

Alcohol 30/4.02

Herr Willroth & Giesen.

Über die Verwendung von
Zink - ². kommunizieren
als Kontakt f. die Magnesium-
pyrophosph.

133001531

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

133001532

Leuna Werke, den 25. Januar 1928.

B e r i c h t Nr. 169

Dr. Willfroth, Dr. Giesen

Über die Verwendung von Zink- und Chrom-

Mineralien

als Kontakte für die Methanolsynthese.

Januar 1928.

Über die Verwendung von Zink- und Chrommineralien als
Kontakte für die Methanolsynthese.

Im Anschluss an die Versuche zur Erhöhung der Festigkeit des Methanol-Kontaktes (siehe Bericht vom 3. 6. 1926 und 5.1.1928) prüften wir auch einige natürlich vorkommende Zink- und Chrommineralien auf ihre Brauchbarkeit zur Methanol-Katalyse, da man annehmen konnte, dass durch die in den Mineralien enthaltene Gangart die hohe Festigkeit auch bei den Reaktionsbedingungen der Katalyse erhalten bleibt.

Es wurden von der Firma De Haen folgende Mineralien beschafft:

- | | |
|------------------|-------------|
| 1) Zinkblende | 6) Adamin |
| 2) Zinkspat | 7) Zinkit |
| 3) Kieselzinkerz | 8) Uwasowit |
| 4) Zinkblüte | 9) Chromit. |
| 5) Willemit | |

Die Prüfung erfolgte zunächst in kleinen Versuchsofen (10 ccm Kontakt, 1500 Ltr/Std. Kreislaufgas von Betriebsdruck). Die Temperatur wurde meist allmählich von 18 auf 25 Millivolt gesteigert - jede Temperatur mindestens 24 Stunden gehalten - und dann wieder allmählich auf 19 - 20 Millivolt erniedrigt, um eine doppelte Kontrolle zu haben. Außerdem wurde stets ein Ofen mit Normalkontakt unter den jeweils gleichen Bedingungen in Betrieb gehalten. Dieser liefert bei 20 - 22 Millivolt das 6 - 7 fache Kontaktvolumen. Die anfallenden Produkte wurden gemessen und zur Beurteilung ihrer Qualität, Spez. Gew., Refraktion und Bromzahl bestimmt.

- 2 -

1.) Versuche mit Zinkblende.

Analyse: 8,4 % Fe
 11,4 % Gangart
 37,2 % Zn
 28,5 % S
 7,5 % Pb

Rest geringe Mengen Cu, Mn, Mg, Ca.

Die rohe Blende zeigte keinerlei Wirkung. (Kontakt Nr. 327). Nach Behandlung mit Chromsäure traten bereits geringe Mengen Methanol auf. (Kontakt Nr. 328).

Die Blende wurde dann abgeröstet. Auch jetzt war ihre Wirksamkeit fast Null (Kontakt Nr. 329), während die abgeröstete - mit Chromsäure imprägnierte Blende bereits das doppelte bis dreifache Kontaktvolumen an Methanol lieferte. (Kontakt Nr. 330)
Trotz eines Gehaltes von ca. 12 % Eisen in der abgerösteten Blende enthielt das Methanol nur 7 % Wasser.

- 3 -

Kontakt	Temp. M. Volt	Methanol		Bemerkungen.
		ccm/Std.	Sp. Gew.	
327	18	-	-	Blende roh
	20	-	-	
	21	-	-	
	22	-	-	
	23	-	-	
328	18	6,8	0,855	Blende roh mit CrO_3 behandelt.
	20	8,7	0,844	
	21	8,8	0,837	
	22	3,2	0,890	
	23	6,5	0,908	
329	18	-	-	Blende abgeröstet
	20	-	-	
	21	-	-	
	22	1,4	0,950	
	23	2,0	0,890	
330	18	2,2	0,870	Blende abgeröstet mit CrO_3 behandelt.
	20	6,4	0,833	
	21	13,5	0,818	
	22	26,3	0,821	
	23	31,2	0,813	
	22	24,2	0,810	
	21	18	0,816	

Es wurde nun versucht, durch Entfernung des Eisens die Leistung des Kontaktes evtl. noch zu erhöhen. Behandlung mit Salzsäure bringt die Blende zum Zerfall. Deshalb wurde die abgeröstete Blende mit Wasserstoff reduziert und dann mit CO-reichem Gas (Frischgas 30 % CO) bei 180 - 200° und 200 at. Druck das Eisen als $\text{Fe}(\text{CO})_5$ herausgelöst. Die Blende behielt nach dieser Behandlung ihre volle Festigkeit, sie wurde dann mit Chromsäure imprägniert.

Kontakt 353. Blende abgeröstet, mit CO enteisent, mit CrO_3 getränkt.

Temp. M.-V.	ccm Methanol	spez. Gew.
18	2,6	0,868
19	4,5	0,843
20	10,7	0,828
21	16,0	0,819
22	19,6	0,816
23	26,5	0,814
24	25,8	0,818
25	26,0	0,813
20	17,6	0,821
21	18,4	0,817
22	23,8	0,814
23	11,6	0,814
20	10,5	0,817

Kontakt 354. Blende abgeröstet, mit H_2 reduziert, mit CO enteisent, mit CrO_3 getränkt.

