

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79100992.1

51 Int. Cl.²: C 07 C 27/06

22 Anmeldetag: 31.03.79

C 07 C 31/08, C 07 C 47/06
C 07 C 53/08

30 Priorität: 04.04.78 DE 2814365
10.06.78 DE 2825495
18.11.78 DE 2850110

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.10.79 Patentblatt 79/21

72 Erfinder: Schmidt, Hans-Joachim, Dr.
Burgenblick 6
D-6240 Königstein/Taunus(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

72 Erfinder: Wunder, Friedrich, Dr.
Jahnstrasse 46
D-6093 Flörsheim am Main(DE)

72 Erfinder: Arpe, Hans-Jürgen, Dr.
Am Hirtengraben 19
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

72 Erfinder: Leupold, Ernst Ingo, Dr.
Am Zäunefeld 15
D-6392 Neu-Anspach(DE)

54 Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen aus Synthesegas.

57 Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd und gegebenenfalls ihre Folgeprodukte werden durch katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff hergestellt. Der Katalysator enthält auf einem Träger Salze oder Komplexverbindungen des Rhodiums in einer Wertigkeit unter drei, Halogenidionen sowie Salze oder Komplexverbindungen des Magnesiums.

EP 0 004 653 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 070 K

Dr.MA/Wa

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Kohlenstoff-
verbindungen aus Synthesegas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen mit vorzugsweise zwei Kohlenstoffatomen im Molekül und insbesondere die Herstellung von Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd und gegebenenfalls ihren Folgeprodukten durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff.

Die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül bei Umsetzungen von Synthesegas, d.h. Mischungen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, an Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung ist bereits aus zahlreichen Veröffentlichungen und Verfahren bekannt. Diese Verbindungen werden jedoch im allgemeinen nur als Nebenprodukte oder in wenig spezifischer, breiter Produktverteilung, d.h. mit nur geringen Konzentrationen der einzelnen Komponenten erhalten, so daß solche Verfahren für eine wirtschaftliche Herstellung der gewünschten Produkte nicht in Betracht kommen.

Aus den deutschen Auslegeschriften 2 503 233 und 2 503 204 ist weiter bekannt, daß im Gegensatz zu sonstigen Katalysatorsystemen die Gasphasenumsetzung von Synthesegas an

Rhodiummetall enthaltenden Katalysatoren im wesentlichen zu Gemischen sauerstoffhaltiger Produkte mit zwei Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Essigsäure, Ethanol und/oder Acetaldehyd, führen kann. Die Selektivität zu den einzelnen Verbindungen hängt von den Reaktionsbedingungen und der Katalysatorzusammensetzung ab und kann durch Zusatz von Eisensalzen zugunsten von Ethanol beeinflusst werden. Weiter ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 628 463 auch bekannt, daß Mangan als Cokatalysator wirken und die Aktivität der Rhodiummetallkatalysatoren verbessern kann.

Die zuletzt genannten Verfahren basieren auf der Verwendung von Rhodiummetall als katalytisch wirksamer Komponente. Bei der Herstellung der Katalysatoren werden deshalb Bedingungen gewählt, die eine praktisch quantitative Bildung metallischen Rhodiums gewährleisten. Hierzu gehören die Reduktion von Rhodiumchlorid oder Rhodium-dicarbonylacetylacetonat im Wasserstoffstrom bei Temperaturen oberhalb 300°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 450 - 500°C, sowie - im Fall der Verwendung von Rhodiumnitrat - die Anwendung einer zusätzlichen Pyrolysestufe mit anschließender Reduktion.

Bei der Umsetzung von Synthesegas an Rhodiummetallkatalysatoren können unter bestimmten Versuchsbedingungen zwar hohe Aktivitäten und Raumzeitausbeuten von über 400 g sauerstoffhaltigen C₂-Produkten pro Liter Katalysator und Stunde erzielt werden, die Selektivität zu den gewünschten Produkten ist aber noch unbefriedigend. So wird z.B. nach Tabelle 2 der deutschen Auslegeschrift 2 503 233 mit einem Katalysator, der 5 Gew.-% Rhodiummetall auf Kieselsäure enthält, ein Reaktionsprodukt erhalten, das 42,2 Gew.-% Essigsäure, Ethanol und Acetaldehyd enthält, entsprechend einer Selektivität von 40,2 % bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Das restliche Kohlenmonoxid wird im wesentlichen zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt.

Somit ergibt sich die Aufgabe, Rhodium enthaltende Katalysatoren zur Umsetzung von Synthesegas in ihrer Selektivität zu sauerstoffhaltigen C₂-Produkten zu verbessern, um damit die Wirtschaftlichkeit eines solchen Herstell-
5 verfahrens für diese technisch bedeutenden Zwischenprodukte zu erhöhen.

Es wurde nun gefunden, daß Aktivität und/oder Selektivität der Rhodiumkatalysatoren entscheidend von den Reduktions-
10 bedingungen abhängen, die bei der Katalysatorherstellung angewendet werden, und daß bei Einhaltung niedriger Reduktionstemperaturen Katalysatoren mit verbesserter Selektivität und/oder Aktivität erhalten werden. Als Ursache für diese Eigenschaften wurde erkannt, daß in diesen Katalysatoren im Gegensatz zu der literaturbekannten Ver-
15 wendung von Rhodium in metallischer Form hier das Rhodium nicht als Metall, sondern als Salz oder Komplexverbindung des Rhodiums in einer Wertigkeitsstufe unter drei vorliegt, also z.B. als ein- oder zweiwertiges Rhodium oder auch
20 als Gemisch dieser niederen Wertigkeitsstufen. Neben dem Rhodium müssen Halogenidionen, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Anionen, anwesend sein. Außerdem wurde gefunden, daß Aktivität und/oder Selektivität dieser Katalysatoren durch Zusatz von Salzen oder Verbindungen des Magnesiums
25 als Cokatalysator wesentlich verbessert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd und gegebenenfalls ihren Folgeprodukten durch Umsetzung von Kohlen-
30 monoxid mit Wasserstoff in Gegenwart von Rhodium, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Katalysator verwendet, der auf einem Träger Salze oder Komplexverbindungen des Rhodiums in einer Wertigkeitsstufe unter drei, Halogenidionen und als Cokatalysator Magnesium in
35 Form von Salzen oder Komplexverbindungen enthält.

Der Befund, daß Rhodium in einer niederen Wertigkeitsstufe

die Synthesegasumsetzung zu sauerstoffhaltigen C_2 -
Produkten besonders vorteilhaft katalysiert und unter
den Reduktions- bzw. Reaktionsbedingungen im wesentlichen
nicht zum Metall reduziert wird, war überraschend und
5 nicht vorauszusehen, da bekannt ist, daß schon unter
relativ milden Bedingungen, beispielsweise unter $100^\circ C$,
Rhodiumsalze bei der Behandlung mit Wasserstoff quantita-
tiv zu Rhodiummetall reduziert werden (vgl. Newkirk et al.,
J. of Catal. 11 (1968), 370). Es hat sich jedoch heraus-
10 gestellt, daß in Gegenwart von Magnesiumionen als Cokata-
lysatoren und von Halogenidionen die Reduktion von auf
Trägern aufgebrachtene Rhodiumsalze oder Rhodium-Komplex-
verbindungen mit Wasserstoff bei Temperaturen unter $300^\circ C$
nicht zum Metall führt. Ferner zeigte sich, daß auch bei
15 der Umsetzung des aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff be-
stehenden Gasgemisches unter den Reaktionsbedingungen nach
längerer Versuchszeit an dem Zustand des Rhodiums in dieser
niederen(nichtmetallischen) Wertigkeitsstufe keine wesent-
liche Veränderung eintritt, wie sich aus dem Verhalten
20 des Katalysators beim Start der Synthesegas-Umsetzung
und nach längerer Reaktionszeit, sowie auch aus dem
Verhältnis von Rhodium zu Halogen ergibt.

Sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen, die bei dem er-
25 findungsgemäßen Verfahren in hoher Selektivität entstehen,
sind Essigsäure, Ethanol und/oder Acetaldehyd, ferner
solche Produkte, die in einer Folgereaktion, z.B. durch
Veresterung oder Kondensation, aus diesen Produkten unter
den Reaktionsbedingungen gebildet werden können. Hierzu
30 zählen u.a. Ethylacetat und das Diethylacetal des Acet-
aldehyds. Der Anteil an anderen sauerstoffhaltigen
Verbindungen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen im
Molekül ist sehr gering und liegt normalerweise unter
5 Mol-%, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Die
35 Gesamtselektivität zu sauerstoffhaltigen C_2 -Verbindungen,
einschließlich der in Ethylacetat und Acetaldehyddiethyl-
acetal umgewandelten Produkte, beträgt bis zu 90 %,

bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Das restliche Kohlenmonoxid wird, außer zu den genannten Produkten mit 3 und mehr Kohlenstoffatomen, im wesentlichen zu Methan und anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen und im
5 geringen Maße zu Kohlendioxid umgesetzt.

