daß außer der Entfernung der gewöhnlichen Verunreinigungen, wie Schwefelverbindungen u. dgl., auch eine Beseitigung der letzten Spuren flüchtiger Eisenverbindungen nötig ist, wenn man, statt im wesentlichen Kohlenwasserstoffe, den wertvollen Methylalkohol oder andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen erhalten will. Diese Re-

aktion wird durch die Anwesenheit flüchtiger Eisenverbindungen in den Gasen in unerwünschter Weise beeinträchtigt, z. B. durch Bildung von Kohlenwasserstoffen, was durch sorgfältige Entfernung der letzten Spuren der genannten Eisenverbindungen vermieden wird. Die Gewähr einer dauernden ungestörten Bildung sauerstoffhaltiger Reaktionsprodukte ist zweifellos wertvoll. Auch der bekannten Tatsache, daß beim Betrieb von Gasglühlicht mit eisencarbonylhaltigem Gas sich Eisenoxyd auf dem Glühstrumpf niederschlägt, war dies nicht zu entnehmen, da hierdurch die Verbrennung des Gases nicht beeinträchtigt wird.

Beispiel.

Ein Wassergas von der Zusammensetzung 37 % Kohlenoxyd, 6 % Kohlensäure, 52 % Wasserstoff, 2,5 % Stickstoff, 2,5 % Methan, das etwa 5 g Schwefel im Kubikmeter, zum Teil als Schwefelwasserstoff, zum Teil als organisch gebundenen Schwefel, enthält, wird zusammen mit Wasserdampf bei 500° über eine Kontaktmasse, z. B. Eisenoxyd-Manganoxyd, geleitet. Das Gasgemisch enthält danach den Schwefel nur noch in Form von Schwefelwasserstoff. Es wird auf 200 Atm. komprimiert und mit Wasser von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreit. Das Gasgemisch hat nunmehr eine Zusammensetzung von 30 % Kohlenoxyd, 67 % Wasserstoff, 1,5 % Stickstoff und 1,5 % Methan und besitzt einen Schwefelgehalt von nur 0,02 g im 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 bis 0,3 g Eisen im Kubikmeter in Form von Eisencarbonyl. Zur Entfernung dieser Verunreinigung leitet man das Gasgemenge unter Druck über aktive Kohle, die praktisch alles Eisencarbonyl adsorbiert. Das so gereinigte, unter Druck stehende Gas gibt beim Überleiten über einen geeigneten Katalysator bei erhöhter Temperatur in vorzüglicher Ausbeute fast reines Methanol. Es muß natürlich dafür Sorge getragen werden, daß das Gas nach der Reinigung sich nicht durch neugebildetes Eisencarbonyl verunreinigt, was z. B. in den kälteren Teilen durch Trocknen der Gase erreicht werden kann.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus Oxyden des Kohlenstoffs durch Reduktion mit Wasserstoff

5 oder Kohlenwasserstoffen oder Gemischen
beider bei höheren Temperaturen und
Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß die
zur Umsetzung dienenden Gasgemische
nicht nur von den üblichen Kontaktgiften,

wie Schwefelverbindungen, insbesondere
organischer Natur, sondern auch von
flüchtigen Eisenverbindungen, zweck-
mäßig mittels aktiver Kohle, vollständig
befreit werden.

10