

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 17. November 1924

Nr. **107853** (Gesuch eingereicht: 26. September 1923, 18¹/₂ Uhr.) Klasse **36o**
 (Prioritäten: Deutschland, 3., 16. März, 3. und 21. April 1923.)

3292

HAUPTPATENT

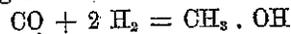
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rh.
 (Deutschland).

Verfahren zur synthetischen Darstellung von Methanol.

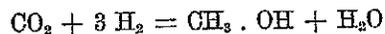
Die synthetische Darstellung von Methanol durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd ist bisher in wirtschaftlicher Weise nicht gelungen, obwohl verschiedene dahingehende Vorschläge vorliegen.

Es wurde gefunden, daß man Methanol bei der katalytischen Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffes mit sehr guter Ausbente, sowie großer Reaktionsfähigkeit erhält, so daß eine praktische Verwertung des Verfahrens dadurch möglich gemacht ist, wenn man Kontaktmassen benutzt, welche außer einem katalytisch wirkenden Element noch ein aktivierend wirkendes Element der vierten bis siebenten Gruppe des periodischen Systems enthalten. Von solchen aktivierend wirkenden Elementen seien genannt: Titan, Vanadin, Chrom, Mangan und die diesen nahestehenden Elemente, zum Beispiel Cer, Thor, Uran, Molybdän und Wolfram und ferner Bor. Die Kontaktmasse kann auch gleichzeitig mehrere katalytisch wirkende Elemente enthalten. Ferner können auch mehrere aktivierend wirkende Elemente als

solche oder zum Beispiel auch solche Elemente enthaltende Verbindungen gleichzeitig zugegen sein. Zweckmäßig verwendet man Gasgemische von Kohlenoxyd oder Kohlen-säure oder beiden mit Wasserstoff von solcher Zusammensetzung, daß darin der Wasserstoff überwiegt, zweckmäßig von der durch die Gleichungen



und



geforderten Zusammensetzung oder mit noch höherem Wasserstoffgehalt. Dieser Überschuß ist im Falle der Verwendung von Kontaktmassen aus Gemischen von Kobalt, Osmium, Palladium oder Zink mit den Oxyden von Chrom, Mangan, Molybdän, Titan oder Cer erforderlich. Man kann sehr erhebliche Überschüsse an Wasserstoff verwenden, beispielsweise die anderthalbfache der berechneten Menge oder ein Mehrfaches der letzteren. Das Gasgemisch kann außerdem auch Stickstoff, Kohlenwasserstoff und andere Gase enthalten. Die Gase sind vor der Re-

aktion gut zu reinigen und können auch getrocknet werden.

Unter den genannten Bedingungen erhält man schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen Methanol von hohem Reinheitsgrade.

Die Herstellung der Kontaktmassen kann in der verschiedenartigsten Weise erfolgen, und es kann auch das Mengenverhältnis der Bestandteile in weiten Grenzen geändert werden. Man kann hierbei zum Beispiel die genannten Zusatzelemente in Form ihrer höheren Oxydationsstufen von saurem Charakter mit dem katalytisch wirkenden Element zu einem Salz vereinigen und diese Salze, zum Beispiel Vanadate, Chromate, Manganate, Borate und dergleichen, einer Reduktion unterwerfen. Es können auch Mischungen dieser Säuren mit den katalytisch wirkenden Elementen verwendet werden; auch kann man die Kontaktmassen in jeder andern geeigneten Weise darstellen. Auch Träger für den Katalysator können verwendet werden, wofür die verschiedensten Materialien Verwendung finden können.

Für die Erzeugung von möglichst reinem Methanol hat es sich als besonders wertvoll erwiesen, Kontaktmassen der genannten Art zu verwenden, welche einen möglichst geringen Gehalt an Alkaliverbindungen besitzen, so daß also die Kontaktmassen, wenn sie von ihrer Darstellung her Alkaliverbindungen, namentlich solche von alkalischer Reaktion, enthalten, vor ihrer Verwendung für das vorliegende Verfahren möglichst gründlich davon zu befreien sind oder die Verwendung von Alkaliverbindungen schon bei der Darstellung der Kontaktmassen auszuschließen ist. Soweit die Kontaktmassen auf Trägern verwendet werden sollen, benutzt man zweckmäßig solche Materialien, welche keine nennenswerte Menge Alkali abgeben. Die Bildung öligere Produkte wird hierdurch ganz verhindert oder sehr zurückgedrängt.

Die für die Reaktion benutzten Temperaturen können bis über 500° gesteigert werden, liegen aber im allgemeinen nicht über

300° und können sogar noch erheblich niedriger sein.

