



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.04.79 (P. 214643)

Pierwszeństwo: 04.04.78 dla zastrz. 1, 2, 3, 4
10.06.78 dla zastrz. 5 i 6
18.11.78 dla zastrz. 7, 8, 9
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.80

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1984

Int. Cl.⁸ C07C 27/06
C07C 31/08
C07C 47/06
C07C 53/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Hoechst, Aktiengesellschaft Frankfurt n. Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania kwasu octowego, etanolu, aldehydu octowego i ewentualnie ich produktów pochodnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu octowego, etanolu, aldehydu octowego i ewentualnie ich produktów pochodnych przez reakcję monotlenku węgla z wodorem na katalizatorach na nośniku zawierających rod metaliczny.

Z opisów patentowych RFN nr 2 503 233 i 2 503 204 wiadomo już, że reakcja fazy gazowej gazu syntezowego, to znaczy mieszanin monotlenku węgla i wodoru, na katalizatorach zawierających rod, może prowadzić w zasadzie do utworzenia mieszanin produktów zawierających tlen o dwóch atomach węgla w cząsteczce, takich jak kwas octowy, etanol, i/albo aldehyd octowy.

Selektywność w odniesieniu do poszczególnych związków zależy od warunków reakcji i można na nią wpływać przez dodanie soli żelaza na korzyść etanolu.

Z opisu patentowego RFN nr 2 628 463 wiadomo również, że przez dodanie manganu do katalizatorów zawierających rod, można polepszyć ich aktywność/lub w celu uzyskania takiej samej aktywności zmniejszyć ilość rodu, bez decydującej zmiany selektywności w odniesieniu do związków zawierających tlen. Ma to jednak ten skutek, że ze zwiększoną aktywnością katalizatorów otrzymuje się również zwiększoną ilość produktów ubocznych, co powoduje konieczność dodatkowych nakładów na ich oddzielenie i ewentualnie ich zużytkowanie. Tak np. z tablicy zamieszczonej w opisie patentowym RFN nr 2 628 463 wynika, że najbardziej aktywne z wymienionych tam katalizatorów osiągają wydajność na jednostkę czasu i objętości więcej niż 350 g (do powyżej 400 g) produktów zawierających tlen na litr katalizatora i na godzinę, jednakże ogólna selektyw-

2

ność w odniesieniu do tych produktów C₂ nie przekracza 60%, w przeliczeniu na przereagowany monotlenek węgla 40% i więcej przereagowanego monotlenku węgla reaguje z utworzeniem innych produktów, np. węglowodorów.

5 Zadaniem wynalazku jest zatem polepszenie selektywności zawierających rod metaliczny katalizatorów do reakcji gazu syntezowego w odniesieniu do produktów C₂ zawierających tlen, i tym samym zwiększenie opłacalności takiego procesu dla tych technicznie znaczących produktów pośrednich.

10 Obecnie znaleziono, że aktywność i/albo selektywność katalizatorów rodu metalicznego można polepszyć, jeśli zawierają one jako współkatalizatory sole albo związki kompleksowe magnezu albo związki magnezu z tlenkami pierwiastków grup III-VI układu okresowego, oraz jony halogenku.

15 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu octowego, etanolu, aldehydu octowego i ewentualnie ich produktów pochodnych przez reakcję monotlenku węgla z wodorem na katalizatorach na nośniku zawierających rod metaliczny, który polega na tym, że katalizatory zawierają dodatkowo jony halogenku i sole i/albo związki kompleksowe magnezu i/albo związki magnezu z tlenkami pierwiastków III-VI grupy układu okresowego.

20 Istnieje tym samym nowego rodzaju układ działający współkatalitycznie, który w porównaniu z poznanymi dotychczas współkatalizatorami (mangan i żelazo) wykazuje polepszoną ogólną selektywność w odniesieniu do wymienionych związków zawierających tlen (kwas octowy, etanol, aldehyd octowy i ewentualnie ich produkty pochod-

ne). Nieoczekiwane jest przy tym to, że inaczej niż w przypadku manganu i żelaza, które występują w kilku stopniach wartościowości i których właściwości katalityczne polegają na ogół na zmianie ich wartościowości (katalizatory redoks), z magnezem dany jest element do sterowania selektywności, który występuje tylko w jednej stabilnej wartościowości (dwuwartościowy). Należy się zatem liczyć z tym, że funkcja magnezu razem z niezbędnymi według wynalazku jonami halogenku w mechanizmie reakcji wymiany gazu syntezowego z utworzeniem zawierających tlen produktów C₂ jest zasadniczo inna niż w przypadku manganu albo żelaza. Nie było również do przewidzenia, że ten sposób oddziaływania wywiera wpływ w takim rozmiarze na zwiększenie aktywności i selektywności ~~rodu, że opłacalność niniejszego procesu zostanie znacznie~~ ~~poproszona~~.

Związki węgla zawierające tlen, które powstają w sposobie według wynalazku z wysoką selektywnością, stanowią: kwas octowy, etanol i/ albo aldehyd octowy, ponadto takie produkty, które mogą być utworzone w reakcji następczej, np. przez estryfikację albo kondensację, z tych produktów w warunkach reakcji. Zaliczają się do nich np. octan etylu i acetal dwuetylowy aldehydu octowego.

Udział innych zawierających tlen związków o trzech albo więcej atomach węgla w cząsteczce jest bardzo niewielki i wynosi normalnie poniżej 10% molowych, w odniesieniu do przereagowanego monotlenku węgla. Ogólna selektywność w odniesieniu do zawierających tlen związków C₂, włącznie z produktami przekształconymi w octan etylu i acetal dwuetylowy aldehydu octowego, wynosi na ogół powyżej 75%, w odniesieniu do przereagowanego monotlenku węgla. Pozostały monotlenek węgla przereagowuje poza wymienionymi zawierającymi tlen produktami o 3 i więcej atomach węgla w zasadzie na metan i inne gazowe węglowodory i w niewielkiej mierze na dwutlenek węgla.