Temp. M.-V.	ccm Methanol	spez. Gew.
18	4,5	0,875
19	8,9	0,836
20	13,7	0,830
21	17,7	0,824
22	20,2	0,822
23	25,2	0,824
24	28,0	0,824
23	30,4	0,820
20	22,5	0,817
21	24,2	0,815
22	27,5	0,814
23	26,0	0,807
20	19,0	0,816.

Eine wesentliche Besserung gegenüber der nicht enteisenten Blende (Kontakt Nr. 330) trat sonach nicht ein. Das Temperatur-optimum liegt etwa 50° höher als bei Normalkontakt, die Leistung beträgt 50 % von der des Normalkontaktes.

Der Versuch mit durch CO-reiche Gase (Frischgas 30% CO) enteisenter Zinkblende wurde dann im Kilo-Ofen wiederholt, gab aber kein befriedigendes Ergebnis.

2.) Versuche mit Zinkspat.

Analyse: 7,0 % SiO_2
1,2 % Al_2O_3
3,0 % Fe_2O_3
0,3 % CaO
0,3 % MgO
0,3 % Na_2O
59,6 % ZnO
25,8 % CO_2 .

Der rohe Zinkspat zeigte bereits geringe Wirksamkeit, (Kontakt Nr. 211) besonders bei höheren Temperaturen. (25 M.-V.). Die Wasserbildung ging nach längerer Betriebszeit zurück; anfangs bei 20 M.Volt 70 % Wasser, später bei 20 M. Volt nur noch 20 % Wasser.

Der mit Chromsäure behandelte Zinkspat (Kontakt Nr. 250) lieferte bei 21 M.-V. bereits das doppelte Kontaktvolumen. Durch Erhitzen bis auf 25 M.-V. ist die aktivierende Wirkung der Chromsäure stark zurückgegangen, denn der Kontakt gab dann nur noch das einfache Kontaktvolumen bei 21 M.-V. und das Produkt enthielt 23 % Wasser gegen vorher 13 % Wasser.

Der Zinkspat wurde dann erst ausgeglüht (N_2 -Strom) und danach mit Chromsäure imprägniert. (Kontakt Nr. 251). Die Wirksamkeit ist wesentlich gesteigert, es fiel fast das dreifache Kontaktvolumen an Methanol an mit nur geringem Wassergehalt (7 - 8 % bei 20 M.-V.). Der Einfluss des Erhitzens auf 25 M.-V. ist hier nicht so schädlich als bei Kontakt Nr. 250.

Der Versuch, die Kohlensäure und evtl. das Eisen durch Behandlung des Zinkspats mit Salzsäure zu entfernen, schlug fehl. Der so vorbehandelte, mit Chromsäure imprägnierte Kontakt war geringer in der Leistung, der Wassergehalt des Produktes höher. (Kontakt Nr. 252).

Enteisenung unter Druck bei 200° (Kontakt Nr. 253) und nachfolgendes Tränken mit Chromsäure (Kontakt Nr. 254) sowie Enteisenung nach vorhergegangener Reduktion mit Wasserstoff (Kontakt Nr. 255) und nachfolgendes Tränken mit Chromsäure (Kontakt Nr. 256) bedeutete keine Verbesserung.

Am wirksamsten in Bezug auf Menge und Qualität des Produktes erwies sich also ausgeglühter Zinkspat, der mit Chromsäure imprägniert ist. Die Festigkeit leidet durch das Ausglühen nicht. Die erreichte Leistung betrug etwa die Hälfte von der des Normalkontaktes, jedoch von geringerer Qualität.

Temp.M.V.	Zinkspat Kontakt 211		Zinkspat mit CrO ₃ beh. Kontakt 250	
	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	2,7	0,918	15,3	0,853
19	1,4	0,959	14,7	0,849
20	2,3	0,959	17,6	0,829
21	2,0	0,952	20,0	0,830
22	6,0	0,858	17,9	0,830
23	7,0	0,858	14,4	0,844
24	7,8	0,862	13,0	0,858
25	8,8	0,865	12,4	0,820
24	8,0	0,863	11,6	0,880
23	7,1	0,854	11,5	0,871
22	5,7	0,852	11,0	0,858
21	4,4	0,856	10,3	0,854
20	3,3	0,853	8,4	0,850
19	2,5	0,874	5,0	0,863

133001540

- 8 -

Zinkspat, geglüht, CrO_3 Kontakt 251			Zinkspat, HCl , CrO_3 Kontakt 252	
Temp. M. V.	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	4,9	0,876	1,2	0,978
19	10,7	0,837	1,5	0,966
20	27,0	0,815	2,0	0,923
21	23,7	0,822	3,0	0,886
22	27,2	0,818	6,5	0,855
23	28,0	0,823	8,6	0,861
24	24,4	0,844	10,0	0,893
25	22,8	0,865	20,8	0,985
24	24,0	0,840	8,8	0,877
23	27,0	0,823	5,8	0,862
22	24,2	0,816	4,2	0,853
21	20,9	0,812	3,1	0,850
20	16,8	0,814	2,3	0,855
19	8,0	0,819		

Zinkspat mit CO unter Druck enteisent.