Zum Aufbau des Katalysators für das erfindungsgemäße Verfahren kann man von halogenhaltigen Salzen oder Kom-
plexverbindungen des Rhodiums ausgehen. Geeignet sind
10 Chloride, Bromide und/oder Jodide des Rhodiums oder auch Doppelsalze mit Alkalihalogeniden, wie z.B. Dikalium-trichlororhodat. Geeignet sind ferner halogenhaltige
Komplexverbindungen, die neben Rhodium und Halogen
noch komplexbildende Liganden, wie Trialkylphosphine,
15 Triarylphosphine, Ethylendiamin, Pyridin, Kohlenmonoxid, Olefine oder Wasser enthalten, also z.B. Tris-triphenylphosphin—rhodium-I-chlorid, -bromid oder -jodid, Tris-triphenylphosphin-rhodium-III-chlorid, Dichlor-bis-ethylendiamin-rhodium-I-chlorid, Tris-ethylendiamin-
20 rhodium-III-chlorid, Bis-tri-o-tolyl-phosphin-rhodium-II-chlorid, Carbonyl-bis-triphenyl-phosphin-rhodium-I-bromid oder Dicäsium-carbonyl-pentachloro-rhodat-III. Besonders geeignet sind Komplexe, die sowohl Rhodium als auch Magnesium enthalten, wie z.B. $Mg_3\sqrt{Rh Cl_6} \int_2$, das man
25 durch Umsetzung von Magnesiumchlorid mit Rhodiumchlorid in Essigsäure bei 100°C erhält, oder $Mg\sqrt{Rh (CO)_2 Cl_2} \int_2$, das aus Magnesiumchlorid und $\sqrt{Rh (CO)_2 Cl} \int_2$ in einem Gemisch aus Methanol, Chloroform und Chlorwasserstoff bei 20°C unter Stickstoff entsteht.

30
Darüber hinaus kommen auch solche Verbindungen des Rhodiums in Betracht, in denen es ionogen oder komplex an einen Träger gebunden ist. Beispiele hierfür sind die mit Rhodiumhalogeniden ausgetauschten Zeolithe und
35 Ionenaustauscher, ferner komplex an Magnesiumsilikat gebundenes Rhodium. In diesen Verbindungen können neben Magnesium auch andere Metalle vorhanden sein, wie z.B.

Lithium, Beryllium, Calcium, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel.

Die eigentliche Herstellung des Katalysators kann nun in
5 der Weise erfolgen, daß die katalytisch aktiven Salze
oder Komplexverbindungen des ein- oder zweiwertigen
Rhodiums als solche auf einen Träger aufgebracht werden,
auf dem sie dann nach Imprägnierung eines Magnesium-
salzes schon ohne Reduktion wirksam sind. Man kann aber
10 auch Salze oder Komplexverbindungen des Rhodiums ver-
wenden, in denen es dreiwertig ist und anschließend an
die Imprägnierung durch geeignete Reduktion (wie weiter
unten beschrieben) die katalytisch wirksamen Rhodium-
salze herstellen, in denen es in einer Wertigkeitsstufe
15 unter drei (aber nicht als Metall) vorliegt. Diese
gezielte Reduktion kann auch unter den Bedingungen der
Synthesegasumsetzung, d.h. durch Reduktion mit Gemischen
von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, erfolgen.

20 Als Cokatalysatoren oder Aktivatoren werden erfindungs-
gemäß Salze oder Komplexverbindungen des Magnesiums
verwendet. Hierfür eignen sich einfache anorganische
und organische Salze des Magnesiums, wie z.B. das
Chlorid, Bromid, Nitrat, Formiat, Acetat. Ferner können
25 das Oxid, das Hydroxid, oder die Carbonate des Magnesiums
verwendet werden, wenn man sie durch Behandlung mit
Mineralsäuren oder Carbonsäuren in die genannten Salze
überführt. Als Komplexverbindungen sind z.B. die oben
erwähnten Magnesium-Rhodium-Komplexe besonders geeignet.

30

Die Magnesiumverbindungen können zusammen mit der
Rhodiumverbindung auf einen Träger aufgebracht werden.
Jedoch kann das cokatalytisch wirksame Magnesium auch
vorher auf den Träger aufgebracht oder auch in eine
35 Gerüstsubstanz eingebaut sein, beispielsweise in eine
Silikat- oder Aluminiumoxid enthaltende Trägersubstanz,
wie Kieselsäure, Aluminiumoxid oder Aluminiumsilikat.

Eine weitere vorteilhafte Möglichkeit besteht darin, Magnesium mittels Ionenaustausch an Kationenaustauscher zu binden, die auch als Träger für das Rhodium geeignet und unter den Versuchsbedingungen beständig sind, beispielsweise
5 die als Molsiebe bekannten natürlichen oder synthetischen Aluminiumsilikate. Es führt aber auch die andere Reihenfolge der Trägerimprägnierung, d.h. zunächst die Imprägnierung mit Rhodiumverbindungen und dann mit Magnesiumverbindungen zu geeigneten Katalysatoren.

10

Das Halogenid kann als entsprechende Rhodium- und/oder als entsprechende Magnesiumverbindung aufgebracht werden; geeignete Verbindungen sind bereit erwähnt worden.

15 Man kann aber auch halogenfreie Rhodium- bzw. Magnesiumverbindungen, z.B. die Acetate oder Nitrate einsetzen und durch anschließende Behandlung mit Halogenwasserstoff oder Imprägnierung mit einem Metallhalogenid die Halogenidionen auf den Träger aufbringen. Man kann auch
20 mit einer Halogen enthaltenden organischen Verbindung (wie z.B. 1,1-Di-chloräthan), aus der Halogen freizusetzen ist, den für die selektive Synthesegasumsetzung erforderlichen Halogengehalt des Katalysators nach der Imprägnierung der Rhodium- und/oder Magnesiumverbindung ein-
25 stellen.

Als Katalysatorträger können übliche Trägermaterialien mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen verwendet werden. Allerdings werden Träger mit spezifischen
30 Oberflächen von 50 bis 1000 m²/g bevorzugt. Geeignet sind z.B. Kieselsäure, natürliche oder synthetische Silikate von Elementen der II. bis VIII. Gruppe des Periodischen Systems (also beispielsweise die Silikate des Magnesiums, Calciums, Aluminiums, der Seltenen Erde,
35 des Titans, Zirkons, Mangans), ferner Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Thoriumdioxid, Zeolithe und Spinelle.

Zur Herstellung der Katalysatoren werden die Träger mit den aktiven Komponenten, wie zuvor angegeben, gleichzeitig oder in aufeinanderfolgenden Stufen getränkt oder imprägniert. Bei Einsatz von Rhodium-III-salzen 5 ist die nachfolgende Behandlung mit geeigneten Reduktionsmitteln, wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methanol ein wesentlicher Teil der Katalysatorherstellung. Diese Reduktion kann in einer getrennten Apparatur oder im Reaktor selbst durchgeführt werden. Dabei werden solche 10 Reduktionsbedingungen eingehalten, unter denen Rhodium in eine niedere (nichtmetallische) Wertigkeitsstufe überführt wird. Im allgemeinen sind hierfür Temperaturen unter 300°C, vorzugsweise zwischen 100 und 275°C, geeignet. Vielfach ist es zweckmäßig, die Reduktion nicht mit 15 den unverdünnten reduzierend wirkenden Gasen, sondern mit einem zusätzlichen Anteil an Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, Kohlendioxid oder auch Edelgasen vorzunehmen.

Die Konzentration an Rhodium, Magnesium und Halogeniden 20 in den Katalysatoren kann in weiten Grenzen variiert werden, im allgemeinen liegen die Werte zwischen 0,1 und 20 Gew.-% für Rhodium, zwischen 0,1 und 25 Gew.-% für Magnesium und zwischen 0,01 und 20 Gew.-% für die Halogenidionen. Bevorzugt sind Katalysatoren mit 1,0 bis 25 10 Gew.-% Rhodium, 0,1 bis 20 Gew.-% Magnesium und 0,05 bis 15 Gew.-% Halogeniden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Gasgemische, die ganz oder zu einem überwiegenden Teil 30 aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestehen und daneben gegebenenfalls noch andere Komponenten wie Stickstoff, Argon, Kohlendioxid oder Methan enthalten können, über den Katalysator geleitet. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff kann dabei in weiten Grenzen 35 variiert werden. Bevorzugt sind Molverhältnisse zwischen 5:1 und 1:5 und besonders zwischen 3:1 und 1:3. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen

175 und 375°C, vorzugsweise zwischen 200 und 350°C, und die Reaktionsdrücke zwischen 1 und 300 bar, vorzugsweise zwischen 20 und 200 bar.