Odpowiednie związki magnezu stanowią proste nieorganiczne albo organiczne sole magnezu, jak np. chlorek, bromek, azotan, mrówczan i octan. Poza tym można stosować tlenek, wodorotlenek albo węglany magnezu, jeśli przeprowadzi się je przez traktowanie kwasem mineralnym albo kwasami karboksylowymi w wymienione sole. Nadają się również związki kompleksowe magnezu z ligandami nieorganicznymi albo organicznymi, jak np. trójklorek potasowomagnezowy, sześciometylenoczteroaminodwuchlorek magnezu albo acetyloacetonian magnezu. Szczególnie przydatne są związki magnezu z tlenkami pierwiastków grup III-VI układu okresowego, np. naturalne albo syntetyczne gliniany, glinokrzemiany, metakrzemiany, ortokrzemiany, tytania, cyrkoniany i chromiany magnezu przy czym związki te można stosować jednocześnie również jako substancję nośną dla rdzu.

Można jednak wiązać również magnez za pomocą wymiany jonów na wymieniaczach jonowych, które są trwałe w warunkach reakcji i nadają również jako nośniki dla rdzu, np. znane jako sita molekularne naturalne albo syntetyczne glinokrzemiany.

Jako halogenki można stosować chlorki, bromki albo jodki metali I-VIII grupy układu okresowego, ponieważ chodzi tylko o anion. Szczególnie korzystne są halogenki magnezu albo rdzu, które mogą być również utworzone na nośniku np. przez reakcję naniesionych na nośnik tlenków, wodorotlenków albo węglanów tych obydwóch pierwiastków ze związkami organicznymi odszczepiającymi chlorowcowodór (jak 1,1-dwuchloroetan).

Jako nośniki katalizatora można stosować zwykle materiały nośnikowe o różnych powierzchniach właściwych. Korzystne są nośniki o powierzchniach właściwych 50—1000 m²/g. Nadają się do tego celu np. kwas krzemowy, naturalne albo syntetyczne krzemiany pierwiastków II i VIII grupy układu okresowego (zatem np. krzemiany magnezu, wapnia, glinu, ziem rzadkich, tytanu, cyrkonu, manganu), ponadto tlenek glinu, tlenek cyrkonu, dwutlenek toru, pięciotlenek wanadu, zeolity i spinele.

W celu wytworzenia katalizatorów nasycza się albo impregnuje nośniki katalizatora składnikami aktywnymi jednocześnie albo w kolejnych etapach i następnie katalizator poddaje się redukcji.

Przy zastosowaniu tlenków pierwiastków III-VI grupy układu okresowego jako nośnika katalizatora korzystna metoda wytwarzania katalizatorów polega na tym, że związek magnezu i halogenek (które mogą być również identyczne) nanosi się na nośnik i impregnowany nośnik przez spiekanie w podwyższonej temperaturze przeprowadza się w mieszaniny tlenek magnezu z pierwiastkiem III-VI grupy, np. w krzemian magnezu, i następnie impregnuje się związkiem rdzu.

Redukcję zastosowanego związku rdzu do rodu metalicznego przeprowadza się przez traktowanie środkami redukującymi takimi jak wodór albo monotlenek węgla albo ich mieszaniny albo np. metanol w temperaturze powyżej 300°C, korzystnie w temperaturze 350—550°C. Na ogół celowe jest przeprowadzenie redukcji nie za pomocą nierozcieńczonych środków redukujących lecz z dodatkową zawartością gazów obojętnych, np. azotu, dwutlenku węgla albo też gazów szlachetnych.

Stężenie rdzu, magnezu i halogenków w katalizatorach można zmieniać w szerokich granicach. Na ogół wartości te wynoszą 0,1—20% wagowych dla rdzu, 0,1—25% wagowych dla magnezu i 0,01—20% wagowych dla jonów halogenku. Korzystne są katalizatory zawierające 1,0—10% wagowych rdzu, 0,1—20% wagowych magnezu i 0,05—15% wagowych halogenków.

W celu przeprowadzenia sposobu według wynalazku mieszaniny gazowe, które składają się całkowicie albo w przeważającej części z monotlenku węgla i wodoru i oprócz tego mogą ewentualnie zawierać jeszcze inne składniki, takie jak azot, argon, dwutlenek węgla albo metan, prowadzi się przez katalizator. Stosunek molowy monotlenku węgla i wodoru można przy tym zmieniać w szerokich granicach. Korzystny jest stosunek molowy 5:1 do 1:5 a zwłaszcza 3:1 do 1:3. Temperatura reakcji wynosi na ogół 175—375°C, korzystnie 200—350°C, a ciśnienie reakcji 1—300 .10⁵Pa, korzystnie 20—200 .10⁵Pa.

Celowe jest także do siebie temperatury i ciśnienia, aby zapewnić wysoką selektywność w odniesieniu do związków zawierających tlen i uprzywilejowane w wyższej temperaturze egzotermiczne tworzenie metanu utrzymuje się na niewielkim poziomie. Stosuje się dlatego korzystnie wysokie ciśnienie i możliwie niską temperaturę. Przemiana monotlenku węgla powinna przy tym wynosić na ogół poniżej 50%, ponieważ wyższe przemiany mogą łatwo prowadzić do zwiększonego tworzenia produktów ubocznych, przy czym obok metanu, dwutlenku węgla i węglowodorów gazowych mogą występować również wyżejcząsteczkowe węglowodory ciężkie i produkty zawierające tlen.

Dla przeprowadzenia procesu korzystna jest faza gazowa. Można stosować w tym celu konwencjonalne reaktory z warstwą nieruchomą, przy czym w celu lepszego odpro-

wadzenia ciepła korzystne jest utrzymywanie niewielkiej grubości warstwy katalizatora. Przydatne są również reaktory z ruchomą warstwą katalizatora albo reaktory ze złożem fluidalnym.

Można jednak przeprowadzić również reakcję gazu syntezowego w obecności stałego i mialko rozdrobnionego katalizatora, przeprowadzonego w zawieszynie w obojętnych rozpuszczalnikach i/albo produktach reakcji.

Szczególnie korzystna postać wykonania wynalazku polega na tym, że reakcję przeprowadza się w aparaturze gazu obiegowego w fazie gazowej, w której po oddzieleniu kondensujących produktów reakcji nieprzereagowaną mieszaninę gazową zawraca się ponownie do reaktora. Ten sposób postępowania jest szczególnie ekonomiczny i umożliwia przez rozcieńczenie świeżego gazu za pomocą zawróconego w obiegu uboższego w wodór gazu resztkowego uzyskanie wyższej temperatury reakcji i tym samym wyższych wydajności na jednostkę czasu i objętości przy niezmienionej selektywności. Jako aparatury gazu obiegowego można stosować aparaturę z wewnętrznym albo zewnętrznym obiegiem gazu.