Kontakt 253 (ohne CrO_3)Kontakt 254 (mit CrO_3)

Temp.M.-V.	ccm/Methanol	sp.Gew.	ccm/Methanol	sp.Gew.
18	-	-	10,5	0,862
19	1,0	0,979	13,9	0,840
20	1,2	0,974	16,6	0,840
21	1,2	0,978	20,3	0,836
22	3,0	0,870	18,8	0,836
23	3,5	0,879	18,2	0,838
24	3,7	0,886	18,3	0,853
25	4,5	0,896	18,5	0,843
24	4,2	0,880	6,1	0,885
23	3,5	0,872	4,4	0,870
22	2,2	0,864	3,0	0,868
21	1,9	0,861	1,6	0,863
20	1,8	0,850	2,0	0,850
19	-	-	-	-

Zinkspat mit H_2 bei 600° reduziert, dann mit Co enteisent.Kontakt 255 (ohne CrO_3)Kontakt 256 (mit CrO_3)

Temp.M.-V.	ccm/Methanol	sp.Gew.	ccm/Methanol	sp.Gew.
18	0,8	0,961	6,5	0,875
19	1,2	0,952	12,4	0,835
20	1,7	0,974	21,0	0,824
21	3,0	0,949	25,2	0,826
22	4,0	0,872	20,0	0,817
23	4,7	0,875	22,1	0,821
24	5,4	0,880	22,0	0,825
25	6,8	0,883	19,9	0,842
24	6,7	0,875	21,5	0,843
23	5,5	0,871	16,0	0,828
22	4,0	0,870	15,2	0,824
21	2,5	0,866	12,4	0,821
20	2,4	0,854	9,2	0,819
19	-	-	4,0	0,824

3.) Versuch mit Kieselzinkerz.

Das unter dieser Bezeichnung von De Haen bezogene Mineral erwies sich nach der Analyse als ein Zinkspat von sehr geringem SiO_2 - und Eisengehalt. Auf unsere diesbezügl. Rückfrage erhielt wir ein zweites Muster ähnlicher Zusammensetzung. Den Fundort des Minerals konnte uns De Haen leider nicht angeben.

Analyse:	Muster I	Muster II.
SiO ₂	1,7	2,8
Al ₂ O ₃	0,4	1,4
Fe ₂ O ₃	1,6	1,8
CaO	1,1	-
MgO	1,2	0,4
ZnO	60,7	59,4
CO ₂	32,2	32,9

Beide Muster gaben nach Imprägnierung mit Chromsäure bereits gute Resultate in Bezug auf Leistung und Qualität des Produktes.
(Kontakt 212 und 239).

Temp. M.-V.	Muster I mit CrO ₃ Kontakt 212		Muster II mit CrO ₃ Kontakt 239	
	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	19,2	0,835	7,8	0,831
19	18,2	0,834	12,5	0,824
20	22,2	0,823	17,0	0,824
21	26,0	0,827	26,5	0,824
22	25,1	0,828	27,0	0,825
23	28,7	0,836	28,8	0,827
24	-	-	21,1	0,829
23	17,4	0,834	19,7	0,826
22	15,6	0,838	16,2	0,824
18	8,4	0,845	14,2	0,820

Die folgenden Versuche wurden mit Muster I weitergeführt. Das Mineral wurde gegläht und dann mit CrO₃ behandelt. (Kontakt 244). Die Qualität des Produktes war besser. Dann wurde das geglähte Mineral vor dem Tränken mit Chromsäure erst mit Salzsäure behandelt.

Eine erhebliche Leistungs- und Qualitätssteigerung war die Folge
(Kontakt 245).

geglüht und mit CrO_3
Kontakt 244

geglüht, mit HCl , dann mit
 CrO_3 behandelt.

Kontakt 245

Temp.M.-V.	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	2,3	0,854	7,3	0,833
19	10,8	0,827	13,7	0,819
20	16,8	0,820	22,0	0,813
21	21,8	0,815	33,7	0,810
22	25,5	0,815	36,1	0,811
23	25,8	0,817	37,2	0,813
24	25,5	0,821	-	-

Enteisenung mit CO bei 200° unter 200 atm brachte keine Verbesserung, auch nicht nach vorhergehender Reduktion mit Wasserstoff
(Kontakt Nr. 247, 248, 249).

Mit CO -enteisent
dann mit CrO_3 be-
handelt.
Kontakt 247

mit H_2 reduziert
Kontakt 248

Kontakt 248 mit CrO_3
behandelt
Kontakt 249

Temp.M.-V.	ccm/Methanol	Sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	12,8	0,819	1,1	0,836	6,9	0,824
19	24,5	0,813	-	-	11,0	0,817
20	29,3	0,813	2,8	0,858	13,0	0,810
21	33,9	0,812	2,3	0,884	21,0	0,812
22	33,5	0,814	3,0	0,871	23,8	0,809
23	32,1	0,826	2,6	0,873	26,2	0,810
24	-	-	3,6	0,876	-	-

Die geeignetste Vorbehandlung dieses Minerals war also Ausglühen, Auslaugen mit Salzsäure und nachfolgendes Tränken mit Chromsäure, nach gründlichem Auswaschen der Salzsäure. Der so präparierte Kontakt kam auf 60 % der Leistung des Normalkontaktes und lieferte Methanol guter Qualität.

