



PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 1. Juli 1925

Nr. 110746(Gesuch eingereicht: 14. Mai 1924, 18³/₄ Uhr.)
(Prioritäten: Deutschland, 22. Mai 1923 und 19. Januar 1924.)

Klasse 36 o

HAUPTPATENT

106

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

Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von Methylalkohol mit andern sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

In letzter Zeit sind verschiedene Verfahren gefunden worden, vergleiche zum Beispiel die deutschen Patente 107200, 107853, 107201 und das schweizerische Patent 110286, durch die es gelingt, Methanol durch katalytische Reduktion eines Oxyds des Kohlenstoffes mittelst Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur und durch Benutzung bestimmter Kontaktmassen technisch herzustellen. Das so gewonnene Methanol ist praktisch rein oder mit gewissen Mengen anderer sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen gemischt.

Vorliegende Erfindung bezweckt die Herstellung eines Gemisches, das die genannten sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen höherer Ordnung in größeren Mengen enthält. Wie gefunden wurde, erhält man solche Gemische, die reich an den genannten Verbindungen sind, die teilweise in Wasser leicht löslich, teilweise schwer oder unlöslich und von öligter Natur sind, zusammen mit mehr oder weniger Methanol, wenn die genannten Gasgemische aus einem Oxyd des Kohlenstoffes

und Wasserstoff über solche Kontaktmassen geleitet werden, die unter ähnlichen Bedingungen Methanol zu bilden vermögen, indessen bei geringerer Geschwindigkeit verglichen mit der für die beste Darstellung von Methanol erforderlichen, das heißt, daß man die Gase länger mit der Kontaktmasse in Berührung bringt. Ebenso wie bei der Darstellung von Methanol sind Eisen, Nickel oder Kobalt möglichst vollständig auszuschließen, sowohl von den Kontaktmassen wie von den Apparaten. Auch sind flüchtige Verbindungen der genannten Metalle aus dem Gasgemisch sorgfältig zu entfernen. Um die Bildung solcher Verbindungen innerhalb der Apparatur zu verhindern, sollte letztere, insbesondere das Kontaktgefäß und andere heiße Teile aus Metallen wie Kupfer, Silber, Aluminium oder ihren Legierungen, zum Beispiel Kupfer-Mangan-Legierung bestehen oder aus Spezialstählen mit einem erheblichen Gehalt an Chrom, Wolfram, Vanadin oder Molybdän, oder man kann eiserne Apparate mit dergleichen Metallen innen auskleiden oder überziehen, bei-

spielsweise durch Bleche, auf galvanischem Wege oder sonstwie. Von den Kontaktmassen, welche die Bildung von Methanol bewirken, sind insbesondere solche für die vorliegenden Zwecke der Bildung anderer sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen geeignet, welche einen erheblichen Gehalt an Metalloxyden besitzen, die unter den Arbeitsbedingungen nicht reduzierbar sind, speziell solche, die Alkaliverbindungen, insbesondere Kaliumverbindungen enthalten. Kontaktmassen, die das Arbeiten bei verhältnismäßig hohen Temperaturen gestatten, sind besonders geeignet. Was die Zusammensetzung der Gasgemische betrifft, so ist diese nicht von wesentlicher Bedeutung, da man sowohl Gase verwenden kann, die einen Überschuss von Wasserstoff über die für die Methanolbildung berechnete Menge enthalten, als auch solche, welche die berechneten Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd und sogar einen Überschuss von dem letzteren enthalten. Daneben können die Gasgemische noch weitere gas- oder dampfförmige Bestandteile, wie Stickstoff, Kohlenstoffe etc., erhalten.