Przy przeprowadzeniu sposobu według wynalazku okazało się, że katalizatory mają wprawdzie wysoką aktywność początkową i doskonałą selektywność przemiany monotlenku węgla na zawierające tlen związki C_2 , ale przy dłuższym stosowaniu katalizatorów, to znaczy przy czasie produkcji większym niż około 500 godzin, aktywność i selektywność katalizatorów może powoli maleć. Katalizatory mają wskutek tego częściowo tylko ograniczoną żywotność.

Obecnie znaleziono, że można ją znacznie przedłużyć, jeśli podczas reakcji gazu syntezowego do strefy reakcji razem z gazowymi składnikami reakcji doprowadza się w sposób ciągły albo nieciągły sole albo związki magnezu, które odparowują w warunkach reakcji.

Ta korzystna postać wykonania procesu według wynalazku ma tę zaletę, że stosowane do reakcji katalizatory na bazie rodu, magnezu i halogenków również po upływie więcej niż 1000 godzin mają jeszcze prawie niezmienioną aktywność i selektywność.

Sole albo związki magnezu, które w warunkach reakcji odparowują i wskutek tego mogą być wprowadzone razem z jednym albo kilkoma składnikami reakcji w postaci gazowej do strefy reakcji, stanowią np. chlorek, bromek, jodek, acetyloacetonian, etylan, izopropylan magnezu, etylan i izopropylan magnezoweglinowy i sole magnezu alifatycznych kwasów monokarboksylowych o 1—4 atomach węgla w cząsteczce.

Korzystnie stosuje się chlorek magnezu albo octan magnezu. Można jednak stosować również takie sole albo związki magnezu, które przez reakcję z chlorowcowodorem można przeprowadzić w halogenek albo przez reakcję z alifatycznymi kwasami monokarboksylowymi w odpowiednie karboksylany, jak np. tlenek, wodorotlenek albo węglany magnezu.

Lotne sole albo związki magnezu wprowadza się z gazowymi składnikami reakcji do strefy reakcji, przy czym można stosować różne metody. Można więc wtryskiwać związki magnezu w postaci roztworu, np. jako roztwór w wodzie, etanolu albo kwasie octowym, do gorącego strumienia gazu przed warstwą katalizatora.

Istnieje również możliwość, aby gazy reakcyjne przed wejściem do strefy reakcji całkowicie albo częściowo w podwyższonej temperaturze doprowadzić do zetknięcia z roz-

tworem albo stopem związku magnezu albo prowadzić te gazy przez taki roztwór lub stop.

Szczególnie korzystna postać wykonania polega na tym, że składniki reakcji częściowo albo w całości prowadzi się przez występujący w postaci stałej lotny związek magnezu w podwyższonej temperaturze i w ten sposób odparowuje się związek magnezu bez zastosowania dodatkowego rozpuszczalnika. Lotne związki magnezu, mogą przy tym być również naniesione na obojętnym nośniku, np. na kwasie krzemowym, tlenku glinu albo węgla. Odparowywany związek magnezu może znajdować się na zewnątrz albo wewnątrz reaktora. Korzystnie jest on tak umieszczony, że ogrzane składniki reakcji przepływają najpierw przez strefę reaktora zawierającą katalizator. W zasadzie te obydwie strefy mogą przechodzić jedna w drugą albo ewentualnie wymieszane ze sobą.

Lotne związki magnezu można wprowadzać do strefy reakcji w sposób ciągły albo nieciągły. Przy korzystnym ciągłym dodawaniu związku magnezu jego ilość wynosi 0,01—200 ppm, korzystnie 0,1—50 ppm, w odniesieniu do ciężaru strumienia gazu prowadzonego przez katalizator. Przy nieciągłym dodawaniu związku magnezu można domieszać zależnie od czasu trwania dodawania ewentualnie również większe ilości związku magnezu do mieszaniny gazowej. Doprowadzaną ilość można regulować poprzez temperaturę i objętość gazu prowadzonego przez związek magnezu.

Strumień gazu zawierający lotny związek magnezu, monotlenek węgla i wodór poddaje się następnie reakcji na katalizatorze zawierającym rod, magnez i halogenek.

W szczególnie korzystnej postaci wykonania w aparaturze gazu obiegowego, w której po oddzieleniu kondensujących produktów reakcji nieprzereagowaną mieszaninę gazową po dodaniu świeżego gazu syntezowego zawraca się ponownie do reaktora, można dodawać związek magnezu albo do gazu obiegowego, do świeżego gazu syntezowego albo do mieszaniny obydwóch.

Można jednak przedłużyć również trwałość katalizatorów w inny sposób niż przez doprowadzanie związków magnezu, mianowicie w ten sposób, że podczas reakcji gazu syntezowego do strefy reakcyjnej razem z gazowymi składnikami reakcji doprowadza się w sposób ciągły albo nieciągły chlorowcowodór albo lotne organiczne związki chlorowca, które nie zawierają siarki albo azotu w cząsteczce, i które w warunkach reakcji odszczepiają chlorowcowodór.

Ta korzystna postać wykonania sposobu według wynalazku ma tak samo jak doprowadzanie związków magnezu tę zaletę, że stosowane w reakcji katalizatory na bazie rodu, magnezu i halogenków mają również po upływie więcej niż 1000 godzin jeszcze prawie niezmienioną aktywność i selektywność.

Jako chlorowcowodory można stosować chlorowcódór, bromowodór albo jodowodór lub ich mieszaniny albo wytwarzać je przez reakcję chlorowców z wodorem lub gazem syntezowym w przestrzeni reakcyjnej. Korzystny chlorowcowodór stanowi chlorowodór.

Lotne organiczne związki chlorowca, które nie zawierają siarki albo azotu w cząsteczce i które w warunkach reakcji odszczepiają chlorowcowodór, stanowią alkilo- arylo- i aralkilohalogenki o jednym albo kilku atomach chlorowca w cząsteczce, takie jak np. dwuchlorometan, czterochlorek węgla, jodek etylu, 1,1-dwuchloroetan, chlorek allilu, chlorek III-rzęd.-butylu albo chlorek benzylu, ponadto nienasycone albo nienasycone kwasy chlorowcokarboksylowe, chlorowco-aldehydy, -alkohole, -ketcyny albo -etery szeregu

alifatycznego, cykloalifatycznego albo aromatycznego, np. kwas jedno-, dwu- albo tróchlorooctowy, kwas jodooctowy, bromoaceton, eter α , β -dwuchlorodwuetylowy, kwas 3-chloro-krotonowy (cis albo trans) i kwas p-chlorobenzo-esowy.

