



AUSGEGEBEN AM

~~6. DEZEMBER 1922~~

4.1.1923.

3765

 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

№ 565 880

KLASSE 12^o GRUPPE 5B 108680 IV a/12 0²

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 24. März 1923



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

Verfahren zur Darstellung von Methylalkohol aus Kohlenoxyd

Patentiert im Deutschen Reiche vom 4. März 1923 ab

Die Reduktion von Kohlenoxyd mittels Wasserstoff bei höherer Temperatur und unter erhöhtem Druck bei Gegenwart von Katalysatoren ist bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß man hierbei Methylalkohol in guter Ausbeute und mit großer Reaktionsgeschwindigkeit erhält, wenn man zur Hydrierung solche Katalysatoren verwendet, die außer einem oder mehreren katalytisch wirkenden Elementen noch Chrom oder diesem nahestehende Elemente der 6. Gruppe des periodischen Systems oder Bor oder mehrere solcher Elemente gleichzeitig enthalten. Man kann mit solchen Kontaktmassen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen etwa im Bereich von 220 bis 250° arbeiten.

Die Herstellung der Kontaktmasse kann in verschiedenster Weise erfolgen, ebenso kann das Mischungsverhältnis der Elemente in weiten Grenzen geändert werden. Zweckmäßig enthalten die Kontaktmassen jedoch Eisen oder Nickel überhaupt nicht.

Die Zusammensetzung des Gasgemisches ist so zu wählen, daß Wasserstoff gegenüber dem Kohlenoxyd in überwiegender Raummengende bis zu der der Gleichung $\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ entsprechenden oder einer noch größeren Menge vorhanden ist. Ein größerer Überschuß an Wasserstoff ist namentlich im Falle der Verwendung von Kontaktmassen aus Ge-

mischen von Kobalt, Osmium, Palladium oder Zink mit den Oxyden von Chrom oder Molybdän stets anzuwenden. Das Gemisch darf außerdem noch Stickstoff, Kohlenwasserstoffe und andere Gase, jedoch keine Kontaktgifte enthalten. Der Druck unterliegt nach oben keiner Beschränkung.

Nach den Angaben der britischen Patentschriften 108 855 und 157 047 soll man Formaldehyd oder Methylalkohol oder Gemische dieser erhalten, wenn man Kohlenoxyd und Wasserstoff über erhitzte Kontaktmassen aus Platin, Kupfer, Eisen, Nickel usw. leitet. Eingehende Nacharbeitung der Angaben hat indessen gezeigt, daß man unter den dortigen Bedingungen weder Methylalkohol noch Formaldehyd erhält, auch wenn man die verschiedensten Reaktionstemperaturen, Strömungsgeschwindigkeiten, Gasgemische und Kontaktmassen verwendet. Es wurden z. B. über Platin-, Kupfer- oder Nickeltkatalysatoren, die nach den Angaben der genannten Erfindungen hergestellt worden waren, Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische von wechselndem Kohlenoxydgehalt mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bei Temperaturen von 100 bis 350° geleitet. In keinem Falle wurde Formaldehyd oder Methylalkohol erhalten. Erst wenn man gemäß dem vorliegenden Verfahren unter Druck und mit den hier angegebenen Kontaktmassen arbeitet, gelingt

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

Dr. Hanns Ufer und Dr. Otto Schmidt in Ludwigshafen a. Rh.

13

es, den wertvollen, bisher nur durch Holzdestillation zugänglichen Methylalkohol in vorzüglicher Ausbeute zu gewinnen. Hierdurch ist das wichtige Problem der synthetischen Gewinnung von Methylalkohol, das seit langer Zeit, aber bisher stets vergeblich, bearbeitet wurde, gelöst worden.

In der französischen Patentschrift 540 543 wird ferner vorgeschlagen, Methylalkohol dadurch zu gewinnen, daß man Kohlenoxyd und etwa die theoretisch errechnete Menge Wasserstoff bei höheren Temperaturen und Drücken in Gegenwart von Katalysatoren, wie Nickel, Silber, Kupfer, Eisen u. dgl., aufeinander einwirken läßt und hierbei z. B. in Vorrichtungen arbeitet, deren Wandungen gegen den heißen Wasserstoff beständig sind, z. B. aus Speziallegierungen aus Nickel, Chrom und anderen Metallen hergestellt sein können. Katalysatoren, die außer einem oder mehreren katalytisch wirkenden Elementen noch Chrom usw. enthalten und zweckmäßig frei von Eisen und Nickel sind, werden bei diesem bekannten Verfahren nicht verwendet. Man konnte daher aus dem genannten französischen Patent auch unter Berücksichtigung der Angaben der Patentschriften 307 580, 307 989 und 362 143 in keiner Weise entnehmen, daß es gerade unter Anwendung der bei dem vorliegenden Verfahren benutzten, bestimmt zusammengesetzten Katalysatoren gelingt, bei der katalytischen Reduktion von Kohlenoxyd, bei der sonst im allgemeinen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe entstehen, den wertvollen Methylalkohol in vorzüglicher Ausbeute und mit großer Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten.