Der Druck unterliegt nach oben hin keiner Beschränkung. Manche weniger wirksame Kontaktmassen erfordern sehr hohe Drucke und ziemlich hohe Temperaturen, um reichliche Ausbeuten zu geben.

Eisen oder Nickel sollen womöglich in den Kontaktmassen überhaupt nicht oder nur in relativ kleinen Mengen und nur zusammen mit andern katalytisch wirkenden Metallen zugegen sein, da sie zur Bildung von Methan und andern Kohlenwasserstoffen Anlaß geben.

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 Gemisch von 1 Volumteil Kohlenoxyd und 20 Volumteilen Wasserstoff bei einer Temperatur von 220 bis 250° und einem Druck von etwa 100 Atmosphären, so wird Methanol in vorzüglicher Ausbeute gebildet; daneben entstehen unter Umständen geringe Mengen wasserunlöslicher Öle, sowie etwas Methan.

Man kann auch Gemische von Kohlenensäure und Wasserstoff verwenden, die auch Kohlenoxyd, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe und andere Gase enthalten können.

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 Asbestfaser niedergeschlagen wird. Nun wird gewaschen, getrocknet, der Asbest zerzaust und bei zirka 200° im Wasserstoffstrom reduziert. Dieser Kontakt liefert schon bei 220° sehr gute Ausbeuten an Methanol. Günstige Ausbeuten liefern auch Silberchromat, Silberkupferchromat, ferner die Molybdate oder Wolframate von Silber

oder Kupfer oder andern katalytisch wirkenden Metallen oder andere Salze oder Mischungen, einschließlich solcher, 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 zugefügt, unter öfterem Mischen eindampft, trocknet, den Asbest zerzaust und bei etwa 100° im Wasserstoffstrom bei etwa 25 Atmosphären Druck reduziert.

Leitet man über diesen Kontakt bei etwa 230° unter einem Druck von etwa 120 Atmosphären ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von ungefähr 1:6, so wird Methanol in guter Ausbeute erhalten.

Ähnlich wirkt ein Kontakt, der durch Umsetzung von Kaliumchromat mit Kupferacetat und Bleinitrat in Gegenwart von Asbestwolle erhalten wird.

Beispiel 4:

84 Teile Kupfernitrat und 10 Teile Uranylнитrat werden in Wasser gelöst, worauf 50 Teile Asbestwolle eingetragen werden. Dann wird zum Sieden erhitzt, mit Kalilauge gefällt, filtriert, gut gewaschen, getrocknet, die Asbestwolle zerzaust und bei 200° mit Wasserstoff reduziert. Der Kontakt liefert bei 70 Atmosphären und 220° in sehr guter Ausbeute und mit großer Reaktionsgeschwindigkeit sehr reines Methanol.

Beispiel 5:

Über einen Kontakt, der 63,6 Teile Kupfer, 11,4 Teile Uran und 3,9 Teile Mangan als Oxyde oder Karbonate auf einem Träger niedergeschlagen enthält, wird bei 250 bis 260° und 100 Atmosphären ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff (etwa 1:10) geleitet. Beim Abkühlen der Reaktionsgase unter Druck scheidet sich Methanol in vorzüglicher Ausbeute ab. Der Gehalt an Uran und Mangan oder an einem dieser beiden Elemente in diesem Kontakt kann erheblich gesteigert werden.

Beispiel 6:

Ein Gemisch von 10 Teilen Kohlenoxyd und 90 Teilen Wasserstoff wird bei etwa 220° und 100 Atmosphären über einen Kontakt geleitet, der aus Asbest besteht, auf dem ein inniges Gemisch von 50 Teilen Mangan-dioxyd, 30 Teilen Kupferoxyd, 15 Teilen Kobaltoxyd und 5 Teilen Silberoxyd aufgetragen ist. Vor Gebrauch wird diese Masse bei etwa 200° im Wasserstoffstrom reduziert. Das beim Überleiten des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches austretende Reaktionsgas scheidet beim Abkühlen eine Flüssigkeit ab, die zur Hauptsache aus Methanol besteht.

Günstige Resultate werden auch bei Verwendung der Sauerstoffsalze von Elementen der 5. und 7. Gruppe mit den katalytisch wirkenden Elementen erhalten. So sind zum Beispiel günstig die Reduktionsprodukte von vanadinsaurem Kupfer oder Silber, mangansaurem Kupfer oder Silber und dergleichen.