Można również stosować halogenki kwasu karboksylowego, jak np. chlorek, bromek i jodek acetylu albo chlerek jedno-, dwu- albo tróchloroacetylu, które pod działaniem wody powstającej w reakcji gazu syntezowego gazu mogą bardzo łatwo odszczepiać chlorowcowodór. Korzystny związek chlorowca stanowi chlorek acetylu.

Nie jest konieczne, aby odszczepianie chlorowcowodoru z lotnych organicznych związków chlorowca zachodziło ilościowo, lecz wystarcza już odszczepienie niewielkich ilości chlorowcowodoru, aby przedłużyć znacznie trwałość katalizatorów.

Chlorowcowodory albo związki organiczne odszczepiające chlorowcowodór wprowadza się razem z gazowymi składnikami reakcji do strefy reakcji, przy czym można stosować różne metody. Można zatem wprowadzać chlorowcowodory albo organiczne związki chlorowca w postaci roztworu, np. rozpuszczone w wodzie, etanolu albo w kwasie octowym, do gorącego strumienia gazu.

Istnieje również możliwość, aby cały gaz reakcyjny, albo w strumieniu bocznym tylko część tego strumienia gazu, przed wejściem do strefy reakcji prowadzić przez stały albo ciekły organiczny związek chlorowca. Przez dobór ilości gazu, ciśnienia i temperatury można przy tym odpowiednio do ciśnienia cząsteczkowego użytego związku dodawać żadaną ilość.

Można również nanosić organiczne związki chlorowca również w postaci impregnowanej na obojętnym nośniku takim jak kwas krzemowy, tlenek glinu albo węgiel, przez który następnie prowadzi się składniki reakcji, to znaczy CO i H_2 .

Chlorowcowodory lub lotne organiczne związki chlorowca można wprowadzać do strefy reakcji w sposób ciągły albo nieciągły. W przypadku korzystnego dodawania ciągłego stężenie ich wynosi 0,01—500 ppm, korzystnie 0,1—100 ppm, w odniesieniu do ciężaru strumienia gazu prowadzonego przez katalizator. Przy dodawaniu nieciągłym można w zależności od czasu trwania dodawania demieszać ewentualnie również większe ilości do mieszaniny gazowej. Dodane ilości są przy tym odwrotnie proporcjonalne do czasu trwania dodawania.

Strumień gazu, zawierający chlorowcowęglowodór lub lotne organiczne związki chlorowca, monotlenek węgla i wodór, poddaje się następnie reakcji na katalizatorze zawierającym rod, magnez i halogenek.

W szczególnie korzystnej postaci wykonania w aparaturze gazu obiegowego, w której po oddzieleniu kondensujących produktów reakcji nieprzereagowaną mieszaninę gazową po dodaniu świeżego gazu syntezowego zawraca się ponownie do reaktora, można dodawać chlorowcowodór lub organiczny związek chlorowca albo do gazu obiegowego, do świeżego gazu syntezowego albo do mieszaniny obydwóch.

Obydwa opisane środki przedłużenia żywotności katalizatora — dopływ związków magnezu albo chlorowcowodoru lub organicznego związku chlorowca — można stosować również razem.

Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady.

Przykłady I—VII i przykłady porównawcze I i II.

A) Ogólny opis doświadczenia. Aparatura składa się z ogrzewanej rury reakcyjnej o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 16 mm, ze stali odpornej na korozję z umieszczoną

współosiowo tulejką termometru o średnicy zewnętrznej 6 mm, dołączonym skraplaczem, odbieralnikiem dla kondensatu i kompresorem do zwracania części nieskroplonych gazów do reaktora (gaz obiegowy). Napełnia się każdoraz-

5 100 ml niżej opisanych katalizatorów. Po przepłukaniu aparatury azotem najpierw za pomocą gazu syntezowego o składzie 49% objętościowych CO, 49% objętościowych H_2 , 1% objętościowy CO_2 , 1% objętościowy N_2 (i niewielkie ilości innych składników) ustala się ciśnienie 80.10²Pa i reaktor podgrzewa się do temperatury 300°C. Podczas podgrzewania i w dalszym przebiegu doświadczenia doprowadza się na godzinę 500 Nl gazu syntezowego o powyższym składzie przez stronę ssącą kompresora do gazu obiegowego i razem z nim prowadzi się przez katalizator. Mieszaninę gazową opuszczającą reaktor oziębia się w chłodzonym solanką skraplaczu do temperatury około +5°C i skroplone składniki pobiera się w odbieralniku. Nieskroplony gaz resztkowy po zmieszaniu ze świeżym gazem syntezowym doprowadza się przez kompresor ponownie do reaktora.

W celu utrzymania ciśnienia i wysłuzowania produktów ubocznych część gazu resztkowego odprowadza się przez zawór utrzymujący ciśnienie jako gaz cdlotowy. Według tej metody bada się niżej opisane katalizatory.

25 W tablicy zestawiono czas trwania doświadczeń, wydajności na jednostkę czasu i objętości zawierających tlen produktów C_2 na litr katalizatora i na godzinę na początku i końcu doświadczenia, procentowy rozdział kwasu octowego, aldehydu octowego i etanolu, w odniesieniu do udziału C_2 w kondensacie, oraz selektywność w odniesieniu do tych związków w % molowych CO, w przeliczeniu na przereagowany CO. Niewielkie ilości powstałego octanu etylu lub acetalu dwuetylowego aldehydu octowego przelicza się na kwas octowy, etanol lub aldehyd octowy.

