



AUSGEGEBEN AM
18. APRIL 1935

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 612267

KLASSE 12^o GRUPPE 5^o₁

N 29478 IVc/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 28. März 1935

2519

Giulio Natta in Mailand, Italien

Verfahren zur synthetischen Herstellung von Methylalkohol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 1. November 1928 ab

Die Priorität der Anmeldung in Italien vom 13. März 1928 ist in Anspruch genommen.

Es ist bereits bekannt, die verschiedensten auf künstlichem Wege hergestellten Katalysatoren oder Katalysatormischungen bei der Reduktion der Kohlenoxyde mit Wasserstoff zu wasserstoffhaltigen organischen Verbindungen anzuwenden.

Das der Erfindung zugrunde liegende Verfahren zur Herstellung des Methylalkohols und anderen organischen Produkten ist auf die Verwendung von gewissen Mineralien als Katalysatoren gestützt, welche eine hohe katalytische Kraft besitzen, trotzdem sie im Naturzustand ohne jegliche Vorbehandlung angewendet werden.

Sehr wirksam hat sich der Smithsonit (Zinkspat) erwiesen, welcher, wie bekannt, hauptsächlich aus Zinkcarbonat bestehendes Mineral ist. Das rohe, meistens mikrokristallisierte Mineral, obgleich es gelbe, braune oder grüne, von den Verunreinigungen der Gangmasse durch fremde Elemente (wie Eisen-, Mangan-, Cadmium-, Kobalt-, Calcium-, Magnesium-, Kupfercarbonate oder Siliciumdioxid) herrührende Teile aufweist, kann nach einer rohen Zerstückelung unmittelbar in dem Katalysatorturm eingeführt werden. Nachdem es bis zu ungefähr 400° vorgewärmt wird, ist es zum Gebrauch für die Synthese bereit. Auch weißer Smithsonit, welcher reiner ist und ein kristallini-

sches Aussehen hat, besitzt eine hohe katalytische Kraft.

Der calcinierte Smithsonit kann unmöglich, was die Katalyse anbelangt, als ein gewöhnliches Zinkoxyd betrachtet werden. Seine viel höhere katalytische Wirkung zeigt dies.

Smithsonit weist eine große Porosität und Gleichmäßigkeit in der Verteilung seiner Bestandteile auf, weil er während der Erhitzung auf die notwendigen Temperaturen im synthetischen Prozeß Kohlensäure verliert, wobei er sein äußeres Volumen beibehält. Während das Volumen eines Moleküls Zinkcarbonat auf $(47,10^{-24})$ ccm geschätzt werden kann, während für Zinkoxyd nur ein Wert von $(25,10^{-24})$ ccm besteht, erhält man durch Erhitzen von Smithsonit einen Katalysator, der eine Porosität von 46% des Volumens ausmacht. Hierzu steht im Gegensatz das künstlich hergestellte Zinkoxyd, welches im gewöhnlichen Prozeß der Sublimation beim Erhitzen des metallischen Zinks entsteht, und zwar aus sehr kleinen Kristallen, die auch nur eine sehr geringe Porosität besitzen.

Das durch Calcinieren von Zinkcarbonatniederschlag hergestellte Oxyd neigt zur Kristallisation, und seine Porosität verringert sich in beschleunigtem Maße. Tatsächlich hat man bei der Calcination eine be-

achtenswerte Verringerung des Volumens festgestellt. Im Gegensatz hierzu behält der Smithsonit auch nach der Calcination sein Volumen.

- 5 Smithsonit als Katalysator ist auch in mechanischer Beziehung bedeutend widerstandsfähiger als sublimiertes Zinkoxyd in Pulverform oder dasjenige, das man im feuchten Verfahren durch Erhitzen von
10 Niederschlägen der Hydrate oder basischen Carbonate erhält, auch wenn man sie vor dem Erhitzen preßt.

- Der als Smithsonit angewendete Katalysator weist ferner eine viel größere Leitfähigkeit der Wärme auf, so daß lokale Überhitzungsstellen im Katalysator während der Synthese von Methylalkohol nicht auftreten können.

- Man kennt bis heute kein industrielles Verfahren, nach welchem man künstliche Zinkcarbonate erhält, die neutral, kristallisiert und kompakt sind. Das handelsübliche künstliche Zinkcarbonat, ebenso wie jenes, das man aus Niederschlägen mit Hilfe von Carbonaten, alkalischen Bicarbonaten, der Lösungen an sich löslicher Zinksalze erhält, bleibt als Resultat stets ein basisches Zinkcarbonat, während Smithsonit ein neutrales Zinkcarbonat darstellt.

- 30 Das durch Erhitzen in niederen Temperaturen (etwa 350°) aus Niederschlägen basischer Hydrate oder Carbonate erlangte Zinkoxyd zeigt anfangs eine hinreichende, dem Smithsonit fast gleiche katalytische Wirkung,
35 jedoch schon nach einigen Stunden des Gebrauchs verschwindet diese in beschleunigtem Maße.

- Das Gegenteil liegt bei Smithsonit vor, der eine gleichmäßige Wirksamkeit selbst bei
40 monatelanger Benutzung zeigt, die selbst dann nicht versagt, wenn schwefelhaltige Gase zur Verwendung gelangen.