Beispiel 7:

Kupfernitrat, entsprechend 21,8 Teilen Kupfer, und 10 Teile Thoriumnitrat werden in Wasser gelöst, 50 Teile Asbest eingetragen, zum Sieden erhitzt, mit überschüssiger Kalilauge gefällt, abgenutscht, neutral gewaschen, getrocknet, der Asbest zerzaust und bei zirka 200° im Wasserstoffstrom reduziert.

Leitet man über diesen Kontakt ein trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, etwa im Verhältnis von 1:7 bei einer Temperatur von 220° und einem Druck von zirka 100 Atmosphären, so wird Methanol in guter Ausbeute erhalten.

Beispiel 8:

Kupfernitrat, entsprechend 21,8 Teilen Kupfer, 10 Teile Uranylнитrat und 5 Teile Thoriumnitrat werden in Wasser gelöst, 50 Teile Asbestwolle zugefügt, zum Sieden erhitzt, mit überschüssiger Kalilauge gefällt, abgenutscht, neutral gewaschen, getrocknet, die Asbestwolle zerzaust und bei zirka 200° im Wasserstoffstrom reduziert.

Leitet man über diesen Kontakt ein trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, etwa im Verhältnis von 1:5, bei

einer Temperatur von 220°, so erhält man schon bei einem Druck von 35 Atmosphären unter weitgehender Umsetzung eine Flüssigkeit, die in der Hauptsache aus Methanol besteht. Andere organische Verbindungen, vor allem ölige Substanzen, werden so gut wie nicht oder nur in ganz geringer Menge erhalten.

Leitet man statt des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches über den Kontakt ein trockenes Gemisch aus Kohlensäure und Wasserstoff, zum Beispiel im Verhältnis von 1:5, bei einer Temperatur von 220° und einem Druck von zirka 100 Atmosphären, so scheidet das aus dem Kontaktraum austretende Gasgemisch beim Abkühlen eine Flüssigkeit ab, die neben Wasser in der Hauptsache aus Methanol besteht.

Beispiel 9:

Über einen Kontakt, welcher in analoger Weise, wie im Beispiel 8 angegeben ist, aus 21,8 Teilen Kupfer als Nitrat, 10 Teilen Uranyl nitrat, 5 Teilen Cerinotrat und 50 Teilen Asbestwolle hergestellt ist, leitet man bei einem Drucke von 150 Atmosphären und einer Temperatur von 220° ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, etwa im Verhältnis 1:10. Das Reaktionsgas scheidet beim Abkühlen eine Flüssigkeit ab, die in der Hauptsache aus Methanol besteht. Die Umsetzung tritt auch in ausreichender Weise bei wesentlich tieferen Drucken ein.

Die Drucke und das Mischungsverhältnis von Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd und Wasserstoff können in weiten Grenzen variiert werden; doch wird zweckmäßig immer ein Überschuß an Wasserstoff genommen. Mit Zunahme des Druckes wächst Umsatz und Ausbeute.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung eines im wesentlichen aus Methanol bestehenden Produktes durch katalytische Reduktion der Oxyde des Kohlenstoffes unter Druck und bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator benutzt, der außer einem katalytisch wirkenden Ele-

ment noch ein aktivierend wirkendes Element der 4. bis 7. Gruppe des periodischen Systems enthält.

UNTERANSPRUCHE:

1. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierend wirkendes Element Titan verwendet.
2. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierend wirkendes Element Vanadin verwendet.
3. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierend wirkendes Element Chrom verwendet.
4. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierend wirkendes Element Mangan verwendet.
5. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierend wirkendes Element Bor verwendet.
6. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierend wirkendes Element eines der dem Titan nahestehenden Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems verwendet.
7. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierend wirkendes Element eines der dem Vanadin nahestehenden Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems verwendet.
8. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierend wirkendes Element eines der dem Chrom nahestehenden Elemente der 6. Gruppe des periodischen Systems verwendet.
9. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierend wirkendes Element eines der dem Mangan nahestehenden Elemente der

7. Gruppe des periodischen Systems verwendet.
10. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der gleichzeitig mehrere katalytisch wirkende Elemente enthält.
11. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der gleichzeitig mehrere aktivierend wirkende Elemente enthält.
12. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man katalytisch wirkende Elemente enthaltende Verbindungen verwendet.
13. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man aktivierend wirkende Elemente enthaltende Verbindungen verwendet.
14. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Kontaktmasse benutzt, die praktisch frei von Alkaliverbindungen ist.
15. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gasgemisch benutzt, welches Wasserstoff gegenüber den Oxyden des Kohlenstoffes in überwiegender Menge enthält.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK.

Vertreter: E. BLUM & Co., Zürich.