35 B) Wytwarzanie katalizatora.

Przykład I. 40 g kwasu krzemowego o powierzchni BET 270 m²/g, objętości por 1,22 ml/g, o ciężarze nasypowym 0,4 kg/litr, pH 7,4 (mierzone na granulacie o średnicy 2—3 mm), oraz o zawartości 99,35% wagowych SiO_2 i 0,2% wagowych Na nasycy się roztworem 10,4 g chlorku magnezu (56%) w 45 ml wody, suszy w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C i w ciągu 2 godzin w temperaturze 150°C. Następnie spieka się w ciągu 30 minut w temperaturze 900°C. Po oziębieniu nasycy się roztworem 5,3 g $RhCl_3 \cdot xH_2O$ (37,8% wagowych Rh) w 45 ml wody i suszy w taki sam sposób jak opisano wyżej. Katalizator redukuje się w rurze przepływowej ze szkła przez 3-godzinne przeprowadzanie 30 Nl/h wodoru w temperaturze 450—500°C pod ciśnieniem normalnym. Zawiera on po redukcji 4,2% wagowych Rh, 3,1% wagowych Mg i 1,1% wagowych Cl. Wydajność na jednostkę czasu i objętości wynosi na początku doświadczenia 415 g zawierających tlen związków C_2 na litr katalizatora i na godzinę. Z tego przypada 52,3% wagowych na kwas octowy, 43,6% wagowych na aldehyd octowy i 4,1% wagowych na etanol.

Przykład porównawczy I (z katalizatorem nie zawierającym Mg i chlorowca). 5,6 g $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ (31,3% wagowych Rh) rozpuszcza się w 45 ml wody i nanosi na 40 g opisanego w przykładzie I nośnika kwasu krzemowego. Po czasie spokoju 2 godzin suszy się katalizator w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 260.10²Pa przy przeprowadzaniu 1 Nl/h azotu. Katalizator redukuje się w sposób podany w przykładzie I i zawiera on 4,2% wagowych Rh.

Przykład porównawczy II (z katalizatorem nie zawierają-

cym chlorowca). Roztwór 14,5 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 43 ml wody nanosi się na 40 g wymienionego w przykładzie I nośnika kwasu krzemowego. Nasycony nośnik suszy się w temperaturze 120°C i następnie spieka w ciągu 30 minut w temperaturze 800°C. Po oziębieniu impregnuje się go roztworem 5,9 g $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (31,3% wagowych Rh) w 45 ml wody, suszy w temperaturze 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem 260.10²Pa pod 1 NI/h azotu i redukuje w sposób opisany w przykładzie I. Katalizator zawiera po redukcji 4,2% wagowych Rh, i 3,1% wagowych Mg.

Przykład II (redukcja w reaktorze). Jako nośnik stosuje się naturalny handlowy krzemian magnezu, który po przemyciu i wysuszeniu ma następujący skład: 65,5% wagowych SiO_2 , 3,6% wagowych Al_2O_3 , 0,5% wagowych Fe_2O_3 i 14,0% wagowych MgO . Ciężar nasypowy wynosi 537 g/litr i objętość por 0,99 ml/g.

54 g tego nośnika (100 ml) nasycy się roztworem 6,3 g $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (37,8% wagowych Rh) w 49 ml i suszy w temperaturze 150°C. Katalizator wprowadza się niezredukowany do reaktora, w strumieniu azotu 30 NI/h bezciśnieniowo podgrzewa się do temperatury 425°C i w tej temperaturze redukuje się przez przeprowadzenie 60 NI/h mieszaniny monotlenku węgla i wodoru w stosunku objętościowym 1:1. W odróżnieniu od ogólnego opisu doświadczenia oziębia się teraz katalizator do temperatury 225°C, za pomocą gazu syntezowego ustala się ciśnienie 80.10²Pa i katalizator podgrzewa się do temperatury reakcji 300°C. Katalizator zawiera po redukcji 4,2% wagowych Rh, 7,8% wagowych Mg i 0,95% wagowych Cl.

Przykład III. Wytworzone oddzielnie roztwory 21 g $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 20 ml wody i 8,6 g $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27,2% wagowych Rh) w 14 ml wody łączy się i natychmiast nanosi na 40 g nośnika kwasu krzemowego opisanego w przykładzie I. Następnie suszy się w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 260.10²Pa i redukuje jak w przykładzie I.

Przykład IV. Rozpuszcza się oddzielnie 13,4 g MgI_2 w 20 ml wody i 8,9 g $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27,2% wagowych Rh) w 23 ml wody. Obydwa roztwory oziębia się do temperatury 10°C, w tej temperaturze łączy ze sobą i natychmiast nanosi na 40 g nośnika kwasu krzemowego, opisanego w przykładzie I. Następnie suszy się w temperaturze 90°C i pod zmniejszonym ciśnieniem 260.10²Pa w atmosferze azotu i redukuje jak w przykładzie I.

Przykład V. 40 g nośnika kwasu krzemowego o składzie opisanym w przykładzie I impregnuje się za pomocą roztworu 13,3 g $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 5,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (37,8% wagowych Rh) w 38 ml wody, suszy w temperaturze 120°C pod ciśnieniem normalnym i redukuje jak w przykładzie I.

Przykład VI. Pirogeniczny dwutlenek tytanu, wytworzony przez hydrolizę płomieniową TiCl_4 , poddaje się zmieszaniu z 2% wagowymi kaolinu, ugniata z wodą, suszy i rozdrabnia do wielkości ziarna 0,1–1 mm. Następnie prasuje się tabletki o średnicy około 3 mm i spieka je w temperaturze 600°C.

80g (co odpowiada 100 ml) tych tabletek impregnuje się roztworem 20g $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (56%) i 7,5 g $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (37,8% wagowych Rh) w 45 ml wody, suszy w temperaturze 150°C i redukuje w sposób opisany w przykładzie I. Katalizator zawiera 3% wagowe Rh, 3% wagowe Mg i 1,03% wagowych Cl.

Przykład VII. Miałko rozdrobniony dwutlenek cyrkonu tabletkuje się jak w przykładzie VI. Na 85 g (odpowiednio 100 ml) tych tabletek nonosi się roztwór 22 g $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (56% MgCl_2) i 16,5 g $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (37,8% Rh) w 48 ml wody. Katalizator suszy się w temperaturze 90°C i redukuje jak w przykładzie I.

C) Wyniki doświadczeń.

Wyniki przedstawiono w następującej tablicy.

