



AUSGEGEBEN AM
7. FEBRUAR 1930

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 490 248

KLASSE 12^o GRUPPE 5

B 108594 IVa/12^os

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patens: 9. Januar 1930

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

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter Hochdruck

Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. Februar 1923 ab

Bei der Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen durch Einwirkung von Kontaktmassen, z. B. Verbindungen der Leichtmetalle, bei erhöhter Temperatur und hohem Druck, zeigen sich vielfach mehr oder weniger rasche Schädigungen der Kontaktwirkung. Selbst wenn man den heißen Reaktionsraum mit Kupfer oder Silber oder Legierungen dieser Metalle auskleidet, um Kohlenstoffabscheidungen zu verhindern, verschwinden die Schädigungen nicht. Dies beruht, wie gefunden wurde, darauf, daß die Kontaktwirkung durch flüchtige Eisenverbindungen, vornehmlich wohl Eisencarbonyle, und daraus entstehende eisenhaltige Niederschläge empfindlich beeinflußt wird.

Es wurde nun gefunden, daß man zur Vermeidung solcher Störungen nicht nur die heißen, mit Kohlenoxyd in Berührung kommenden Teile der Vorrichtung, den Reaktionsraum sowie die in seinem Innern befindlichen weiteren Metallteile, wie Kontaktmassenträger, elektrische Heizkörper und die Wärmeaustauscher mit einem Überzug von Kupfer oder Silber oder Legierungen dieser Metalle, wie Bronzen, versehen oder aus diesen Metallen anfertigen muß, sondern auch

dafür sorgen muß, daß aus den kälteren Teilen der Vorrichtung keine Eisenteilchen oder Eisenverbindungen in die heiße, den Kontakt enthaltende Zone gelangen. Man erreicht dies dadurch, daß man auch die kälteren Teile der Vorrichtung, wie die Hochdruck- und Kreislaufleitungen innen, soweit nötig, mit Überzügen aus den genannten Metallen oder Metallegierungen versieht oder aus diesen herstellt. Bei kälteren Teilen können indessen auch niedriger schmelzende Metalle, wie Aluminium, Zink, Zinn und Blei, sowie ihre Legierungen und auch haltbare Anstriche (Asphalt u. dgl.) Verwendung finden.

Um einen gleichzeitigen Schutz der drucktragenden Wand gegen heißen komprimierten Wasserstoff zu erreichen, kann man das Verfahren zweckmäßig zusammen mit den bekannten Verfahren zum Arbeiten mit Wasserstoff unter Hochdruck verwenden, also z. B. ein ummanteltes Kupferrohr anwenden oder ein ummanteltes Eisenrohr, das innen noch mit einem dünnen, eng anliegenden Kupferrohr ausgekleidet ist.

Man hat schon vorgeschlagen, bei der katalytischen Gewinnung von Alkoholen, Aldehyden oder organischen Säuren aus Kohlen-

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

Dr. Mathias Pier in Heidelberg, Dr.-Ing. Wilhelm Rumpf in Ludwigshafen a. Rh.
und Dr. Georg Stein in Neckargemünd.

6

oxyd und Wasserstoff unter Druck in denjenigen Teilen der Vorrichtung, die mit Wasserstoff in erheblicher Menge enthaltenen Gasgemischen bei Temperaturen über 5 400° in Berührung kommen, die Wandungen aus eisenfreien Speziallegierungen herzustellen, um den bekannten Angriff des heißen Wasserstoffs auf die eisenhaltigen Wandungen zu vermeiden. Man hat auch schon vorgeschlagen, bei diesem Vorgang das heiße 10 Reaktionsgefäß doppelwandig auszugestalten und zwischen den beiden Wandungen andere Gase als Wasserstoff, z. B. Kohlenwasserstoffe oder Kohlenoxyd, umlaufen zu lassen. Gemäß 15 vorliegender Erfindung ist es jedoch erforderlich, die Zersetzung des Kohlenoxyds durch die eiserne Wandung unter Kohlensäurebildung und Kohlenstoffabscheidung oder aber bei gleichzeitiger Wasserstoffeinwirkung die 20 Methan- und Wasserbildung und außerdem die Bildung flüchtiger Eisenverbindungen durch Einwirkung des Kohlenoxyds auf eisenhaltige Vorrichtungsteile zu verhindern. Es werden im vorliegenden Fall zu diesem Zweck 25 nicht nur über 400° heiße Teile, sondern auch weniger heiße oder kalte Teile der Vorrichtung aus gegen Kohlenoxyd indifferenten Metallen, Legierungen usw. hergestellt.

Beispiel

30 Ein in bekannter Weise aus Wassergas hergestelltes und gereinigtes Gasgemisch, bestehend aus 30 % Kohlenoxyd, 65 % Wasserstoff (Rest hauptsächlich Methan und Stickstoff) wird auf 200 Atm. komprimiert und 35 durch eine verzinkte Hochdruckleitung in den Kontaktofen geleitet. Das Kontaktrohr, die elektrische Heizvorrichtung im Innern, die zum Einleiten der Reaktion oder eventuell 40 zum Nachheizen dient, sowie ferner die Wärmeregenerationsrohre und die Ausklei-

dung der heißen, aus Eisen bestehenden drucktragenden Wandung bestehen aus Kupfer. Das Gasgemisch strömt bei 300 bis 45 500° über einen Katalysator, der nichtreduzierbare Metalloxyde, z. B. von Zink, Chrom u. dgl. enthält, und wird danach in einem verzinkten Kühler auf Zimmertemperatur abgekühlt, um das gebildete Methanol vom Restgas zu trennen. Letzteres hat keine merkliche 50 Zunahme an Methan erfahren und wird von neuem im Kreislauf dem Hochdruckofen zugeführt. Eine Vergiftung des Kontaktes durch zugeführtes Eisen ist auch hierbei zu vermeiden. Durch wiederholtes Überleiten über 55 den Kontakt werden leicht z. B. 90 % des angewendeten Gases und darüber ohne äußere Wärmezufuhr in fast wasserfreies Methanol übergeführt.

PATENTANSPRUCH:

60 Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter Hochdruck, dadurch 65 gekennzeichnet, daß nicht nur der Reaktionsraum mit Kupfer oder Silber oder Legierungen dieser Metalle ausgekleidet oder aus diesen hergestellt wird, sondern 70 daß man auch die weniger heißen oder kalten, mit dem Kohlenoxyd in Berührung kommenden Teile der Vorrichtung mit Kupfer oder Silber oder mit niedriger 75 schmelzenden Metallen, wie Aluminium, Zinn, Zink oder Blei, oder Legierungen dieser Metalle überzieht oder aus den genannten Metallen oder ihren Legierungen herstellt, oder auf andere Weise dafür 80 sorgt, daß ein Eindringen kleiner Teilchen von Eisen u. dgl. in die die Kontaktmasse enthaltende heiße Zone vermieden wird.