Wir beabsichtigen deshalb einen Versuch im Kilo-Ofen auszuführen und liessen uns eine grössere Menge des Minerals kommen. Leider erwies sich dieses als ein normales Kieselzinkerz, das infolge seines hohen SiO_2 - Gehaltes keinen wirksamen Kontakt abgab.

(Kontakt 324). Von dem ursprünglich unter der Bezeichnung Kieselzinkerz bezogenen Mineral konnte uns De Haen nichts mehr beschaffen.

Analyse:	SiO_2	25,3
	Al_2O_3	0,4
	Fe_2O_3	2,6
	CaO	2,1
	MgO	0,4
	SO_3	0,1
	CO_2	0,9
	Mn_2O_3	8,4
	ZnO	59,9

Kontakt 324	Temp. M. - V.	ccm/Methanol	spez. Gew.
	18	1,1	0,852
	19	0,6	0,852
	20	1,2	0,858
	21	2,3	0,873
	22	3,0	0,877
	23	3,7	0,875

4.) Versuche mit Zinkblüte.

Analyse:	SiO ₂	1,2
	R ₂ O ₃	0,5
	MgO	6,0
	CO ₂	19,9
	ZnO	62,3
	PbO	0,1
	Na ₂ O	0,7
	Glühverlust	9,5

Wir erhielten Zinkblüte von 6 verschiedenen Fundorten. Zuerst untersuchten wir ein Mineral vom Rauschenberg bei Reichenhall, das vorstehende Zusammensetzung hatte. Diese Zinkblüte gab bereits in rohem Zustande, besonders aber nach Imprägnieren mit Chromsäure sehr gute Resultate. (Kontakt Nr. 296, 297).

Zinkblüte roh Kontakt 296			Zinkblüte mit CrO ₃ Kontakt 297	
Temp. M. - V.	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
19	20,1	0,818	27,2	0,810
20	18,8	0,828	35,0	0,809
21	15,5	0,838	35,6	0,808
22	17,8	0,832	44,8	0,808
22	15,8	0,830	46,3	0,808
23	17,6	0,830	44,3	0,809
24	18,4	0,826	46,3	0,808
22	17,0	0,825	52,1	0,804
21	12,8	0,828	46,9	0,805
20	10,3	0,832	39,1	0,807
19	8,7	0,841	33,0	0,808

Der Versuch zeigt, dass der Kontakt 297 in Bezug auf Leistung und Qualität des Produktes dem Normalkontakt - bei etwa höherer Temperatur - gleichkommt.

Auffallend war, dass der Kontakt, trotzdem das Mineral

so wenig Gangart besitzt, nach dem Behandeln mit Chromsäure - wa.
mit CO₂ - Verlust verbunden ist - seine Festigkeit behielt. Viel-
leicht ist diese ebenso wie bei den jetzt im Betrieb benutzten Kon-
takten 288 und 355 (Zinkoxyd-Magnesia s. Bericht vom 5. 1. 1928)
auf den MgO - Gehalt zurückzuführen. Überraschend ist ferner, dass
der verhältnismässig hohe Magnesiagehalt keinen nachteiligen Ein-
fluss auf die Qualität des Produktes ausübt. Nicht nur spez. Ge-
wicht, sondern auch Refraktion und Bronzahl waren normal.

Die anderen Proben Zinkblüte (zwei aus Tirol, 1 aus
Kärnten, 2 aus Santander) verhielten sich sehr verschieden. Hier-
von hatten wir nur wenig Material.

Die Prüfung der mit Chromsäure behandelten Mineralien er-
gab folgendes:

Zinkblüte Tirol I			Zinkblüte Tirol II		Zinkblüte Raibl (Kärnten)	
Kontakt 311			Kontakt 312		Kontakt 313	
Temp. M.-V.	ccm Methanol	sp. Gew.	ccm Methanol	sp. Gew.	ccm Methanol	sp. Gew.
19	0,5	0,819	15,6	0,819	12,8	0,815
20	-	-	6,8	0,819	18,0	0,812
21	-	-	8,5	0,821	31,3	0,810
22	0,7	0,850	7,0	0,831	32,8	0,811
21	3,6	0,863	2,4	0,867	35,6	0,808
22	2,8	0,873	2,8	0,855	31,5	0,808
23	1,8	0,863	5,0	0,846	33,5	0,803
20	3,2	0,861	1,0	0,878	27,0	0,806
19	1,9	0,855	0,4	0,877	15,5	0,810

Zinkblüte
Santander II

Kontakt 314

Temp.M.-V. ccm/Methanol sp. Gew.