- 5 Zweckmäßig ist es, Temperatur und Druck so aufeinander abzustimmen, daß eine hohe Selektivität zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen gewährleistet ist und die bei höheren Temperaturen begünstigte exotherme Bildung von Methan gering gehalten wird. Man wird deshalb hohe Drücke
10 und möglichst niedrige Temperaturen bevorzugen. Der Umsatz an Kohlenmonoxid sollte dabei im allgemeinen nicht über 50 % liegen, da höhere Umsätze leicht zu vermehrter Nebenproduktbildung führen können, wobei neben Methan, Kohlendioxid und gasförmigen Kohlenwasserstoffen
15 auch höhermolekulare flüssige Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Produkte auftreten können.

Für die Verfahrensdurchführung ist die Gasphase bevorzugt. Hierzu können die herkömmlichen Festbettreaktoren verwendet
20 werden, wobei es zur besseren Wärmeabführung vorteilhaft ist, die Katalysatorschichtdicke gering zu halten. Ferner sind auch Reaktoren mit bewegtem Katalysatorbett oder Wirbelbettreaktoren geeignet.

25 Man kann aber auch eine Umsetzung des Synthesegases in Gegenwart des festen und feinverteilten Katalysators, suspendiert in inerten Lösungsmitteln und/oder Reaktionsprodukten, durchführen.

30 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Umsetzung in einer Kreisgasapparatur in der Gasphase durchzuführen, in der nach Abtrennung der kondensierbaren Reaktionsprodukte das nicht umgesetzte Gasgemisch wieder in den Reaktor zurückgeführt
35 wird.

Diese Verfahrensweise ist besonders wirtschaftlich und

ermöglicht durch Verdünnung des Frischgases mit dem im Kreislauf zurückgeführten wasserstoffärmeren Restgas höhere Reaktionstemperaturen und damit höhere Raumzeit- ausbeuten bei unveränderten Selektivitäten. Als Kreisgas-
5 apparaturen kommen dabei solche mit innerem oder äußerem Gasumlauf in Betracht.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich gezeigt, daß die Katalysatoren zwar eine hohe Anfangs-
10 aktivität und eine ausgezeichnete Selektivität der Kohlen- monoxidumsetzung zu den sauerstoffhaltigen C_2 -Verbindungen aufweisen, daß aber bei längerem Einsatz der Katalysatoren, d.h. bei Betriebszeiten von mehr als etwa 500 Stunden, Aktivität und Selektivität der Katalysatoren allmählich
15 abfallen können. Die Katalysatoren haben infolgedessen teilweise nur eine begrenzte Lebensdauer.

Es wurde nun gefunden, daß man diese beträchtlich ver- längern kann, wenn man während der Synthesegasumsetzung
20 der Reaktionszone zusammen mit den gasförmigen Reaktions- komponenten Magnesiumsalze oder -verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen verdampfbar sind, kontinuierlich oder diskontinuierlich zuführt.

25 Diese bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bietet den Vorteil, daß die für die Umsetzung verwendeten Katalysatoren in ihrer Aktivität und Selektivität auch nach mehr als 1000 Stunden noch nahezu un- verändert sind.

30

Magnesiumsalze oder -verbindungen, die unter den Reak- tionsbedingungen verdampfbar sind und dadurch gemeinsam mit einer oder mehreren der Reaktionskomponenten gas- förmig in die Reaktionszone gebracht werden können,
35 sind beispielsweise Magnesiumchlorid, -bromid, -jodid, -acetylacetonat, -ethylat, -isopropylat, Magnesium- aluminiummethylat und -isopropylat und die Magnesiumsalze

aliphatischer Monocarbonsäuren mit 1 - 4 Kohlenstoff-
atomen im Molekül. Vorzugsweise verwendet man Magnesium-
chlorid oder Magnesiumacetat. Es lassen sich aber auch
solche Magnesiumsalze oder -verbindungen verwenden, die
5 durch Umsetzung mit Halogenwasserstoff in das Halogenid
oder durch Umsetzung mit aliphatischen Monocarbonsäuren
in die entsprechenden Carboxylate übergeführt werden
können, wie z.B. das Oxid, Hydroxid oder die Carbonate
des Magnesiums.

10

Die flüchtigen Magnesiumsalze oder -verbindungen werden
mit den gasförmigen Reaktionskomponenten in die
Reaktionszone gebracht, wobei verschiedene Methoden
angewendet werden können. So kann man die Magnesiumver-
15 bindung in gelöster Form, beispielsweise als Lösung in
Wasser, Ethanol oder Essigsäure, in den heißen Gasstrom
vor der Katalysatorschicht einspritzen. Es besteht
weiter die Möglichkeit, die Reaktionsgase vor Eintritt
in die Reaktionszone ganz oder teilweise bei erhöhter
20 Temperatur mit einer Lösung oder Schmelze der Magnesium-
verbindung in Berührung zu bringen oder diese Gase über
eine solche Lösung bzw. Schmelze zu leiten. Eine besonders
bevorzugte Ausführungsform besteht darin, die Reaktions-
komponenten teilweise oder insgesamt über die in fester
25 Form vorgelegte flüchtige Magnesiumverbindung bei er-
höhter Temperatur zu leiten und so die Magnesiumverbindung
ohne Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels zu
verdampfen. Hierbei können die flüchtigen Magnesiumver-
bindungen auch auf einem inerten Trägermaterial, bei-
30 spielsweise Kieselsäure, Aluminiumoxid oder Kohle, auf-
gebracht sein. Die zu verdampfende Magnesiumverbindung
kann sich außerhalb oder innerhalb des Reaktors befinden.
Vorzugsweise ist sie so angeordnet, daß die erhitzten
Reaktionskomponenten zuerst durch eine die Magnesiumver-
35 bindung enthaltende Zone und dann durch die den Katalysator
enthaltende Zone des Reaktors strömen. Im Prinzip können
diese beiden Zonen aber auch ineinander übergehen oder

gegebenenfalls miteinander vermischt sein.

Die flüchtigen Magnesiumverbindungen können kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Reaktionszone einge-
5 bracht werden. Bei der bevorzugten kontinuierlichen
Zugabe der Magnesiumverbindung beträgt sie 0,01 bis 200 ppm,
vorzugsweise 0,1 bis 50 ppm, bezogen auf das Gewicht des
über den Katalysator geleiteten Gasstroms. Bei diskontinu-
ierlichem Zusatz der Magnesiumverbindung können je nach
10 der Dauer des Zusatzes gegebenenfalls auch größere Mengen
der Magnesiumverbindung dem Gasgemisch beigemischt werden.
Die zugeführte Menge läßt sich über die Temperatur und das
Volumen des über die Magnesiumverbindung geleiteten Gases
regeln.

15

Der die flüchtige Magnesiumverbindung, Kohlenmonoxid und
Wasserstoff enthaltende Gasstrom wird dann an dem Rhodium,
Magnesium und Halogenid enthaltenden Katalysator umgesetzt.

20 Bei der besonders bevorzugten Ausführungsform in einer
Kreisgasapparatur, in der nach Abtrennung der kondensier-
baren Reaktionsprodukte das nicht umgesetzte Gasgemisch
nach Zugabe von frischem Synthesegas wieder in den Reaktor
zurückgeführt wird, kann die Magnesiumverbindung entweder
25 dem Kreisgas, dem frischen Synthesegas oder dem Gemisch
der beiden zugegeben werden.

Man kann die Lebensdauer der Katalysatoren aber auch auf eine
andere Art als durch Zufuhr von Magnesiumverbindungen

30 verlängern, nämlich dadurch, daß man während der Synthese-
gasumsetzung der Reaktionszone zusammen mit den gasförmigen
Reaktionskomponenten Halogenwasserstoff oder flüchtige
organische Halogenverbindungen, die keinen Schwefel oder
Stickstoff im Molekül enthalten und die unter den Reak-
35 tionsbedingungen Halogenwasserstoff abspalten, kontinuierlich
oder diskontinuierlich zuführt.

