



DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
PATENTSCHRIFT NR. 158416

GIULIO NATTA IN MAILAND.

Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die katalytische Gewinnung von Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Angemeldet am 10. Juni 1937; Priorität der Anmeldung in Italien vom 10. Juni 1936 zuerkannt.
Beginn der Patentdauer: 15. November 1939.

Es ist bekannt, daß Zinkoxyd einen geeigneten Katalysator für die katalytische Gewinnung von Alkoholen aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff bildet bzw. als Hauptbestandteil mannigfacher Katalysatoren zur Durchführung derartiger Reaktionen verwendet wird.

Es ist ferner bekannt, daß das nach bekannten Verfahren hergestellte Zinkoxyd sich für die Durchführung solcher Reaktionen im industriellen Ausmaß nicht gut eignet, weil seine katalytische Wirksamkeit mit der Durchsatzzeit schnell abnimmt. Der Verminderung der katalytischen Wirksamkeit entspricht meistens eine verhältnismäßig große Neigung, die schädlichen Nebenreaktionen zu begünstigen.

Eine größere und dauerhaftere Wirksamkeit läßt sich manchmal durch Zusatz von Aktivatoren (z. B. andern Metalloxyden) erreichen, welche aber vielfach nur eine Schutzwirkung auf das Zinkoxyd ausüben, da sie zumeist an sich inerte oder für die beabsichtigte Reaktion schädliche Stoffe darstellen und oft auch Nebenreaktionen begünstigen (z. B. Bildung von Methan oder von organischen Produkten mit höherem Molekulargewicht bei der Methanolsynthese).

Alle Arten von künstlich hergestelltem Zinkoxyd besitzen außerdem nicht die genügende mechanische Widerstandsfähigkeit, wie sie für industriell zu verwendende Katalysatoren erforderlich ist.

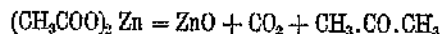
Zinkoxyd-Katalysatoren von dauerhafter Wirksamkeit konnte man bisher nur aus Zinkspat (Smithsonit) herstellen, der aber in einer für diesen Zweck genügenden Reinheit schwierig zu beschaffen ist.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Zersetzung von organischen wasserfreien Zinksalzen, deren Zersetzungstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur liegt, bei Temperaturen von 200 bis 350° Produkte erhält, die nicht nur eine gesteigerte, sondern auch dauerhaftere Wirksamkeit besitzen; z. B. zersetzt sich Zinkacetat ($T = 240^\circ$) bei ungefähr 280—300° und liefert einen vorzüglichen Katalysator. Der Katalysator, der nach der Zersetzung im wesentlichen aus Zinkoxyd besteht, fällt in fester zusammenhängender Form an und besitzt nach der Zerkleinerung eine körnige poröse Struktur und günstige mechanische Eigenschaften. Diese besondere Struktur verdankt man der Tatsache, daß sich das Zinkoxyd aus einer geschmolzenen Masse bildet und deshalb porös und zusammenhängend (nicht pulverförmig wie die gefällten und geglühten Produkte) anfällt. Infolge dieser Struktur ist für die Herstellung des Katalysators keine weitere besondere Behandlung nötig.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Katalysatoren eignen sich besonders für die Methanolsynthese durch Umsetzung von Kohlenmonoxyd mit Wasserstoff unter Druck. Vor dem größten Teil der bekannten Zinkoxyd-Katalysatoren haben sie den Vorteil, keine Nebenreaktionen zu begünstigen, im Gegensatz zu den durch Fällung von Zinksalzen, wie z. B. Zinkpropionat und -butyrat mit Alkalilaugen gewonnenen Zinkoxyd-Katalysatoren.

Bekanntlich fördert die Anwesenheit von Alkalisalzen bzw. -oxyden selbst in Spuren, bei der Methanolsynthese die Bildung höherer Alkohole, Aldehyde, Säuren, Äther usw. Es ist jedoch sehr leicht, alkalifreies Zinkacetat durch Auflösen von metallischem Zink oder von schwach geglühtem mineralischem Zinkcarbonat (Smithsonit) in Essigsäure zu erhalten. Die so erhaltene Lösung des Zinkacetates wird eingedampft und der Rückstand bis zur vollständigen Entfernung des gesamten Kristall-

wassers getrocknet. Durch Erhitzung auf ungefähr 300° zersetzt sich das Zinkacetat gemäß der Gleichung:



Das dabei gebildete Aceton kann wiedergewonnen werden, wodurch die schon an sich geringen
5 Kosten der Herstellung der Katalysatoren noch vermindert werden können.

Damit sich die Umsetzung des Zinkacetats in der gewünschten Weise vollzieht, ist es grundlegend,
daß das Acetat wasserfrei und im reinen Zustande ist. Geht man beispielsweise bei der Herstellung
des Katalysators von kristallwasserhaltigem Zinkacetat aus, so spaltet dieses beim Erhitzen Essig-
säure anstatt Aceton ab, und man erhält ein Zinkoxyd, das gegenüber dem aus wasserfreiem Salz
10 gewonnenen bedeutend weniger wirksam ist.

Es ist ratsam, die Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur in einer inerten oder reduzierenden
Gasatmosphäre durchzuführen, u. zw. bei normalem oder besser bei erhöhtem Druck.

Falls bei der Herstellung des Katalysators nicht reines Zinkacetat verwendet wird, können
Stoffe anwesend sein, die unerwünschte Nebenreaktionen begünstigen. So ist die Anwesenheit der
15 in den Zinkerzen häufig vorkommenden Metalle aus der Eisengruppe schädlich. Diese können jedoch
aus den neutralen Lösungen der Zinksalze durch Behandlung mit einem Überschuß an Zinkoxyd und
pulverförmigem metallischem Zink leicht entfernt werden.

Nicht schädlich ist dagegen die Anwesenheit von Oxyden, die bei den Anwendungsbedingungen
des Katalysators nicht reduziert werden, wie z. B. Aluminium-, Chrom-, Magnesium-, Calcium-, Cad-
mium- und Siliciumoxyd. Man kann im Gegenteil die durch Zersetzung der betreffenden organischen
20 Salze gewonnenen Gemische von Zinkoxyd und den genannten Oxyden mitunter vorteilhaft als Kata-
lyзатор verwenden.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die katalytische Gewinnung von Alkoholen,
insbesondere Methylalkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man
25 wasserfreie, organische Zinksalze, insbesondere Zinkacetat, deren Schmelzpunkt unter ihrem Zer-
setzungspunkt liegt, bis zu ihrer Zersetzung bei der niedrigst möglichen Temperatur zweckmäßig
unter Druck erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung von organischen
Zinksalzen, deren Schmelzpunkt unter ihrem Zersetzungspunkt liegt, und organischen Metallsalzen,
30 deren Oxyde bei den Verwendungsbedingungen des Katalysators nicht reduzierbar sind, zersetzt.