19	29,4	0,817
20	19,0	0,823
21	17,6	0,854
22	9,7	0,836
21	3,2	0,878
22	3,7	0,895
23	6,7	0,888
20	4,5	0,851
19	5,7	0,826

Zinkblüte
Santander I

Kontakt 315

ccm/Methanol sp. Gew.

27,0	0,809
36,0	0,805
55,3	0,806
37,0	0,813
30,4	0,807
6,0	0,910
13,6	0,861
29,7	0,810
40,4	0,806

Vermutlich bestehen zwischen den einzelnen Proben Unterschiede in der Gangart.

Wir führten dann noch einige Versuche mit dem Reichenhaller Mineral aus. Es wurde mit Wasserstoff reduziert, im CO-Strom enteisen und dann mit Chromsäure bzw. Kaliumbichromat imprägniert. (Kontakt 303 und 304).

Zinkblüte enteisen mit CrO_3 getränkt
Kontakt 303

Temp.M.-V.	ccm/Methanol	spez. Gewicht
18	18,9	0,812
19	23,0	0,808
20	34,2	0,805
21	42,7	0,804
22	45,9	0,803
23	45,2	0,805
24	38,9	0,809
23	45,6	0,805
22	48,1	0,802
21	46,4	0,802

Zinkblüte enteisent mit K_2CrO_7 geränkt

Kontakt 304

Temp. M.-V.	Gas Ltr/Std	ccm Methanol	sp. Gew.	% Öl ausgesalzen
18	1500	2,8	0,837	
19	1500	4,3	0,823	
20	1500	5,4	0,828	
23	150	2,7	0,843	23
24	150	4,9	0,845	24
24	150	6,6	0,853	23,5
24	150	5,4	0,847	24,5
24	150	5,5	0,846	20,0
24	150	5,6	0,844	25,0

Die Resultate zeigen, dass die Vorbehandlung mit Wasserstoff und Kohlenoxyd keinen merkbaren Einfluss ausübt. Die Beobachtungen mit Kontakt 297 konnten beim Kontakt 303 bestätigt werden.

Das Ergebnis bei Kontakt 304 lässt erkennen, dass man zu einem recht gut wirkenden Ölkontakt auf diese Weise gelangen kann. Die Leistung an höher kondensierten Produkten ist grösser, als bei dem geschmolzenen Zinkoxyd-Kaliumbichromat-Kontakt und eine Verruŕung war nicht festzustellen.

Die Versuche mit der Zinkblüte stimmen also vollkommen überein mit den Beobachtungen am Zinkoxyd-Magnesia Kontakt.

(Bericht v. 5. 1. 1928)

5.) Versuche mit Willemmit.

Analyse:	SiO ₂	25,9
	Al ₂ O ₃	1,3
	Fe ₂ O ₃	1,3
	CaO	0,6
	MgO	2,6
	ZnO	60,4
	Mn ₂ O ₃	7,0

Die Versuche wurden ähnlich wie mit Zinkspat durchgeführt. Das rohe Mineral zeigte fast keine Wirkung (213), der aktivierende Einfluss der Chromsäurebehandlung trat wieder deutlich in Erscheinung (Kontakt 264), während die übrige Vorbehandlung, wie Ausglühen (265), HCl-Extraktion (266), sowie Enteisenung (267, 268, 269, 270) keine bemerkenswerte Steigerung der Leistung brachte. Das Mineral scheint sonach wenig geeignet als Kontaktgrundlage.

Temp. M. - V.	Willemmit roh Kontakt 213		Willemmit + CrO ₃ Kontakt 264	
	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	0,4	-	1,5	0,840
19	0,4	-	4,5	0,838
20	0,8	0,870	7,0	0,833
21	1,1	0,865	8,3	0,838
22	1,3	0,867	6,3	0,856
23	1,8	0,884	5,6	0,892
24	1,9	0,872	3,5	0,881
23	2,0	0,870	2,2	0,885
22	1,8	0,885	1,7	0,893
21	1,2	0,880	1,3	0,900

133001550

18 -

Willemitt ausgeglüht CrO_3
Kontakt 265

Willemitt ausgeglüht
 HCl , CrO_3
Kontakt 266

Temp. M.-V.	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	0,2	-	1,5	0,845
19	2,0	0,845	2,5	0,860
20	3,6	0,841	2,6	0,859
21	5,4	0,839	3,3	0,867
22	7,4	0,842	3,0	0,884
23	7,3	0,854	3,0	0,891
24	7,4	0,856	3,5	0,887
23	7,6	0,851	2,1	0,910
22	5,7	0,853	2,0	0,907

Willemitt mit Co enteisent
Kontakt 267

Nr. 267 + CrO_3
Kontakt 268

18	-	-	1,0	-
19	-	-	3,8	0,837
20	-	-	5,0	0,838
21	0,4	-	7,3	0,841
22	0,7	0,887	7,2	0,855
23	1,3	0,916	5,5	0,862
24	1,8	0,910	6,2	0,874
23	1,4	0,910	5,5	0,868
22	1,1	0,911	4,1	0,874
21	0,8	0,899	3,2	0,874

- 19 -

Willemit mit H_2 reduziert
dann mit CO enteisent
Kontakt 269

Nr. 269 + CrO_3

Kontakt 270

Temp. M.-V.	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
13	-	-	4,5	0,817
19	-	-	9,3	0,817
20	-	-	14,5	0,814
21	1,2	0,870	17,7	0,819
22	1,8	0,888	17,7	0,822
23	2,1	0,896	13,3	0,842
24	3,2	0,919	11,4	0,834
23	3,6	0,933	11,4	0,828
22	3,4	0,931	9,6	0,829
21	2,2	0,958	10,0	0,836

Am besten war der nach Reduktion mit Wasserstoff durch
Kohlenoxyd enteisente Kontakt nach Imprägnieren mit Chromsäure.