Diese bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bietet ebenso wie die Zufuhr von Magnesiumverbindungen den Vorteil, daß die für die Umsetzung verwendeten Katalysatoren in ihrer Aktivität und Selektivität auch nach mehr als 1000 Stunden noch nahezu unverändert sind.

Als Halogenwasserstoffe können Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff bzw. deren Gemische eingesetzt oder durch Umsetzung von Halogenen mit Wasserstoff bzw. Synthesegas im Reaktionsraum erzeugt werden. Der bevorzugte Halogenwasserstoff ist Chlorwasserstoff.

Flüchtige organische Halogenverbindungen, die keinen Schwefel oder Stickstoff im Molekül enthalten und die unter den Reaktionsbedingungen Halogenwasserstoff abspalten, sind Alkyl-, Aryl- und Aralkylhalogenide mit einem oder mehreren Halogenatomen im Molekül, wie beispielsweise Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Ethyljodid, 1,1-Dichlorethan, Allylchlorid, tert.-Butylchlorid oder Benzylchlorid, ferner gesättigte oder ungesättigte Halogencarbonsäuren, -aldehyde, -alkohole oder -ether der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Reihe, zum Beispiel Mono-, Di- oder Trichloressigsäure, Jodessigsäure, Bromaceton, α,β -Dichlordiethylether, 3-Chlor-crotonsäure (cis- oder trans) und p-Chlorbenzoesäure. Weiterhin sind auch Carbonsäurehalogenide geeignet, wie z.B. Acetylchlorid, -bromid und -jodid oder Mono-, Di- oder Trichloracetylchlorid, die unter Einwirkung des bei der Synthesegas-Umsetzung entstehenden Wassers sehr leicht Halogenwasserstoff abspalten können. Die bevorzugte organische Halogenverbindung ist Acetylchlorid.

Es ist nicht erforderlich, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltung aus den flüchtigen organischen Halogenverbindungen quantitativ erfolgt, sondern es genügt bereits

die Abspaltung geringer Mengen Halogenwasserstoff, um die Lebensdauer der Katalysatoren wesentlich zu verlängern.

Die Halogenwasserstoffe oder die Halogenwasserstoff abspaltenden organischen Verbindungen werden zusammen mit den gasförmigen Reaktionskomponenten in die Reaktionszone gebracht, wobei verschiedene Methoden angewendet werden können. So kann man die Halogenwasserstoffe oder die organischen Halogenverbindungen in gelöster Form, beispielsweise als Lösung in Wasser, Ethanol oder Essigsäure, in den heißen Gasstrom einbringen. Es besteht weiter die Möglichkeit, das gesamte Reaktionsgas — oder im Nebenstrom nur einen Teil dieses Gasstromes — vor Eintritt in die Reaktionszone über die feste oder flüssige organische Halogenverbindung zu leiten. Durch Wahl der Gasmenge, des Drucks und der Temperatur kann dabei entsprechend dem Partialdruck der eingesetzten Verbindung die gewünschte Menge zugegeben werden. Weiter können die organischen Halogenverbindungen auch in imprägnierter Form auf einem inerten Träger wie Kieselsäure, Aluminiumoxid oder Kohle aufgebracht sein, über den dann die Reaktionskomponenten, d.h. CO und H₂, geleitet werden.

Die Halogenwasserstoffe bzw. die flüchtigen organischen Halogenverbindungen können kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Reaktionszone eingebracht werden. Bei der bevorzugten kontinuierlichen Zugabe beträgt ihre Konzentration im allgemeinen 0,01 bis 500 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 100 ppm, bezogen auf das Gewicht des über den Katalysator geleiteten Gasstroms. Bei diskontinuierlichem Zusatz können je nach der Dauer des Zusatzes gegebenenfalls auch größere Mengen dem Gasgemisch beigegeben werden. Die zugesetzten Mengen sind dabei umgekehrt proportional zur Dauer des Zusatzes.

35

Der den Halogenwasserstoff bzw. die flüchtige organische Halogenverbindung, Kohlenmonoxid und Wasserstoff

enthaltende Gasstrom wird dann an dem Rhodium, Magnesium und Halogenid enthaltenden Katalysator umgesetzt.

Bei der besonders bevorzugten Ausführungsform in einer Kreisgasapparatur, in der nach Abtrennung der kondensierbaren Reaktionsprodukte das nicht umgesetzte Gasgemisch nach Zugabe von frischem Synthesegas wieder in den Reaktor zurückgeführt wird, kann der Halogenwasserstoff bzw. die organische Halogenverbindung entweder dem Kreisgas, dem frischen Synthesegas oder dem Gemisch der beiden zugegeben werden.

Die beiden beschriebenen Maßnahmen zur Verlängerung der Lebensdauer der Katalysatoren - Zufuhr von Magnesiumverbindungen oder von Halogenwasserstoff bzw. organischer Halogenverbindung - können auch gemeinsam angewandt werden.

Beispiele

Beispiele 1-12 und Vergleichsbeispiele 1 und 2:

A) Allgemeine Versuchsbeschreibung

Die Apparatur besteht aus einem beheizten Reaktionsrohr von 1 m Länge und 16 mm innerem Durchmesser aus korrosionsbeständigem Stahl mit einer koaxial angebrachten Thermometerhülse von 6 mm äußerem Durchmesser, einem nachgeschalteten Kondensator, einer Vorlage für das Kondensat und einem Kompressor für die Rückführung eines Teils der nichtkondensierten Gase zum Reaktor (Kreisgas). Es werden jeweils 100 ml der unten beschriebenen Katalysatoren eingefüllt. Nach Spülen der Apparatur mit Stickstoff wird zunächst mit einem Synthesegas der Zusammensetzung 49 Vol.-% CO, 49 Vol.-% H₂, 1 Vol.-% CO₂, 1 Vol.-% N₂ (und geringe Mengen anderer Komponenten) ein Druck von

100 bar eingestellt und der Reaktor auf 275°C aufgeheizt. Während des Aufheizens und im weiteren Versuchsverlauf werden stündlich 450 Nl Synthesegas der obigen Zusammensetzung über die Saugseite des Kompressors dem Kreisgas
5 zugeführt und zusammen mit diesem über den Katalysator geleitet. Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wird in dem solegekühlten Kondensator auf etwa + 5°C abgekühlt und die kondensierten Anteile in der Vorlage aufgefangen. Das nicht kondensierte Restgas wird nach Vermischen mit
10 frischem Synthesegas über den Kompressor wieder dem Reaktor zugeführt. Zur Aufrechterhaltung des Drucks und zur Ausschleusung von Nebenprodukten wird ein Teil des Restgases über ein Druckhalteventil als Abgas abgeleitet. Nach dieser Methode werden die nachstehend beschriebenen
15 Katalysatoren geprüft. In der Tabelle sind die Laufzeit der Versuche, die Raumzeitausbeuten an sauerstoffhaltigen C₂-Produkten pro Liter Katalysator und Stunde bei Versuchsbeginn und -ende, die prozentuale Verteilung von Essigsäure, Acetaldehyd und Ethanol, bezogen auf den
20 C₂-Anteil des Kondensats, sowie die Selektivitäten zu diesen Verbindungen (in Mol.-% CO, bezogen auf umgesetztes CO) zusammengestellt. Geringe Mengen an entstandenem Ethylacetat bzw. Acetaldehyddiethylacetal werden in Essigsäure, Ethanol bzw. Acetaldehyd umgerechnet.

25

B) Katalysatorherstellung

Beispiel 1

30 40 g einer Kieselsäure mit 270 m²/g BET-Oberfläche, 1,22 ml/g Porenvolumen, 0,4 kg/l Schüttgewicht, einem pH von 7,4 (gemessen an einem Granulat von 2 - 3 mm Durchmesser), sowie einem Gehalt von 99,35 Gew.-% SiO₂ und 0,2 Gew.-% Na werden mit einer Lösung von 7,5 g
35 Magnesiumchlorid (56 %ig) in 45 ml Wasser getränkt, 2 Stunden bei 70°C und 2 Stunden bei 150°C getrocknet. Anschließend wird 30 Minuten bei 900°C gesintert. Nach

dem Erkalten wird mit einer Lösung von 5,7 g
RhCl₃ · x H₂O (37,8 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser getränkt
und in gleicher Weise wie oben getrocknet. Der Katalysator wird in einem Strömungsrohr aus Glas durch
5 3-stündiges Überleiten von 30 Nl/h Wasserstoff bei
225 - 275°C unter Normaldruck reduziert. Er enthält
nach der Reduktion 4,6 Gew.-% Rh, 2,3 Gew.-% Mg und
4,9 Gew.-% Cl.