Beispiel 1:

In einem druckfesten Kontaktofen, der innen mit Kupfer ausgekleidet ist, werden 30 Kg. einer Kontaktmasse eingefüllt, die durch Eintragen von Zinkoxyd in geschmolzenes Kaliumbichromat und nachträgliche Reduktion mit Wasserstoff hergestellt wurde. Bei einer Temperatur von zirka 480° wird durch diese Kontaktmasse ein Gasgemisch bestehend aus 15—20% Kohlendioxyd und ungefähr 75% Wasserstoff (der Rest des Gasgemisches besteht aus Stickstoff, Kohlendioxyd und Methan) unter einem Druck von 200 Atm. mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20—30 m³ pro Stunde (berechnet auf entspanntes kaltes Gas) hindurchgeleitet. In der gekühlten Vorlage scheiden sich außer Methylalkohol auch ölige Produkte, hauptsächlich höhere Alkohole, ferner Aldehyde, Amine usw., sowie geringe Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe ab, die unter Umständen, insbesondere bei nur geringer Wasserbildung, im Alkohol

gelöst bleiben. Das Rohprodukt kann in beliebiger Weise aufgearbeitet und in seine wertvollen Bestandteile zerlegt werden.

Die jeweils anzuwendende günstigste Strömungsgeschwindigkeit richtet sich nach der Natur des Katalysators und den sonstigen Bedingungen, wie z. B. Gefäßwände, Temperatur, Mischungsverhältnis und Druck der Gase.

Beispiel 2:

Über 700 gr einer Kontaktmasse, erhalten durch innige Mischung von 10 Teilen Chromtrioxyd, 8 Teilen Zinkoxyd und 8 Teilen Bariumhydroxyd wird bei einer Temperatur von 450—500° ein Kohlenoxydwasserstoffgemisch mit 25—30% Kohlenoxyd unter einem Druck von 180 Atm. geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches beträgt pro Stunde 1—1,5 m³, auf entspanntes Gas bezogen. Die in der Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit ergibt nach dem Abdestillieren des Methylalkohols ein Öl, das 80% in Wasser unlösliche beziehungsweise schwerlösliche Teile hauptsächlich höhere Alkohole enthält.

Beispiel 3:

Ein Kohlenoxydwasserstoffgemisch mit 25—30% Kohlenoxyd wird durch 100 gr einer Kontaktmasse, hergestellt aus 5 Teilen Wolframsäure, 2 Teilen Kupferoxyd und 3 Teilen Bleioxyd bei 480° und etwa 200 Atm. Druck und mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 l pro Stunde geschickt, so entstehen neben Methylalkohol beträchtliche Mengen ölicher, höhere Alkohole und andere Verbindungen enthaltender Produkte. Hätte man dagegen eine Strömungsgeschwindigkeit von 5000 l Gasgemisch pro Stunde angewendet so hätte man praktisch ausschließlich Methylalkohol erhalten.

Beispiel 4:

Ein Hochdruckrohr, dessen Wand mit einem Futterrohr aus Manganbronze mit zirka 5% Mangan hergestellt ist, wird mit einer praktisch eisenfreien Kontaktmasse, herge-

stellt aus 12,5 Teilen Ammonbichromat, 8 Teilen Zinkoxyd und 14 Teilen Pottasche beschickt. Die Kontaktmasse wird zweckmäßig vor dem Einfüllen abgeröstet. Bei einem Druck von 180 Atm. wird ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch, das 50—60% Kohlenoxyd enthält, mit einer Stundengeschwindigkeit von 2,4 m³ pro kg Kontaktmasse bei einer Temperatur von 450—500° durch die Kontaktmasse geleitet. Das in der Vorlage sich ansammelnde Öl enthält ungefähr 60% wasserunlösliche Verbindungen, die vorzugsweise aus höheren Alkoholen bestehen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Methylalkohol mit andern sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, durch Behand-

lung von Oxyden des Kohlenstoffes mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man das der Reaktion zu unterwerfende Gasgemisch mit geringerer Strömungsgeschwindigkeit als für die Bildung eines hauptsächlich Methanol enthaltenden Produkts erforderlich ist, über Katalysatoren leitet, die mit den Gasen unter Bildung von Methanol zu reagieren vermögen.

UNTERANSPRUCH:

Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man Kontaktmassen verwendet, die Sauerstoffverbindungen des Kaliums enthalten.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK

Vertreter: E. BLUM & Co., Zürich.