- Diese gesamten Nachteile unterbleiben jedoch bei der Verwendung von Smithsonit als
45 Katalysator.

- Quantitative Vergleichsversuche haben gezeigt, daß der Smithsonit bei gleichem katalytischem Raum, denselben Temperatur- und Druckzuständen und der gleichen Umlaufgeschwindigkeit der Gase eine viel höhere katalytische Wirkung als Zink- oder Chromcarbonate oder Oxyde aufweist, obgleich genannte Substanzen bis jetzt als mit die besten Katalysatoren betrachtet wurden.

- 55 Aus einer Gasmischung, welche ungefähr 30% Kohlenoxyd, 7% Kohlendioxyd, über 60% Wasserstoff und nur Spuren von Sauerstoff und Stickstoff enthält, bei ungefähr 260 bis 300 Atm. Druck und ungefähr 400°
60 Temperatur erhielt man ohne jegliche Vorreinigung des Gases bei einer Geschwindigkeit

von ungefähr 15 cdm stündlich für jedes Liter Bruttoreum des Katalysators bei jedem Umlauf eine mehr als 20%ige Ausbeute. Die kondensierte Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus Methylalkohol und enthält nur geringe Teile Wasser. Durch einfache Destillation kann sie Methylalkohol von großer Reinheit ergeben.

Die Ausbeute bleibt ziemlich hoch, auch wenn die Temperatur 400° übersteigt oder niedriger bleibt. Sie ist schon zufriedenstellend bei 340 bis 350° und bei einem etwas über 100 Atm. bleibenden Druck.

Im nachstehenden werden einige aus 75 Dauerversuchen herrührende Ergebnisse angeführt:

Versuch A

Der Versuch wurde durchgeführt mit kompaktem, hellem Smithsonit aus der Gegend von Camerata zur Behandlung der Gase $\text{CO} + 2\text{H}_2$, die mit einer Geschwindigkeit von 6000 l pro 1 Katalysator und Stunde durchgetrieben wurden. Es bedeuten H die Dauer der Versuche in Stunden, P = Drucke, T = Temperatur, Q = Menge des Produktes gemessen in ccm für jedes cdm Gas, das durch den Katalysator gegangen ist, V = Geschwindigkeit des Gases in l pro 1 Katalysator und Stunde.

H	P	T	Q	V	
10	275	400	65	8 000	
40	325	440	82	9 000	95
60	300	440	76	8 000	
100	320	440	76	9 000	

Versuch B

Der Versuch wurde durchgeführt mit weißem, kristallischem Smithsonit von Laurion, mit Cadmiumgehalt. Die Kolonnen P , T , Q , V bezeichnen dasselbe wie bei Versuch A.

P	T	Q	V	
250	430	82	6 000	105
275	385	88	6 000	
300	395	121	6 000	

Versuch C

Der Versuch wurde durchgeführt mit reinem Zinkoxyd, Fabrikat Kahlebaum. Die Kolonnen H , P , T , Q , V bezeichnen dasselbe wie bei Versuch A.

H	P	T	Q	V	
1	300	410	50	4 500	115
2	300	405	40	5 800	
3	300	405	37	5 000	
5	300	410	35	5 300	120

Das basische Carbonat aus reinem Zink zeigt während seiner Verwendung eine stets

abnehmende katalytische Wirkung; lediglich beim Vergleich der verringerten Gasgeschwindigkeit erhält man, und das nur während weniger Stunden, zufriedenstellende Ergebnisse.

Beispiele

Zinkcarbonat (basisches Carbonat) Kahlbaum.

<i>H</i>	<i>P</i>	<i>T</i>	<i>Q</i>	<i>V</i>
2	250	390	87	1150
5	250	405	58	1650
14	250	400	46	650

Das basische Zinkcarbonat als Niederschlag aus Lösungen der Zinksalze von alkalischen Bicarbonaten calciniert bei 300°, ergibt sehr verringerte Ausbeuten, selbst bei Beginn des Prozesses und bei hohen Gasgeschwindigkeiten, beispielsweise unter Verwendung von $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ als Gas.

<i>H</i>	<i>T</i>	<i>Q</i>	<i>V</i>
3	390	16	11 000
5	390	12	13 000

Im Gegensatz hierzu steht der Smithsonit, der selbst bei stark beschleunigten Gasgeschwindigkeiten dauernd sehr befriedigende Ergebnisse zeitigt.

Beispielsweise Verwendung von kupferhaltigem Smithsonit der Grube St. Magdalena in Neu Mexiko.

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>Q</i>	<i>V</i>
280	380	53	12 000
300	403	59	10 000
300	402	52	12 000

Der Smithsonit kann bis zu 400 bis 500° vorgewärmt werden oder auch unmittelbar in den Katalysatorapparat eingeführt werden.

Wenn das Gas sehr langsam umläuft, können außer dem Methylalkohol andere organische sauerstoffhaltige organische Verbindungen von hohem Wert erhalten werden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur synthetischen Herstellung von Methylalkohol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Smithsonit dient.

2. Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß natürlicher, auf 400 bis 500° vorgewärmter Smithsonit benutzt wird.