10 Die Raumzeitausbeute beträgt zu Versuchsbeginn 470 g
sauerstoffhaltige C₂-Verbindungen pro Liter Katalysator
und Stunde. Davon entfallen 60 Gew.-% auf Essigsäure,
32,8 Gew.-% auf Acetaldehyd und 7,2 Gew.-% auf Ethanol.

15 Nach einer Versuchszeit von 620 Stunden beträgt der
Cl-Gehalt noch 3,8 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel 1 (mit Mg- und Halogen-freiem
Katalysator)

20 Es werden 6,1 g Rh(NO₃)₃ · 2 H₂O (31,8 Gew.-% Rh) in
45 ml Wasser gelöst und auf 40 g des in Beispiel 1
genannten Kieselsäureträgers aufgezogen. Nach einer
Ruhezeit von 2 Stunden wird der Katalysator bei 80°C
und 260 mbar unter Überleiten von 1 Nl/h Stickstoff
25 getrocknet. Der Katalysator wird, wie in Beispiel 1
angegeben, reduziert und enthält 4,6 Gew.-% Rh.

Vergleichsbeispiel 2 (mit Halogen-freiem Katalysator)

30 10,6 g Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O werden in 43 ml Wasser gelöst,
auf 40 g des in Beispiel 1 genannten Kieselsäure-
trägers aufgezogen, bei 120°C getrocknet und an-
schließend 30 Minuten bei 800°C gesintert. Nach dem
Erkalten wird mit einer Lösung von 6,3 g Rh(NO₃)₃ ·
35 2 H₂O (31,8 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser imprägniert,
bei 80°C im Vakuum von 260 mbar unter 1 Nl/h Stickstoff
getrocknet und wie in Beispiel 1 reduziert. Der Kataly-
sator enthält nach der Reduktion 4,6 Gew.-% Rh und

2,3 Gew.-% Mg.

Beispiel 2

5 Als Träger verwendet man ein natürliches, handelsübliches Magnesiumsilikat der folgenden Zusammensetzung:
56-60 Gew.-% SiO_2 , 1,2-3,5 Gew.-% Al_2O_3 , 0,5-1,3
Gew.-% Fe_2O_3 , 22,0-26,3 Gew.-% MgO, 5,5-8,0 Gew.-%
Summe CO_2 , Alkalioxide, CaO und TiO_2 . Der Glühverlust
10 beträgt 10 Gew.-%, das spez. Gewicht 2,45-2,6 g/ml
und die Korngröße 2-3 mm.

54 g (etwa 0,1 l) des oben beschriebenen Trägers
werden mit einer Lösung von 7,0 g $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
15 (37,8 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser getränkt und bei
150°C getrocknet. Man reduziert den Katalysator wie
in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit 60 Nl/h eines
Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff im Vol.-
Verhältnis 1:1, anstelle von 30 Nl/h Wasserstoff.
20 Der reduzierte Katalysator enthält 4,6 Gew.-% Rh,
13,5 Gew.-% Mg und 2,3 Gew.-% Cl. Nach 450 Stunden
Versuchszeit beträgt der Cl-Gehalt noch 2,1 Gew.-%.

Beispiel 3 (Reduktion im Reaktor)

25 54 g (etwa 0,1 l) des in Beispiel 2 beschriebenen
Trägers werden mit einer Lösung von 7,0 g $\text{RhCl}_3 \cdot$
 $x \text{H}_2\text{O}$ (37,8 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser getränkt und
bei 150°C getrocknet. 100 ml dieses Katalysators
30 werden unreduziert in den Reaktor gegeben, unter
einem Stickstoffstrom von 30 Nl/h drucklos bis auf
225°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur durch Über-
leiten von 60 Nl/h eines Gemisches von Kohlenmonoxid
und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1:1 reduziert.
35 In Abweichung von der allgemeinen Versuchsbeschreibung
wird mit dem Synthesegas bei 225°C ein Druck von 100
bar eingestellt und dann der Katalysator auf die
Reaktionstemperatur von 275°C aufgeheizt. Der Katalysator

enthält nach der Reduktion 4,6 Gew.-% Rh, 13,5 Gew.-% Mg und 2,25 Gew.-% Cl. Der Cl-Gehalt beträgt nach 420 Stunden Versuchsdauer noch 2,0 Gew.-%.

5 Beispiel 4

Es wird der in Beispiel 2 beschriebene natürliche Magnesiumsilikatträger gewaschen und getrocknet. Er hat danach folgende Zusammensetzung: 65,5 Gew.-% SiO_2 , 3,6 Gew.-% Al_2O_3 , 0,5 Gew.-% Fe_2O_3 und 14,0 Gew.-% MgO. Das Schüttgewicht beträgt 537 g/l, das Porenvolumen 0,99 ml/g.

54 g dieses Trägers werden mit einer Lösung von 7,0 g $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (37,8 Gew.-% Rh) in 49 ml Wasser getränkt und bei 150°C getrocknet. Der Katalysator wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode reduziert. Er enthält 4,6 Gew.-% Rh, 7,8 Gew.-% Mg und 2,9 Gew.-% Cl.

20 Beispiel 5

54 g des nach Beispiel 4 hergestellten Magnesiumsilikat-Trägers werden mit einer Lösung von 14,4 g $\text{Rh Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (27,2 Gew.-% Rh) in 49 ml Wasser getränkt und getrocknet. Die Reduktionsmethode ist die gleiche wie in Beispiel 1. Der reduzierte Katalysator enthält 6,0 Gew.-% Rh, 7,3 Gew.-% Mg und 7,3 Gew.-% Br. Im Laufe der 310-stündigen Versuchszeit nimmt der Br-Gehalt nur auf 6,6 Gew.-% ab.

30

Beispiel 6

Es werden 10 g $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (37,8 Gew.-% Rh) in 20 ml Wasser gelöst, mit einer Lösung von 18,2 g Kaliumjodid in 20 ml Wasser kalt vermischt und sofort nach dem Vermischen auf 54 g Magnesiumsilikat-Träger der in Beispiel 4 angegebenen Zusammensetzung aufgezogen.

Der imprägnierte Katalysator wird 48 Stunden bei Raum-

temperatur gelagert und anschließend bei 80°C im Vakuum unter Stickstoff getrocknet. Er enthält nach dem Trocknen 4,6 Gew.-% Rh, 5,5 Gew.-% Mg, 5,2 Gew.-% K, 16,9 Gew.-% J und 4,7 Gew.-% Cl.

5

Die Reduktion wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, durch 3-stündiges Überleiten von 30 Nl/h Wasserstoff bei 225 - 275°C unter Normaldruck durchgeführt. Nach der Reduktion enthält der Katalysator 4,7 Gew.-% Cl und 5,6 Gew.-% J.

10

Beispiel 7

40 g des in Beispiel 1 beschriebenen Trägers werden mit einer Lösung von 4,4 g $\left[\text{Rh} (\text{CO})_2 \text{Cl} \right]_2$ (Rh-Gehalt 52,94 Gew.-%) und 6,8 g wasserfreiem Magnesiumacetat in 43 ml Methanol getränkt und bei 80°C getrocknet. Der Katalysator, der 4,6 Gew.-% Rh, 2,3 Gew.-% Mg und 1,9 Gew.-% Cl enthält, wird ohne reduktive Vorbehandlung in den Reaktor gegeben.

20

Beispiel 8

40 g des in Beispiel 1 beschriebenen Trägers werden mit einer Lösung von 9,1 g $\text{Mg}_3 \left[\text{Rh} \text{Cl}_6 \right]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (24,8 Gew.-% Rh, 8,8 Gew.-% Mg) in 45 ml Methanol getränkt, bei 80°C getrocknet und, wie in Beispiel 1 beschrieben, reduziert. Nach der Reduktion enthält der Katalysator 4,6 Gew.-% Rh, 1,6 Gew.-% Mg und 4,0 Gew.-% Cl.

30

Beispiel 9 (Katalysatorherstellung mit Gefriertrocknung)

Es werden 4,9 g Mg $\left[\text{Rh}^{\text{I}} (\text{CO})_2 \text{Cl}_2 \right]_2$ (42,5 Gew.-% Rh) unter Stickstoff bei 0°C in 46 ml Methanol gelöst und auf 40 g eines gekühlten Kieselsäureträgers (Zusammensetzung wie in Beispiel 1) aufgezogen, auf -10°C abgekühlt und bei 13 mbar bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der fertige Katalysator enthält

35

4,6 Gew.-% Rh, 0,55 Gew.-% Mg und 3,2 Gew.-% Cl. 100 ml des Katalysators werden ohne weitere reduktive Behandlung in den Reaktor gefüllt.