(270) nach Erhitzen bis auf 24 M.V. ließ seine Wirkung sehr nach.

6.) Versuche mit Adamin.

Analyse:	As	24,8
	Zn	42,1
	Cu	3,2
	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,16
	Alkalien	0,6

Es waren deutlich zwei verschiedene Arten von Kristallen
an dem Material zu unterscheiden, solche von gelbgrüner und andere
von blaugrüner Farbe; die gelbgrünen Kristalle waren vorherrschend
und wurden zur Analyse sowie zu den Versuchen benutzt. Das rohe

Mineral zeigte bereits eine recht gute Wirkung. (322) die sich durch Imprägnieren mit Chromsäure etwa verdoppelte, (333) während durch eine vorübergehende Behandlung mit Wasserstoff und Aktivieren mit Chromsäure ein Kontakt erhalten wurde (334) der in Bezug auf Leistung und Qualität des Produktes dem Normalkontakt gleichkam. Auch der nicht mit Wasserstoff reduzierte Kontakt 333 wurde nach vorübergehendem Erhitzen mit Betriebsgas unter Druck auf 24 M.V. in seiner Wirkung besser. Das Arsen muss also vorher möglichst weitgehend entfernt werden.

Adamin gelbgrün Kontakt 322			Adamin Blaugrün Kontakt 323	
Temp. M.-V.	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	4,6	0,839	4,5	0,972
19	9,8	0,835	12,6	0,852
20	13,2	0,838	12,0	0,853
21	13,0	0,844	12,6	0,865
22	13,4	0,845	11,3	0,872
23	12,0	0,860	9,3	0,873
24	10,8	0,862	3,5	0,903
23	10,0	0,853	-	-
22	9,2	0,854	3,9	0,916
21	8,0	0,858	2,1	0,931

Adamin gelbgrün + CrO_3

Kontakt 333

Adamin gelbgrün mit H_2
reduziert dann mit CrO_3

Kontakt 334

Temp. M. -V.	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	2,0	0,901	7,6	0,857
19	7,7	0,871	13,6	0,834
20	8,3	0,854	24,0	0,821
21	12,9	0,841	35,4	0,818
22	16,7	0,831	43,7	0,812
23	24,1	0,820	51,6	0,808
24	23,2	0,825	52,0	0,811
23	26,9	0,814	56,3	0,806
22	27,5	0,811	58,2	0,804
21	25,1	0,808	53,4	0,802

7.) Versuche mit Zinkit.

Analyse: ZnO 94,4 % MgO Spuren CaO - SiO_2 0,2 Al_2O_3 } 0,5 Fe_2O_3 } Mn_2O_3 4,9

Auch hier tritt die aktivierende Wirkung der Chromsäure wieder sehr auffallend hervor. Während das rohe Mineral (Kontakt 280) überhaupt nicht katalysierte, war nach der Chromsäurebehandlung (281) Methanolbildung festzustellen. Noch besser wurde der Kontakt, nachdem das Mineral vorher mit Wasserstoff reduziert und mit Kohlenoxyd entleert war. Es wurde damit etwa 60 % der lei-

Leistung des Normalkontaktes erreicht. Das anfallende Produkt war von guter Qualität, (316) trotz des Gehaltes an Mangan-oxyd. Bei dem hohen Gehalt an Zinkoxyd von 94 % hätte man eine bessere Wirkung erwarten sollen.

Zinkit roh Kontakt 280			Zinkit + CrO ₃ Kontakt 281		Zinkit mit H ₂ redu- ziert, mit CO ent- eisent, dann CrO ₃ Kontakt 316	
Temp. M.-V.	ccm Methanol	sp. Gew.	ccm Methanol	sp. Gew.	ccm Methanol	sp. Gew.
18	0,8	1,0	1,0	0,945	-	-
19	0,8	1,0	2,0	0,930	8,8	0,815
20	0,3	1,0	7,6	0,864	13,0	0,812
21	-	-	Öfen defekt	-	27,2	0,808
22	-	-	-	-	29,4	0,807
22	-	-	-	-	31,4	0,807
23	-	-	-	-	55,0	0,808
20	-	-	-	-	19,9	0,810
19	-	-	-	-	11,2	0,817

8.) Versuche mit Uwasowit.

