



AUSGEGEBEN AM
7. APRIL 1936

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 628 557

KLASSE 12^o GRUPPE 5^{o1}

B 112626 IVc/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 26. März 1936

3724

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

Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen

Zusatz zum Zusatzpatent 625 757 **)

Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. Februar 1924 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 23. Februar 1923.

- Es sind verschiedene Verfahren bekannt, bei denen man durch katalytische Umsetzung der Oxyde des Kohlenstoffs mittels Wasserstoffs Methylalkohol und andere, höhermolekulare sauerstoffhaltige organische Verbindungen erhält. Zur Gewinnung der letzteren sind bisher insbesondere gemäß dem Patent 625 757 alkalihaltige Kontakte verwendet worden.
- Es wurde nun gefunden, daß man auch mit alkalifreien Kontakten erhebliche Mengen höhermolekularer Verbindungen erhalten kann, wenn man Kontaktmassen verwendet, die hydrierende und hydratisierende bzw. dehydratisierende Bestandteile enthalten und unter Bedingungen arbeitet, bei denen die hydratisierende Wirkung der Kontakte die hydrierende übersteigt.
- Als hydrierende Bestandteile können sowohl Metalle, wie z. B. Kupfer, Silber, Gold, Zinn, Blei, Antimon, Wismut, Zink, Cadmium, Thallium, als auch Oxyde, wie z. B. die Oxyde obiger Metalle, dienen. Als hydratisierende Bestandteile seien genannt die Oxyde des Titans, Zirkons, Thors, Vanadins, Niobs, Mangans, Cers, Lanthans, Tantals, Chroms, Molybdäns, Wolframs, Urans, Didyms, Berylliums, Aluminiums usw.
- Im allgemeinen steigt die hydratisierende Wirkung obiger Kontakte auf Gemische von Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff mit ihrem Gehalt an hydratisierenden Bestandteilen, mit dem Kohlenoxydgehalt des Gasmisches und mit der Temperatur. Die hydratisierende Wirkung der Kontaktmassen übersteigt im allgemeinen die hydrierende Wirkung, wenn man die Bestandteile der Kontaktmassen in solchen Mengenverhältnissen wählt, daß beide auf Oxyde berechnet, auf je ein Mol der hydrierenden mehr als ein Mol der hydratisierenden Bestandteile entfällt. Indessen kann auch bei Kontaktmassen, die die erwähnten Mengenverhältnisse der beiden Bestandteile nicht aufweisen, die hydratisierende Wirkung die hydrierende übersteigen, wenn die Kontaktmassen bei höheren

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

Dr. Rudolf Wietsel in Ludwigshafen a. Rh. und Dr. Martin Luther in Mannheim.

**) Zugehöriges Hauptpatent 544 665

als den jeweils zur Bildung von Methylalkohol erforderlichen Temperaturen zur Einwirkung gebracht werden. Die letztgenannten Kontaktmassen können auch dann eine überwiegend hydratisierende Wirkung zeigen, wenn man Gasgemische verwendet, deren Kohlenoxyd- bzw. Kohlendioxyd-Wasserstoff-Verhältnis größer als das für die Methylalkoholbildung sich errechnende Verhältnis ist.

Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen, wie Kohleabscheidung, Bildung von Kohlenwasserstoffen u. dgl., ist es erforderlich, für die Abwesenheit von metallischem Eisen, Kobalt und Nickel in den Kontakten und dem Kontaktofen zu sorgen und das Gas sorgfältigst von Eisencarbonyl zu befreien.

Die Anwendung eines höheren Druckes als 200 Atm. bewirkt eine Verbesserung des Rohprodukts, indem dadurch gewisse unangenehm riechende Bestandteile, die beim Arbeiten bei 200 Atm. oder darunter zuweilen mit entstehen, bedeutend vermindert werden und vielfach sogar völlig verschwinden.

Beispiel 1

Ein aus Cadmiumchromat bereiteter Kontakt, der bei 350° und mit einem aus 1 Teil Kohlenoxyd und 3 Teilen Wasserstoff zusammengesetzten Gasgemisch bei 200 Atm. fast ausschließlich Methylalkohol liefern würde, gibt bei 420° und dem gleichen Gasgemisch, oder bei 350° und einem aus 3 Teilen Kohlenoxyd und 2 Teilen Wasserstoff bestehenden Gasgemisch, erhebliche Mengen höherer Alkohole, Ketone, Ester, Säuren usw.