5 Beispiel 10

Man verfährt wie in Beispiel 1, tränkt den $MgCl_2$ -haltigen, gesinterten Träger aber nach dem Erkalten mit einer Lösung von 2,4 g $RhCl_3 \cdot x H_2O$ (37,8 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser. Nach dem Trocknen wird der Katalysator in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise reduziert. Er enthält nach der Reduktion 2,0 Gew.-% Rh, 2,3 Gew.-% Mg und 3,8 Gew.-% Cl.

15 Beispiel 11

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet aber für die Imprägnierung mit $RhCl_3$ eine Lösung von 10,2 g $RhCl_3 \cdot x H_2O$ (37,8 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser. Die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie in Beispiel 1. Der reduzierte Katalysator enthält 8,0 Gew.-% Rh, 2,25 Gew.-% Mg und 5,4 Gew.-% Cl.

25 Beispiel 12

40 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselsäureträgers werden mit einer Lösung von 7,5 g $MgCl_2$ (56 %ig) und 5,0 g $RhCl_3 \cdot x H_2O$ (37,8 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser getränkt und 2 Stunden bei 70°C und 2 Stunden bei 150°C getrocknet. Der Katalysator wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,0 Gew.-% Rh, 2,3 Gew.-% Mg und 4,3 Gew.-% Cl.

35 c) Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle

Reaktionsbedingungen: 100 bar, 275°C, Einsatzgas 450 Nl/h CO:H₂ = 1:1, Katalysatorvolumen 0,1 l
 AcOH = Essigsäure, AcH = Acetaldehyd, ETOH = Ethanol

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung		Versuchsdauer in Stunden	Raumzeitausbeute an sauerstoffhaltigen C ₂ -Verb. in g/l·h		Zusammensetzung der C ₂ -Verbindungen in Gew.-%			Selektivität Mol & CO umgesetzt zu	
	Rh [Gew.-%]	Mg [Gew.-%]		Träger	Versuchsbeginn	Versuchsende	AcOH	AcH	ETOH	C ₂ -Verb.
1	4,6	2,3	SiO ₂	470	445	60,0	32,8	7,2	85,0	7,1
Vergl. bsp. 1	4,6	-	SiO ₂	52	33	42,3	11,5	46,1	48,0	30,0
Vergl. bsp. 2	4,6	2,3	SiO ₂	275	183	62,9	20,3	16,7	61,0	33,0
2	4,6	13,5	MgSiO ₃	415	338	19,2	12,7	63,1	78,0	17,5
3	4,6	13,5	MgSiO ₃	436	418	25,6	17,0	57,3	82,0	9,9
4	4,6	7,8	MgSiO ₃	495	462	29,6	12,5	57,8	90,5	5,9
5	6,0	7,3	MgSiO ₃	522	486	39,8	20,7	39,4	77,2	12,7
6	4,6	7,7	MgSiO ₃	422	387	53,1	17,1	29,8	82,5	10,9
7	4,6	2,3	SiO ₂	465	452	66,7	25,2	8,1	83,0	10,5
8	4,6	1,6	SiO ₂	480	435	56,7	26,7	16,6	86,0	9,8
9	4,6	0,55	SiO ₂	495	475	53,3	27,2	19,3	84,5	9,4
10	2,0	2,3	SiO ₂	370	352	62,1	28,7	9,2	78,5	13,0
11	8,0	2,3	SiO ₂	532	490	53,7	30,5	15,8	86,0	8,2
12	4,0	2,3	SiO ₂	410	375	50,7	35,1	14,2	78,2	12,8

0004653

Beispiel 13

100 g einer Kieselsäure mit $270 \text{ m}^2/\text{g}$ BET-Oberfläche, 1,27 ml/g Porenvolumen, 0,4 kg/l Schüttgewicht, einem pH von 7,4 (als Granulat von 2-3 mm Durchmesser) sowie einem Gehalt von 99,35 Gew.-% SiO_2 und 0,2 Gew.-% Na werden mit einer Lösung von 18,75 g Magnesiumchlorid (56 %ig) in 112 ml Wasser getränkt und dann 2 Stunden bei 70°C und 2 Stunden bei 150°C getrocknet. Anschließend wird 30 Minuten bei 900°C gesintert. Nach dem Erkalten wird die Kieselsäure mit einer Lösung von 14,25 g $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (37,8 Gew.-% Rh) in 112 ml Wasser getränkt und in gleicher Weise wie oben getrocknet. Der Katalysator wird in einem Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 75 Nl/h Wasserstoff bei 225 bis 275°C unter Normaldruck reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,6 Gew.-% Rh, 2,3 Gew.-% Mg und 4,9 Gew.-% Cl.

100 ml des Katalysators werden in ein als Reaktor dienendes senkrecht stehendes Strömungsrohr aus korrosionsbeständigem Stahl von 16 mm innerem Durchmesser und 1 m Länge gegeben, das mit äußerer Salzbadheizung, Temperaturmessvorrichtung, nachgeschaltetem Kühler, Vorlage für das Kondensat und Entspannungsvorrichtung versehen ist. Nach Spülen mit Stickstoff werden bei 120 bar und 280°C stündlich 235 Nl eines Gasgemisches, das 49 Vol.-% Kohlenmonoxid, 49 Vol.-% Wasserstoff, 1 Vol.-% CO_2 und geringe Mengen Stickstoff enthält, über den Katalysator geleitet. In das heiße Gasgemisch werden in einem vor dem Reaktor angebrachten, ebenfalls auf 280°C beheizten Vorheizer stündlich 10 ml einer wäßrigen 0.07 gewichtsprozentigen Magnesiumacetat-Lösung eingespritzt. Die Reaktionsgase werden nach Verlassen des Reaktors auf etwa $+5^\circ\text{C}$ abgekühlt und die nicht kondensierbaren Anteile entspannt. Es fallen als Kondensat stündlich etwa 27 g Essigsäure, 13 g Acetaldehyd und 4 g Ethanol in Form einer wäßrigen Lösung an, ent-

sprechend einer Raumzeitausbeute von 440 g an diesen sauerstoffhaltigen C₂-Produkten pro Liter Katalysator und Stunde. Geringe Mengen (etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die genannten C₂-Produkte) an entstandenem Ethylacetat
5 bzw. Acetaldehyddiethylacetal wurden in Essigsäure, Ethanol bzw. Acetaldehyd umgerechnet und sind in den angegebenen Werten enthalten. Dies gilt auch für die folgenden Beispiele.

Der CO-Umsatz beträgt 39.5 Vol.%, die Selektivität zu
10 den sauerstoffhaltigen C₂-Produkten 82 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Nach 1400 Stunden sind die Raumzeitausbeute, der CO-Umsatz und die Selektivität noch unverändert.

15 Vergleichsbeispiel 3:

Man verfährt wie in Beispiel 13, gibt jedoch anstelle der wäßrigen Magnesiumacetatlösung stündlich 10 ml destilliertes Wasser in den Vorheizer. Die Raumzeit-
20 ausbeute beträgt nach 200 Stunden gleichfalls 440 g sauerstoffhaltige C₂-Produkte, nach 550 Stunden noch 425 g, nach 1000 Stunden nur noch 320 g, jeweils pro Liter Katalysator und Stunde. Die prozentuale Zusammensetzung der C₂-Produkte ist die gleiche wie in Beispiel 13.
25 Der CO-Umsatz geht in dieser Zeit von 39.5 % auf 34.6 % und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C₂-Produkten von 82 % auf 68 % zurück.

Beispiel 14

30 In den Reaktor der in Beispiel 13 beschriebenen Apparatur werden 100 ml des dort genannten Katalysators gefüllt. Die Versuchsausführung ist die gleiche wie in Beispiel 13, es entfällt jedoch das Einspritzen der Magnesiumacetat-
35 lösung in den Vorheizer. Stattdessen werden in den Vorheizer 100 ml Kieselsäure gegeben, die mit einer Lösung von 20 g Magnesiumchlorid (56 %ig) in 35 g Wasser getränkt und anschließend getrocknet wurden. Die

Reaktionskomponenten Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden nun in derselben Zusammensetzung wie in Beispiel 13 über den Vorheizer in den Reaktor geleitet. Unter den in Beispiel 13 genannten Reaktionsbedingungen werden

5 stündlich 30,5 g Essigsäure, 10,5 g Acetaldehyd und 3,8 g Ethanol als wäßriges Kondensat erhalten. Der CO-Umsatz beträgt 38,7 %, die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C₂-Produkten 83,4 % bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Die Raumzeitausbeute, der CO-Umsatz und

10 die Selektivität sind auch nach mehr als 1200 Stunden noch unverändert.