Analyse:	SiO ₂	39,6
	Al ₂ O ₃	23,3
	Fe ₂ O ₃	4,1
	CaO	24,2
	MgO	0,6
	Na ₂ O	2,2
	Cr ₂ O ₃	2,9

Dieses Mineral katalysierte im rohen Zustande fast gar nicht (214). Es wurde dann versucht, durch Imprägnieren mit Zinksalzen (271) unmittelbar, oder nach vorherigem Glühen (272)

sowie durch Enteisung mit Kohlenoxyd (274, 275) und durch Reduktion mit Wasserstoff und nachfolgende Enteisung mit Kohlenoxyd (276, 277) die Wirkung zu steigern.

Uwasewit roh Kontakt 214			Uwasewit mit Zn Kontakt 271	
Temp. M. - V	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	1,1	0,878	1,0	0,888
19	1,1	0,875	-	-
20	1,4	0,864	-	-
21	1,9	0,873	-	-
22	1,8	0,878	0,1	-
23	2,0	0,883	0,4	0,828
24	2,3	0,893	0,5	-

Uwasewit gegläht + Zn Kontakt 272			Uwasewit gegläht, HCl, Zn Kontakt 273	
18	1,4	0,858	1,0	0,903
19	1,5	0,850	0,8	0,885
20	2,4	0,847	0,8	0,893
21	2,5	0,844	1,2	0,868
22	3,5	0,854	2,2	0,892
23	3,2	0,842	2,0	0,863
24	3,5	0,849	2,6	0,863

Uwasewit mit CO enteisent
Kontakt 274

Nr. 274 + Zn - Salz
Kontakt 275

Temp. M.-V.	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	3,3	0,944	1,4	0,908
19	10,5	0,972	0,7	0,972
20	4,9	0,960	0,7	0,879
21	6,9	0,969	0,8	0,878
22	11,8	0,981	0,6	-
23	2,5	0,963	1,0	0,873
24	0,9	0,928	1,0	0,898

Uwasewit mit H₂ reduziert
CO enteisent
Kontakt 276

Nr. 276 + Zn - Salz
Kontakt 277

18	1,2	0,958	0,7	0,848
19	-	-	0,2	0,879
20	0,2	-	0,1	-
21	0,1	-	0,3	0,888
22	0,2	-	0,5	0,888
23	0,0	-	1,5	0,893
24	0,1	-	2,8	0,913

Bezüglich Menge und Qualität des Produktes war das ge-
glühte mit Zinksalz präparierte Mineral am besten; es hatte je-
doch noch nicht 10 % der Leistung des Normalkontaktes; Jeden-
falls ist der Zinkoxydgehalt zu niedrig und vermutlich liegt
das Chrom nicht in der richtigen, für die Katalyse zweckmüssi-
gen Oxydationsstufe vor. So konnten wir bei anderen Versuchen
beobachten, dass grünes Chromoxyd (Cr₂O₃) mit Zinkoxyd gemischt
nur einen mässig wirkenden Kontakt liefert und zwar sowohl das
aus Ammoniumbichromat durch Verbrennen als auch das aus
Chromhydroxydgel durch Trocknen bei niedriger Temperatur erhal-
ten.

Wahrscheinlich muss das Chrom, wenn es gut aktivieren soll, im $\text{CO} - \text{H}_2$ - Gemisch aus der sechswertigen Form zu einer ganz bestimmten Oxydstufe reduziert werden, die sich nur bei oder unterhalb der Methanolbildungstemperatur einstellt. Denn wenn chromsäurereiche Kontakte beim Reduzieren durchgehen auf über 25 M. Volt, dann werden sie unwirksam. Es gelang uns nicht, solche Kontakte wieder zur Katalyse brauchbar zu machen; auch Ausglühen mit Sauerstoff nützte nichts. Nach Untersuchungen von W ö h l e r (Ztschr. phys. Chem. 62. 400) soll Chromoxyd selbst bei 1200° von reinem Sauerstoff noch nicht merklich oxydiert werden.

9.) Versuche mit Chromit.

Analyse:	SiO_2	3,5
	Al_2O_3	2,6
	Fe_2O_3	16,7
	CaO	5,5
	MgO	18,3
	Na_2O	0,3
	Cr_2O_3	53,3

Die Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt, wie mit dem Mineral Uwasewit.

Temp. M. - V.	Chromit roh		Chromit + Zn-Salz	
	Kontakt 210		Kontakt 257	
	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	0,4	-	-	-
19	0,3	0,865	0,8	0,830
23	0,6	0,850	1,8	0,870
22	1,2	0,835	1,7	0,840
21	0,7	0,843	1,2	0,839
20	0,3	-	0,6	0,839
24	1,0	0,914	3,3	0,918
25	1,9	0,921	5,9	0,953
24	1,6	0,917	5,5	0,943
23	1,1	0,900	6,0	0,916

Chromit geglüht + Zn-Salz

Kontakt 258

Chromit geglüht dann HCl
dann Zn-Salz

Kontakt 259

Temp. M. - V	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	0,6	-	-	-
19	0,8	0,855	0,1	-
23	1,3	0,880	3,6	0,934
22	1,7	0,845	4,5	0,915
21	1,2	0,854	2,2	0,879
20	0,6	-	0,6	0,889
24	7,6	0,944	5,1	0,943
25	15,3	0,968	7,6	0,964
24	12,3	0,967	7,0	0,955
23	7,8	0,942	6,7	0,949