Tablica

Warunki reakcji: 80.10²Pa, 300°C, gaz wsadowy 500 NI/h $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, objętość katalizatora 0,1 l
AcOH = kwas octowy, AcH = aldehyd octowy, EtOH = etanol

Przykład	Skład katalizatora			Czas trwania doświadczenia w godzinach	Wydajność na jednostkę czasu i objętości, zawierające tlen związku C ₂		Skład związków C ₂ w % wagowych			Selektywność % molowe w odniesieniu do	
	Rh % wagowe	Mg % wagowe	nośnik		początek doświadczenia	koniec doświadczenia	AcOH	AcH	EtOH	związków C ₂	CH ₄
I	4,2	3,1	SiO ₂	412	415	398	52,3	43,6	4,1	82,2	8,5
Przykład porównawczy I	4,2	—	SiO ₂	194	61	42	45,5	18,7	35,8	51,1	35,6
Przykład porównawczy II	4,2	3,1	SiO ₂	194	256	238	58,6	28,8	12,6	66,7	18,9
II	4,2	8,4	MgSiO ₃	322	402	377	32,3	7,2	60,5	78,0	14,2
III	4,2	3,1	SiO ₂	186	395	362	54,7	36,0	9,3	75,2	19,4
IV	4,6	2,2	SiO ₂	186	390	358	48,8	33,5	17,7	74,6	18,5
V	4,2	2,3	SiO ₂	212	398	370	38,2	19,5	42,3	80,5	11,2
VI	3,0	3,0	TiO ₂	186	368	346	41,5	17,9	40,6	78,6	12,5
VII	6,0	3,0	ZrO ₂	162	412	388	35,5	24,3	40,2	75,4	16,7

Przykład VIII. Jako nośnik stosuje się występujący naturalnie, handlowy krzemian magnezu, który po przemyciu i wysuszeniu ma następujący skład: 65,5% wagowych SiO_2 , 3,6% wagowych Al_2O_3 , 0,5% wagowych Fe_2O_3 i 14,0% wagowych MgO . Ciężar nasypowy wynosi 537 g/litr i objętość por 0,99 ml/g.

108 g tego nośnika (200 ml) nasycy się roztworem 12,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (37,8% wagowych Rh) w 98 ml wody i suszy w temperaturze 150°C. Katalizator redukuje się w rurze przepływowej ze szkła przez 3-godzinne przeprowadzanie 75 Nl/h wodoru w temperaturze 375–425°C pod ciśnieniem normalnym. Zawiera on po redukcji 4,2% wagowych Rh, 7,8% wagowych Mg i 1,05% wagowych Cl.

100 ml zredukowanego katalizatora umieszcza się w służącej jako reaktor ustawionej pionowo rurze przepływowej ze stali odpornej na korozję o średnicy wewnętrznej 16 mm i długości 1 m, która jest wyposażona w zewnętrzne ogrzewanie w kąpielii solnej, termometr, urządzenie do ogrzewania wstępnego, dołączoną chłodnicę, odbieralnik dla kondensatu, zawór do rozprężania i kompresor do prowadzenia w obiegu gazu części resztkowej mieszaniny gazowej. Urządzenie do ogrzewania wstępnego napełnia się 100 ml nośnika — kwasu krzemowego, który został nasycony roztworem 15 g octanu magnezu w 40 g wody i następnie wysuszony.

Po płukaniu azotem najpierw za pomocą gazu syntezowego (49% objętościowych CO, 49% objętościowych H_2 , 1% objętościowych CO_2 , ślady N_2) ustala się ciśnienie 120.10³Pa i katalizator podgrzewa się do temperatury 280°C. Podczas podgrzewania i w ciągu dalszego przebiegu doświadczenia doprowadza się na godzinę 300 Nl gazu syntezowego przez stronę ssącą kompresora do gazu obiegowego i razem z gazem obiegowym prowadzi się najpierw przez ogrzane do temperatury 280°C urządzenie do ogrzewania wstępnego i następnie przez reaktor. Mieszaninę gazową opuszczającą reaktor oziębia się w chłodzonym solanką skraplaczu do temperatury około +5°C i skroplone składniki pobiera się w odbieralniku. Nieskroplony gaz resztkowy po wymieszaniu ze świeżym gazem doprowadza się przez kompresor ponownie do urządzenia do ogrzewania wstępnego i reaktora.

W celu utrzymania stałego ciśnienia i wyszluzowania produktów ubocznych odprowadza się część gazu resztkowego przez zawór do utrzymywania ciśnienia jako gaz odlotowy. Otrzymuje się na godzinę 41 g zawierających tlen związków C_2 (22 g etanolu, 12 g kwasu octowego, 7 g aldehydu octowego) w postaci roztworu wodnego, co odpowiada wydajności na jednostkę czasu i objętości 410 g na litr katalizatora i na godzinę. Przemiana CO wynosi przeciętnie 30% wsadu i selektywność w odniesieniu do zawierających tlen produktów C_2 82,3%, w przeliczeniu na przereagowany monotlenek węgla. Wydajność na jednostkę czasu i objętości, przemiana CO i selektywność są jeszcze niezmiennione także po upływie więcej niż 1500 godzin.

Niewielkie ilości (około 2% wagowe w odniesieniu do wymienionych produktów C_2) powstałego octanu etylu lub acetylu dwuetylowego aldehydu octowego przeliczono na kwas octowy, etanol lub aldehyd octowy i są one zawarte w podanych wartościach. Obowiązuje to również dla następujących przykładów.

Przykład porównawczy III. Postępuje się jak w przykładzie VIII, napełnia się jednak urządzenie do ogrzewania wstępnego czystym, nie nasyconym kwasem krzemowym. Poza tym w takich samych warunkach doświadczenia jak w przykładzie VIII i z zastosowaniem 100 ml katalizatora

o wymienionym tam składzie wydajność na jednostkę czasu i objętości wynosi w ciągu pierwszych 500 godzin 400 g zawierających tlen produktów C_2 na litr katalizatora i na godzinę, po upływie ogółem 740 godzin 365 g/lh, po upływie 1000 godzin 348 g/lh i po upływie 1680 godzin tylko jeszcze 312 g/lh przy takim samym składzie procentowym mieszaniny produktu jak w przykładzie VIII. Przemiana CO spada w tym samym czasie z 31% do 29,9% i selektywność w odniesieniu do zawierających tlen produktów C_2 z powyżej 80% do 72,5% w przeliczeniu na przereagowany monotlenek węgla.