Beispiel 15

15 Als Träger verwendet man ein natürlich vorkommendes, handelsübliches Magnesiumsilikat, das nach dem Waschen und Trocknen folgende Zusammensetzung hat: 65,5 Gew.-% SiO₂, 3,6 Gew.-% Al₂O₃, 0,5 Gew.-% Fe₂O₃ und 14,0 Gew.-% MgO. Das Schüttgewicht beträgt 537 g/l und das Poren-

20 volumen 0,99 ml/g.

108 g dieses Trägers (200 ml) werden mit einer Lösung von 12,6 g RhCl₃ · x H₂O (37,8 Gew.-% Rh) in 98 ml Wasser getränkt und bei 150°C getrocknet. Der Katalysator

25 wird in einem Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 75 Nl/h Stickstoff bei 225 bis 275°C unter Normaldruck reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,2 Gew.-% Rh, 7,9 Gew.-% Mg und 3,8 Gew.-% Cl.

30 100 ml des reduzierten Katalysators werden in den in Beispiel 14 beschriebenen Reaktor gegeben, der zusätzlich mit einem Kompressor für die Kreisgasführung eines Teils des Restgasgemisches versehen ist. Der Vorheizer wird mit 100 ml eines Kieselsäureträgers gefüllt, der vorher

35 mit einer Lösung von 15 g Magnesiumacetat in 40 g Wasser getränkt und anschließend getrocknet wurde.

Nach Spülen mit Stickstoff wird zunächst mit einem

Synthesegas (49 Vol.-% CO, 49 Vol.-% H₂, 1 Vol.-% CO₂,
Spuren N₂) ein Druck von 120 bar eingestellt und der
Katalysator auf 280°C aufgeheizt. Während des Auf-
heizens und im weiteren Versuchsverlauf werden stündlich
5 300 Nl des Synthesegases über die Saugseite des Kom-
pressors dem Kreisgas zugeführt und zusammen mit dem
Kreisgas erst durch den auf 280°C beheizten Vorheizer
und anschließend durch den Reaktor geleitet. Das den
Reaktor verlassende Gasgemisch wird in einem solegekühlten
10 Kondensator auf ca. + 5°C abgekühlt, und die kondensierten
Anteile werden in der Vorlage aufgefangen. Das nicht
kondensierte Restgas wird nach Mischung mit Frischgas
über den Kompressor wieder dem Vorheizer und dem Reaktor
zugeführt. Zur Konstanthaltung des Drucks und zur
15 Ausschleusung von Nebenprodukten wird ein Teil des
Restgases über ein Druckhalteventil als Abgas abgeleitet.

Es fallen stündlich 49 g sauerstoffhaltige C₂-Verbindungen
(15 g Essigsäure, 6 g Acetaldehyd und 28 g Ethanol) in
20 Form einer wässrigen Lösung an, entsprechend einer Raum-
zeitausbeute von 490 g/lh. Der CO-Umsatz beträgt durch-
schnittlich 35 % vom Einsatz und die Selektivität zu
den sauerstoffhaltigen C₂-Produkten 86.6 %, bezogen auf
umgesetztes Kohlenmonoxid. Raumzeitausbeute, CO-Umsatz
25 und Selektivität sind nach 1200 Stunden noch unverändert.

Vergleichsbeispiel 4:

Man verfährt wie im Beispiel 15, füllt aber den Vorheizer
30 mit reiner, nicht getränkter Kieselsäure. Unter sonst
gleichen Versuchsbedingungen wie im Beispiel 15 und
unter Verwendung von 100 ml Katalysator der dort ge-
nannten Zusammensetzung liegt die Raumzeitausbeute in
den ersten 380 Stunden bei 475 g sauerstoffhaltigen
35 C₂-Produkten pro Liter Katalysator und Stunde, nach ins-
gesamt 720 Stunden bei 435 g/lh und nach 1200 Stunden
noch bei 360 g/lh, bei gleicher prozentualer Zusammen-
setzung des Produktgemisches wie im Beispiel 15. Der

CO-Umsatz fällt in der genannten Zeit von 35 % auf 28,6 % und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C₂-Produkten von 36 % auf 77,9 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid.

5

Beispiel 16

100 g einer Kieselsäure mit 270 m²/g BET-Oberfläche, 1,27 ml/g Porenvolumen, 0,4 kg/l Schüttgewicht, einem pH von 7,4 (als Granulat von 2-3 mm Durchmesser), sowie einem Gehalt von 99,35 Gew.-% SiO₂ und 0,2 Gew.-% Na werden mit einer Lösung von 14,7 g Magnesiumchlorid (56 %ig) in 112 ml Wasser getränkt und dann 2 Stunden bei 70°C sowie 2 Stunden bei 150°C getrocknet. Anschließend wird 30 Minuten bei 800°C gesintert. Nach dem Erkalten wird die Kieselsäure mit einer Lösung von 14,0 g RhCl₃ · x H₂O (38,0 Gew.-% Rh) in 112 ml Wasser getränkt und in gleicher Weise wie oben getrocknet. Der Katalysator wird in einem Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 75 Nl/h Wasserstoff bei 225 bis 275°C unter Normaldruck reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,5 Gew.-% Rh, 1,8 Gew.-% Mg und 4,7 Gew.-% Cl.

100 ml des Katalysators werden in ein als Reaktor dienendes senkrecht stehendes Strömungsrohr aus korrosionsbeständigem Stahl von 16 mm innerem Durchmesser und 1 m Länge gegeben, das mit äußerer Salzbadheizung, Temperaturmessvorrichtung, nachgeschaltetem Kühler, Vorlage für das Kondensat und Entspannungsvorrichtung versehen ist.

Nach Spülen mit Stickstoff werden bei 100 bar und 290°C stündlich 320 Nl eines Gasgemisches, das 49 Vol.-% Kohlenmonoxid, 49 Vol.-% Wasserstoff, 1 Vol.-% CO₂ und geringe Mengen Stickstoff enthält, über den Katalysator geleitet. In das heiße Gasgemisch werden in einem vor dem Reaktor angebrachten, ebenfalls auf 290°C beheizten

Vorheizer stündlich 10 ml einer wäßrigen 0,1 gewichtsprozentigen Salzsäure eingespritzt.

Die Reaktionsgase werden nach Verlassen des Reaktors
5 auf etwa + 5°C abgekühlt und die nicht kondensierten
Anteile entspannt. Es fallen als Kondensat stündlich
etwa 34 g Essigsäure, 8 g Acetaldehyd und 4,5 g Ethanol
in Form einer wäßrigen Lösung an, entsprechend einer
Raumzeitausbeute von 465 g an diesen sauerstoffhaltigen
10 C₂-Produkten pro Liter Katalysator und Stunde. Geringe
Mengen (etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die genannten C₂-
Produkte) an entstandenem Ethylacetat bzw. Acetal-
dehyddiethylacetal wurden in Essigsäure, Ethanol bzw.
Acetaldehyd umgerechnet und sind in den angegebenen
15 Werten enthalten. Dies gilt auch für die folgenden
Beispiele.

Der CO-Umsatz beträgt 30 Mol.%, die Selektivität zu den
sauerstoffhaltigen C₂-Produkten 80,6 %, bezogen auf
20 umgesetztes Kohlenmonoxid. Nach 1450 Stunden beträgt die
Raumzeitausbeute noch 450 g pro Liter Katalysator und
Stunde. Die Selektivität ist unverändert.

Vergleichsbeispiel 5:

25 Man verfährt wie in Beispiel 16, gibt jedoch anstelle der
verdünnten Salzsäure stündlich 10 ml destilliertes
Wasser in den Vorheizer. Die Raumzeitausbeute beträgt
nach 200 Stunden gleichfalls 465 g sauerstoffhaltige
30 C₂-Produkte, nach 750 Stunden noch 410 g und nach 1200
Stunden nur noch 370 g, jeweils pro Liter Katalysator
und Stunde. Die prozentuale Zusammensetzung der C₂-
Produkte ist die gleiche wie in Beispiel 16. Der CO-
Umsatz geht in dieser Zeit von 30 % auf 27,5% und die
35 Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C₂-Produkten von
80,6 auf 69,6 % zurück.