Beispiel 1

In eine Lösung von 86 Teilen Kupfernitrat und 8 bis 10 Teilen Chromacetat werden 50 Teile Asbestwolle eingetragen; dann wird zum Sieden erhitzt, mit Soda gefällt, filtriert, gewaschen, getrocknet, die Asbestwolle zerzaust und bei 190 bis 200° mit Wasserstoff reduziert. Leitet man über diesen Kontakt ein trockenes, reines Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von ungefähr 1:20 bei einer Temperatur von 320 bis 250° und bei einem Druck von etwa 100 Atm., so wird Methylalkohol in guter Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukte entstehen mitunter in Wasser unlösliche Öle in geringen Mengen.

Mit Kupfer allein in Abwesenheit von Chrom tritt höchstens eine geringfügige Wasserstoffanlagerung ein.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man, wenn man mit kohlenoxydreicherem oder ärmeren Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen arbeitet. Mit der Zunahme des Druckes wachsen Ausbeute wie Umsatz.

Beispiel 2

In eine verdünnte Lösung von 56 Teilen Kaliumchromat werden 50 Teile Asbest eingetragen, worauf durch Zufügen einer Lösung von 70 Teilen Kupfernitrat das Kupferchromat auf der Faser abgeschieden wird. Nun wird gewaschen, getrocknet, der Asbest zerzaust und bei ungefähr 200° im Wasserstoffstrom reduziert.

Dieser Kontakt liefert mit einem Gemisch von 1 Raumteil Kohlenoxyd und 8 Raumteilen Wasserstoff bei 100 Atm. Druck sehr gute Ausbeuten an Methylalkohol schon bei 220° und läßt die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere von in Wasser unlöslichen Ölen und Methan, fast völlig zurücktreten.

Günstige Ergebnisse liefern auch z. B. Silberchromat oder Silber-Kupferchromat, ferner die Molybdate oder Wolframate dieser oder anderer katalytisch wirkender Metalle, z. B. Zinkmolybdat, ferner sonstige Salze oder Mischungen, auch solche, die mehrere katalytisch wirkende oder mehrere als Zusätze dienende Elemente enthalten.

Beispiel 3

25 Teile neutrales Kupferacetat und 21,3 Teile Silbernitrat werden in Wasser gelöst, worauf man 50 Teile Asbestwolle einträgt, zum Sieden erhitzt, 25 Teile Chromsäure zuzügelt, unter öfterem Mischen eindampft, trocknet, den Asbest zerzaust und bei etwa 400° im Wasserstoffstrom bei etwa 25 Atm. Druck reduziert.

Leitet man über diesen Kontakt bei einer Temperatur von etwa 230° und einem Druck von ungefähr 120 Atm. ein reines Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im ungefähren Verhältnis von 1:6 Raumteilen, so wird Methylalkohol in guter Ausbeute erhalten.

Beispiel 4

84 Teile Kupfernitrat und 10 Teile Uranyl-nitrat werden in Wasser gelöst und 50 Teile Asbestwolle eingetragen, worauf zum Sieden erhitzt, mit Kalilauge gefällt, filtriert, gut gewaschen, getrocknet, die Asbestwolle zerzaust und bei 200° mit Wasserstoff reduziert wird. Der so erhaltene Kontakt liefert mit einem reinen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch mit etwa 15% Kohlenoxyd schon bei einem Druck von 70 Atm. und einer Temperatur von 220° unter weitgehendem Umsatz und sehr guter Ausbeute fast reinen Methylalkohol.

Beispiel 5

Man löst 36 Teile Kaliumchromat in 200 Teilen Wasser, trägt 45 Teile Asbestwolle ein, erhitzt zum Sieden, fügt eine Lösung von 51 Teilen Kupferacetat und 61 Tei-

len Bleinitrat in 500 Teilen Wasser zu, filtriert ab, wäscht neutral, trocknet und zerzaut den Asbest.

Leitet man über diesen Kontakt bei einer Temperatur von etwa 240° und einem Druck von 150 Atm. ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von ungefähr 1:10 Raumteilen, so wird Methylalkohol in reichlichen Mengen erhalten.

Beispiel 6

Über einen Kontakt, der 63,6 Teile Kupfer, 15,5 Teile Uran und 29,6 Teile Mangan als Oxyde oder Carbonate auf Holzkohle niedergeschlagen enthält, wird bei einer Temperatur von ungefähr 220 bis 250° und einem Druck von etwa 100 Atm. ein trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1:10 Raumteilen geleitet. Die den Kontaktraum verlassenden Gase werden abgekühlt, wobei sich der Holzgeist ausscheidet. Die Ausbeute ist vorzüglich.

In diesem Beispiel können die Mengenverhältnisse in weiten Grenzen geändert werden,

insbesondere kann der Gehalt an Mangan oder Uran oder beiden erheblich gesteigert werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Methylalkohol durch Reduktion von Kohlenoxyd mittels Wasserstoffs oder ~~von~~ wasserstoffhaltigen Gasen, wobei der Wasserstoff gegenüber dem Kohlenoxyd in überwiegender Raummengenge angewandt wird, in Gegenwart von Katalysatoren unter Druck und bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gasgemisch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, etwa im Bereich von 220 bis 250° , über solche Katalysatoren leitet, die außer einem oder mehreren katalytisch wirkenden Elementen noch Chrom oder diesem nahestehende Elemente der 6. Gruppe des periodischen Systems oder Bor oder mehrere solcher Elemente gleichzeitig enthalten.