Chromit durch CO
entleert
Kontakt 260

Nr. 260 + Zn-Salz

Kontakt 261

18	-	-	0,4	-
19	-	-	1,1	0,855
23	0,1	0,915	1,9	0,878
22	0,3	-	2,6	0,860
21	0,1	-	2,0	0,859
20	-	-	1,3	0,859
24	1,0	0,944	3,4	0,895
25	1,8	0,939	4,2	0,904
24	1,7	0,932	4,1	0,890
23	1,2	0,923	3,3	0,875

Chromit durch H_2 reduziert
CO enteisent
Kontakt 262

Nr. 262 + Zn-Salz

Kontakt 263

Temp. M. - V	ccm/Methanol	sp. Gew.	ccm/Methanol	sp. Gew.
18	0,2	-	0,2	-
19	0,4	-	0,7	0,854
23	0,1	-	1,1	0,865
22	0,6	-	1,6	0,848
21	0,1	-	1,1	0,849
20	0,1	-	0,6	0,859
24	0,4	0,874	2,0	0,882
25	0,9	0,883	2,8	0,895
24	1,2	0,871	2,7	0,893
23	0,9	0,870	1,9	0,874

Obwohl der Chromgehalt etwa 20 mal so hoch ist als bei Uwasowit, konnte keine bessere Wirkung erzielt werden. Ein geringer Einfluss des Zinkzusatzes ist zwar auch hier zu beobachten, jedoch gelang es nicht, die Leistung nennenswert zu steigern, noch die starke Wasserbildung zurückzudrängen. Die Gründe dürften dieselben sein, wie sie bei Uwasowit ausgeführt sind.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Es wurden einige Zink- und Chrom-Mineralien auf ihre Brauchbarkeit zur Methanolkatalyse untersucht mit der Absicht, einen Kontakt von höherer Festigkeit zu finden.

Von den Zinkmineralien bewährte sich am besten die Zinkblüte, die mit Chromsäure getränkt ohne weiteres einen dem Normalkontakt gleichwertigen Kontakt liefert. Dann folgte Adamin, der nach Reduktion mit Wasserstoff (zwecks Austreibung des Arsens) und Imprägnieren mit Chromsäure ebenfalls dem Normalkontakt gleichkommt. Beide Kontakte sind von höherer Festigkeit als der Normalkontakt. Leider sind diese beiden Mineralien von relativ seltenem Vorkommen und daher sehr teuer.

Die übrigen untersuchten Zinkmineralien stehen in ihrer Leistung - auch nach verschiedener Aufbereitungsweise - hinter dem Normalkontakt weit zurück.

Die mit Zinksalzen imprägnierten Chrom-Mineralien ergaben keinen brauchbaren Methanol-Kontakt. Das Chrom liegt hier nicht in der richtigen Oxydstufe vor und der Zinkoxydgehalt ist zu niedrig.

Jedenfalls zeigen die vorstehenden Untersuchungen, ebenso wie andere Versuchsreihen mit Zinkchromat auf indifferenten Trägern, dass als Kontaktgrundlage für die katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds zu sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen das Zinkoxyd bisher unübertroffen ist.

Die Wahl des aktivierenden Zusatzes ist dann massgebend

für die Richtung, nach der die Folgereaktionen fortschreiten. Vielleicht bewirkt das Zinkoxyd zunächst die Vereinigung von $\text{CO} + \text{H}_2$ zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Nach Untersuchungen von Taylor (Journ. Americ. Chem. Soc. 1927 S. 2468) hat ZnO ein weit höheres Adsorptionsvermögen für $\text{CO} + \text{H}_2$ Gemische als Metalle.

Auch das Studium der ausländischen Patentliteratur betr. Methanolsynthese bestätigt die Tauglichkeit des Zinkoxyds für einen praktisch brauchbaren Methanolkontakt. Die Erfinder kommen - auf mehr oder weniger umständlichen Wegen, die nur eingeschlagen werden, um unsere Patente zu umgehen - doch schließlich alle auf die Kombination: Viel Zinkoxyd mit wenig Chrom zurück. (Patart, Dupont, Casale, Commers. Solv. Corp.)

Da inzwischen der Zinkoxyd-Magnesia-Chrom Kontakt sich bezügl. Festigkeit im Betrieb sehr gut bewährt hat, erübrigt es sich, die Mineralien zur Gewinnung eines festeren Kontaktes heranzuziehen.

Weil man jedoch, wie die Versuche gezeigt haben, mit gewissen Mineralien sehr leicht zu einem brauchbaren Methanolkontakt gelangen kann, wurde es für zweckmässig erachtet, die Verwendung derselben durch Einfügen einiger Beispiele in ältere - noch nicht ausgelegte - Anmeldungen ¹⁾ zu schützen.

Die Versuche wurden in der Zeit August - Dezember 1926 ausgeführt.

Willeman

ges. Eisen

1) O.Z. Nr. 2599 (B 108 556 IV 120)
C.Z. " 2622 (B 108 377 IV 120)