Beispiel 17:

Als Träger verwendet man ein natürlich vorkommendes, handelsübliches Magnesiumsilikat, das nach dem Waschen und Trocknen folgende Zusammensetzung hat: 65.5 Gew.-% SiO_2 , 3,6 Gew.-% Al_2O_3 , 0,5 Gew.-% Fe_2O_3 und 14.0 Gew.-% MgO. Das Schüttgewicht beträgt 537 g/l und das Porenvolumen 0,99 ml/g.

108 g dieses Trägers (200 ml) werden mit einer Lösung von 12,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (37,8 Gew.-% Rh) in 98 ml Wasser getränkt und bei 150°C getrocknet. Der Katalysator wird in einem Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 75 Nl/h Stickstoff bei 225 bis 275°C unter Normaldruck reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,1 Gew.-% Rh, 7,5 Gew.-% Mg und 3,6 Gew.-% Cl.

100 ml des reduzierten Katalysators werden in den in Beispiel 16 beschriebenen Reaktor gegeben, der zusätzlich mit einem Kompressor für die Kreisgasführung eines Teils des Restgasgemisches versehen ist.

Nach Spülen mit Stickstoff wird zunächst mit einem Synthesegas (49 Vol.-% CO , 49 Vol.-% H_2 , 1 Vol.-% CO_2 , Spuren N_2) ein Druck von 100 bar eingestellt und der Katalysator auf 290°C aufgeheizt. Während des Aufheizens und im weiteren Versuchsverlauf werden stündlich 350 Nl des Synthesegases über die Saugseite des Kompressors dem Kreisgas zugeführt und zusammen mit dem Kreisgas erst durch den auf 290°C beheizten Vorheizer und anschließend durch den Reaktor geleitet. In den Vorheizer werden stündlich 18 ml einer 0,3 gewichtsprozentigen Lösung von Methylchlorid in Methanol gegeben. Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wird in einem solegekühlten Kondensator auf ca. + 5°C abgekühlt, und die kondensierten Anteile werden in der Vorlage aufgefangen. Das nicht kondensierte Restgas wird nach Mischung mit Frischgas über den Kompressor wieder dem Vorheizer und dem

Reaktor zugeführt. Zur Konstanthaltung des Drucks und zur Ausschleusung von Nebenprodukten wird ein Teil des Restgases über ein Druckhalteventil als Abgas abgeleitet.

5 Es fallen stündlich 48 g sauerstoffhaltige C_2 -Verbindungen (14 g Essigsäure, 5 g Acetaldehyd und 29 g Ethanol) in Form einer wäßrigen Lösung an, entsprechend einer Raumzeitausbeute von 480 g/l·h. Der CO-Umsatz beträgt durchschnittlich 32 % vom Einsatz und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C_2 -Produkten 79,6 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Raumzeitausbeute, CO-Umsatz und Selektivität sind nach 1750 Stunden noch unverändert.

15 Vergleichsbeispiel 6:

Man verfährt wie im Beispiel 17, dosiert aber in den Vorheizer stündlich 18 ml Methanol. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie im Beispiel 17 und unter Verwendung von 100 ml Katalysator der dort genannten Zusammensetzung liegt die Raumzeitausbeute in den ersten 400 20 Stunden bei 470 g sauerstoffhaltigen C_2 -Produkten pro Liter Katalysator und Stunde, nach insgesamt 800 Stunden bei 460 g/l·h und nach 1250 Stunden noch bei 425 g/l·h bei gleicher prozentualer Zusammensetzung des Produktgemisches wie im Beispiel 17. Der CO-Umsatz fällt in der 25 genannten Zeit von 31 % auf 29,5 % und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C_2 -Produkten von 80,5 % auf 76,5 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid.

30

Beispiel 18:

Man verfährt wie in Beispiel 17, gibt aber in den Vorheizer anstelle der methanolischen Methylenchlorid-Lösung stündlich 35 25 ml Diethylether. Die Raumzeitausbeute zu den sauerstoffhaltigen C_2 -Produkten fällt unter diesen Bedingungen von 490 g/l·h nach 100 Stunden bis auf 450 g/l·h nach

800 Stunden ab. Im weiteren Versuchsverlauf werden dann in den Vorheizer 25 ml einer 0,2 gewichtsprozentigen Lösung von Acetylchlorid in Diethylether gegeben. Die Raumzeitausbeute bleibt jetzt praktisch konstant und beträgt nach insgesamt 1800 Stunden Versuchszeit noch 440 - 445 g pro Liter Katalysator und Stunde.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd und gegebenenfalls ihren Folgeprodukten durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff in Gegenwart von Rhodium, dadurch gekennzeichnet, daß man
5 einen Katalysator verwendet, der auf einem Träger Salze oder Komplexverbindungen des Rhodiums in einer Wertigkeitsstufe unter drei, Halogenidionen und als Cokatalysator Magnesium in Form von Salzen oder Komplexverbindungen enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Träger Kieselsäure oder Silikate verwendet.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenidionen Chloride verwendet.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Rhodium, Magnesium und Halogenid in Form der Komplexverbindung $Mg_3 \left[\overline{RhCl_6} \right]_2$ oder $Mg \left[\overline{Rh(CO)_2Cl_2} \right]_2$ einsetzt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salze oder Komplexverbindungen des Rhodiums in einer Wertigkeitsstufe unter drei durch Reduktion von entsprechenden geträgerten Verbindungen des dreiwertigen Rhodiums unterhalb 300°C erzeugt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionszone Magnesiumsalze oder -verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen verdampfbar sind, während der Umsetzung zusammen mit den gasförmigen Einsatzkomponenten kontinuierlich oder diskontinuierlich zuführt.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,

daß man Magnesiumacetat oder Magnesiumchlorid verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß man der Reaktionszone Halogenwasserstoff oder
5 flüchtige organische Halogenverbindungen, die keinen
Schwefel oder Stickstoff im Molekül enthalten und die
unter den Reaktionsbedingungen Halogenwasserstoff
abspalten, während der Umsetzung zusammen mit den gas-
förmigen Einsatzkomponenten kontinuierlich oder
10 diskontinuierlich zuführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, .
daß man als Halogenwasserstoff Chlorwasserstoff ver-
wendet.
15
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß man als organische Halogenverbindung Acetylchlorid
verwendet.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	FR - A - 2 317 260 (UNION CARBIDE) * Ansprüche; Seite 23, Zeile 12 - Seite 24, Zeile 23 *	1-10	C 07 C 27/06 31/08 47/06 53/08
	--		
	FR - A - 2 296 608 (UNION CARBIDE) * Ansprüche 1,6,7,9; Seite 11, Zeilen 1-15; Seite 13, Zeilen 11-25 *	1-10	
	--		
	FR - A - 2 296 609 (UNION CARBIDE) * Ansprüche 1,8-10; Seite 14, Zeilen 4-25; Seite 16, Zeilen 20-25; Seite 29, Zeile 31 - Seite 23, Zeile 22 *	1-10	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. ²) C 07 C 27/06
	--		
	FR - A - 2 326 399 (UNION CARBIDE) * Ansprüche 1,6; Seite 15, Zeile 20 - Seite 16, Zeile 3; Seite 17, Zeile 28 - Seite 18, Zeile 7 *	1-10	
	--		
	FR - A - 2 326 397 (UNION CARBIDE) * Ansprüche ; Seite 13, Zeilen 3-22; Seite 15, Zeile 19 - Seite 16, Zeile 19; Seite 20, Zeile 35 - Seite 21, Zeile 25 *	1-10	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
A	FR - A - 2 234 257 (UNION CARBIDE) * Ansprüche 1,3,4; Seite 8, Zeilen 14-26; Seite 16, Zeile 31 - Seite 17, Zeile 30 *	1-10	
	--		
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	28-06-1979	DELHOMME	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0004653
Nummer der Anmeldung

EP 79 10 0992
-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<p><u>FR - A - 2 277 804</u> (UNION CARBIDE)</p> <p>* Anspruch 1; Seite 5, Zeilen 9-26; Seite 14, Zeilen 9-35 *</p> <p>--</p>	1-10	
A	<p><u>FR - A - 2 234 256</u> (UNION CARBIDE)</p> <p>* Ansprüche 1,10,11; Seite 5, Zeilen 9-30; Seite 20, Zeile 4 - Seite 21, Zeile 14 *</p> <p>--</p>	1-10	
A	<p><u>US - A - 3 989 799</u> (E.S. BROWN)</p> <p>* Ansprüche 1,3,19,20,22,23,25,26; Spalte 9, Zeilen 27-35 *</p> <p>----</p>	1-10	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl.)