Annähernd die gleichen Produkte erhält man bei 350° mit einem wasserstoffreichen Gasgemisch, wenn dem Cadmiumchromat noch weitere hydratisierende Bestandteile, z. B. 50% Manganoxyd, zugemischt werden.

An Stelle von Cadmiumchromat kann man auch andere Verbindungen, wie Kupfervanadinat, Zinkmanganat, Bleimolybdat, Wismutzirkonat, Silberaluminat, oder Gemische der entsprechenden Oxyde oder z. B. Kontakte aus 3 Teilen Zinkoxyd und 2 Teilen Wolframsäure, 2 Teilen Thalliumoxyd und 1 Teil Uranoxyd oder aus 2 Teilen Zinkoxyd, 1 Teil Kupferoxyd, 1 Teil Chromsäure und 1 Teil Manganoxyd benutzen.

Beispiel 2

Ein Katalysator, der durch Anpasten mit geringer Menge Wasser und nachträgliches Trocknen eines aus Kupferoxyd, Vanadipentoxyd und Manganoxyd in molekularem Verhältnis bestehenden Gemisches hergestellt wurde, liefert beim Überleiten eines aus

1 Teil Kohlenoxyd und 2 Teilen Wasserstoff bestehenden Gasgemisches unter einem Druck von 200 Atm. bei 430° beträchtliche Mengen eines Gemisches höherer Alkohole, Ketone, Ester, Säuren usw.

Beispiel 3

Beim Überleiten eines aus 1 Teil Kohlenoxyd und 2 Teilen Wasserstoff bestehenden Gasgemisches unter einem Druck von 200 Atm. bei 450° über Zinkmolybdat erhält man ein Gemisch sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, das neben etwa 45% Methanol etwa 20% Isobutylalkohol und 15% Wasser enthält. Der Rest besteht hauptsächlich aus organischen Säuren, Ketonen und Estern. Derselbe Katalysator liefert bei 400 bis 470° unter sonst gleichen Bedingungen fast reines Methanol.

Beispiel 4

Wird ein etwa 55% Kohlenoxyd enthaltendes Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unter einem Druck von 200 Atm. bei 390° über einen Katalysator geleitet, der aus 1 Teil Wolframsäure und 2 Teilen Kupferoxyd besteht, so erhält man reichliche Mengen höherer Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester und Säuren. Verwendet man ein aus 25% Kohlenoxyd und 75% Wasserstoff bestehendes Gasgemisch unter sonst gleichen Bedingungen, so entsteht dagegen fast ausschließlich Methanol.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 625 757, Zusatz zum Patent 544 665, zur Herstellung höhermolekularer organischer Verbindungen, insbesondere Alkoholen u. dgl., aus den Oxyden des Kohlenstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß Kontaktmassen verwendet werden, die hydrierend und hydratisierend wirkende Bestandteile enthalten in der Weise, daß deren hydratisierende Wirkung die hydrierende Wirkung übersteigt.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse der hydrierenden und hydratisierenden Bestandteile der Kontaktmassen derart gewählt sind, daß, beide als Oxyde berechnet, auf je 1 Mol der hydrierenden mehr als 1 Mol der hydratisierenden Bestandteile entfällt.

3. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Kontaktmassen, in denen auf je 1 Mol der hydrierenden nicht mehr als 1 Mol der hydrati-

sierenden Bestandteile entfällt, bei Temperaturen arbeitet, die höher sind, als sie zur Bildung von Methylalkohol mittels der gleichen Kontakte erforderlich sind.

5 4. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Kontaktmassen,

in denen auf je 1 Mol der hydrierenden nicht mehr als 1 Mol der hydratisierenden Bestandteile entfällt, Gasgemische benutzt werden, in denen das Verhältnis von Kohlenoxyd bzw. -dioxid zu Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoff größer ist, als es sich für die Methylalkoholbildung berechnet. 10