Przykład IX. 100 g kwasu krzemowego o powierzchni BET (mierzonej metodą Brunauer'a Emmet'a, Tuller'a) 270 m²/g, objętości por 1,27 ml/g, o ciężarze nasypowym 0,4 kg/litr, pH 7,4 (jako granulatu o średnicy 2–3 mm), oraz o zawartości 99,35% wagowych SiO_2 i 0,2% wagowych Na nasycy się roztworem 18,75 g chlorku magnezu (56%) w 112 ml wody i następnie suszy w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C i w ciągu 2 godzin w temperaturze 150°C. Następnie spieka się w ciągu 30 minut w temperaturze 900°C. Po oziębieniu kwas krzemowy nasycy się roztworem 14,25 g $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (37,8% wagowych Rh) w 112 ml wody i suszy w taki sam sposób jak wyżej. Katalizator redukuje się w rurze przepływowej ze szkła przez 3-godzinne przeprowadzanie 75 Nl/h wodoru w temperaturze 400–450°C pod ciśnieniem normalnym. Zawiera on po redukcji 4,6% wagowych Rh, 2,3% wagowych Mg i 0,7% wagowych Cl.

100 ml katalizatora umieszcza się w reaktorze opisanym w przykładzie VIII, który jednak w odróżnieniu od przykładu VIII nie jest zaopatrzony w kompresor. Po płukaniu azotem prowadzi się przez katalizator pod ciśnieniem 120.10³Pa i w temperaturze 280°C na godzinę 235 Nl mieszaniny gazowej, która zawiera 49% objętościowych monotlenku węgla, 49% objętościowych wodoru, 1% objętościowy dwutlenku węgla i niewielkie ilości azotu, a mianowicie w przejściu prostym, to znaczy nie według procesu prowadzenia gazu w obiegu. Do gorącej mieszaniny gazowej wtryskuje się w ogrzany również do temperatury 280°C urządzeniu do ogrzewania wstępnego na godzinę 10 ml wodnego 0,07% wagowo roztworu octanu magnezu.

Gazy reakcyjne po opuszczeniu reaktora oziębia się do temperatury około +5°C i rozpręża się nieskroplone składniki. Otrzymuje się jako kondensat na godzinę 28 g kwasu octowego, 8,5 g aldehydu octowego i 3,5 g etanolu. Przemiana CO wynosi 35,1%, selektywność w odniesieniu do zawierających tlen produktów C_2 81,0% w przeliczeniu na przereagowany monotlenek węgla. Wydajność na jednostkę czasu i objętości, przemiana CO i selektywność są jeszcze niezmiennione również po upływie powyżej 1000 godzin.

Przykład porównawczy IV. Postępuje się jak w przykładzie IX, jednak zamiast wodnego roztworu octanu magnezu wprowadza się do urządzenia do ogrzewania wstępnego 10 ml wody destylowanej na godzinę. Wydajność na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie 200 godzin 395 g zawierających tlen produktów C_2 , po upływie 600 godzin jeszcze 360 g i po upływie 1000 godzin jeszcze 290 g, każdorazowo na litr katalizatora i na godzinę. Skład procentowy produktów C_2 jest taki sam jak w przykładzie IX. Przemiana CO cofa się w tym czasie z 35% do 32,5% i selektywność w odniesieniu do zawierających tlen produktów C_2 z 80,7% do 63,5%.

Przykład X. 100 g kwasu krzemowego o powierz-

chni BET 270 m²/g, objętości por 1,27 ml/g, o ciężarze nasypowym 0,4 kg/litr, pH 7,4 (jako granulatu o średnicy 2–3 mm), oraz o zawartości 99,35% wagowych SiO₂ i 0,2% wagowych Na nasycą się roztworem 14,7 g chlorku magnezu (56%) w 112 ml wody i następnie suszy w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C oraz w ciągu 2 godzin w temperaturze 150°C. Następnie spieka się w ciągu 30 minut w temperaturze 800°C. Po oziębieniu nasycą się kwas krzemowy roztworem 14,0 g RhCl₃·xH₂O (38,0% wagowych Rh) w 112 ml wody i suszy w taki sam sposób jak wyżej. Katalizator redukuje się w rurze przepływowej ze szkła przez 3-godzinne przeprowadzanie 75 Nl/h wodoru w temperaturze 400–450°C pod ciśnieniem normalnym. Zawiera on po redukcji 4,5% wagowych Rh, 1,8% wagowych Mg i 0,6% wagowych Cl.

100 ml zredukowanego katalizatora wprowadza się do służącej jako reaktor ustawionej prostopadle rury przepływowej ze stali odpornej na korozję o średnicy wewnętrznej 16 mm i długości 1 m, która jest zaopatrzona w zewnętrzne ogrzewanie w kąpeli solnej, termometr, urządzenie do ogrzewania wstępnego, dołączoną chłodnicę, odbieralnik dla kondensatu i zawór do rozprężania.

Po płukaniu azotem prowadzi się przez katalizator pod ciśnieniem 100.10⁵Pa i w temperaturze 290°C na godzinę 250 Nl mieszaniny gazowej, która zawiera 49% objętościowych monotlenku węgla, 49% objętościowych wodoru, 1% objętościowy dwutlenku węgla i niewielkie ilości azotu. Do gorącej mieszaniny gazowej wtryskuje się w podgrzanym również do temperatury 290°C urządzeniu do ogrzewania wstępnego na godzinę 10 ml wodnego roztworu 0,1% wagowo kwasu solnego.

Gazy reakcyjnej po opuszczeniu reaktora oziębia się do temperatury około +5°C i rozpręża się nieskroplone składniki. Otrzymuje się jako kondensat na godzinę 27 g kwasu octowego, 6,5 g aldehydu octowego i 2,5 g etanolu, co odpowiada wydajności na jednostkę czasu i objętości 360 g/l.h. Przemiana CO wynosi 28,9%, selektywność w odniesieniu do zawierających tlen produktów C₂ 82,5%, w przeliczeniu na przereagowany monotlenek węgla. Wydajność na jednostkę czasu i objętości, przemiana CO i selektywność są jeszcze również niezmiennione po upływie 1000 godzin.

Niewielkie ilości (około 3% wagowe, w odniesieniu do wymienionych produktów C₂) powstałego jednocześnie octanu etylu lub acetalu dwuetylowego aldehydu octowego przeliczono na kwas octowy, etanol lub aldehyd octowy i są one zawarte w podanych wartościach. Obowiązuje to również dla następujących przykładów.

Przykład porównawczy V. Postępuje się jak w przykładzie X, jednak zamiast rozcieńczonego kwasu solnego wprowadza się do urządzenia do ogrzewania wstępnego 10 ml wody destylowanej na godzinę. Wydajność na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie 240 godzin 345 g zawierających tlen produktów C₂, po upływie 600 godzin jeszcze 315 i po upływie 1200 godzin jeszcze 240 g, każdorazowo na litr katalizatora i na godzinę. Skład procentowy produktów C₂ jest taki sam jak w przykładzie X. Przemiana CO cofa się w tym czasie z 28,2% do 24,8% i selektywność w odniesieniu do zawierających tlen produktów C₂ z 81,0% do 64,0%.

Przykład XI. a) Jako nośnik stosuje się występujący naturalnie, handlowy krzemian magnezu, który po przemyciu i wysuszeniu ma następujący skład: 65,5% wagowych SiO₂, 3,6% wagowych Al₂O₃, 0,5% wagowych Fe₂O₃ i 14,0% wagowych MgO. Ciężar nasypowy wynosi

537 g/litr i objętość por 0,99 ml/g. 108 g tego nośnika (200 ml) nasycą się roztworem 12,6 g RhCl₃·xH₂O (37,8% wagowych Rh) w 98 ml wody i suszy w temperaturze 150°C. Katalizator redukuje się w rurze przepływowej ze szkła przez 3-godzinne przeprowadzanie 75 Nl/h wodoru w temperaturze 375–425°C pod ciśnieniem normalnym. Zawiera on po redukcji 4,1% wagowych Rh, 7,5% wagowych Mg i 1,12% wagowych Cl.

100 ml katalizatora wprowadza się do reaktora opisanego w przykładzie X, który jednak w odróżnieniu od przykładu X zaopatrzony jest dodatkowo w kompresor do prowadzenia w obiegu gazu części resztkowej mieszaniny gazu.

Po płukaniu azotem najpierw za pomocą gazu syntezowego (49% objętościowych CO, 49% objętościowych H₂, 1% objętościowy CO₂, ślady N₂) ustala się ciśnienie 100.10⁵Pa i katalizator podgrzewa się do temperatury 290°C. Podczas podgrzewania i w dalszym przebiegu doświadczenia doprowadza się do gazu obiegowego na godzinę 300 Nl gazu syntezowego przez stronę ssącą kompresora i razem z gazem obiegowym prowadzi się najpierw przez ogrzane do temperatury 290°C urządzenie do ogrzewania wstępnego, a następnie przez reaktor. Do urządzenia do ogrzewania wstępnego dozuje się na godzinę 10 ml 0,1% wagowo roztworu, 1,1-dwuchloroetanu w metanolu. Mieszaninę gazową opuszczającą reaktor oziębia się w chłodzonym solanką skraplaczu do temperatury około +5°C i skroplone składniki pobiera się w odbieralniku. Nieskroplony gaz resztkowy po wymieszaniu ze świeżym gazem doprowadza się przez kompresor ponownie do urządzenia do ogrzewania wstępnego i do reaktora. W celu utrzymania stałego ciśnienia i wysłużowania produktów ubocznych odprowadza się część gazu resztkowego przez zawór do utrzymywania ciśnienia jako gaz ciekawy.

Otrzymuje się na godzinę 38 g zawierających tlen związków C₂ (21 g etanolu, 10 g kwasu octowego, 7 g aldehydu octowego) w postaci roztworu wodnego, co odpowiada wydajności na jednostkę czasu i objętości 380 g na litr katalizatora i na godzinę. Przemiana CO wynosi przeciętnie 28,6% wsadu i selektywność w odniesieniu do zawierających tlen produktów C₂ 83,3% w przeliczeniu na przereagowany monotlenek węgla. Wydajność na jednostkę czasu i objętości, przemiana CO i selektywność są jeszcze niezmiennione również po upływie więcej niż 1800 godzin.

Zamiast 0,1 wagowo roztworu 1,1-dwuchloroetanu w metanolu stosowano w trzech następujących, poza tym identycznych doświadczeniach jednakowo stężony roztwór: b) kwasu monochlorooctowego w metanolu, c) chlorku benzylu w metanolu i d) chlorku acetylu w eterze dwuetylowym.

Wyniki były każdorazowo takie same, jak w przypadku a).

Przykład porównawczy VI. Postępuje się jak w przykładzie XI, jednak do urządzenia do ogrzewania wstępnego wprowadza się 10 ml czystego metanolu na godzinę. W poza tym takich samych warunkach doświadczenia jak w przykładzie XI i przy zastosowaniu 100 ml katalizatora o wymienionym tam składzie wydajność na jednostkę czasu i objętości wynosi w ciągu pierwszych 600 godzin 360 g zawierających tlen produktów C₂ na litr katalizatora i na godzinę, po upływie 1000 godzin 315 g/l.h. i po upływie 1500 godzin tylko jeszcze 280 g/l.h., przy takim samym składzie procentowym mieszaniny produktu jak w przykładzie XI. Przemiana CO spada w tym samym czasie z 27,9% do 24,1% i selektywność w odniesieniu do zawierających tlen produktów C₂ z 81,2% do 72,6%, w przeliczeniu na przereagowany monotlenek węgla.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu octowego, etanolu, aldehydu octowego i ewentualnie ich produktów pochodnych przez reakcję monotlenku węgla z wodorem na katalizatorach na nośniku zawierającym rod metliczny, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory zawierające dodatkowe jony halogenku i sole i/albo związki kompleksowe magnezu i/albo związki magnezu z tlenkami pierwiastków III-VI grupy układu okresowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się krzemian magnezu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako jony halogenku stosuje się chlorki.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory, które zostały zredukowane w temperaturze 350—550°C.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że sole albo związki magnezu, które odparowują w warunkach reakcji, doprowadza się do strefy reakcji podczas reakcji razem z gazowymi składnikami wsadowymi w sposób ciągły albo nieciągły.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się octan magnezu albo chlorek magnezu.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że do strefy reakcji doprowadza się w sposób ciągły albo nieciągły podczas reakcji razem z gazowymi składnikami wsadowymi chlorowcowodór albo lotne organiczne związki chlorowca, które nie zawierają w cząsteczce siarki albo azotu i które w warunkach reakcji odszczepiają chlorowcowodór.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako chlorowcowodór stosuje się chlorowodór.

9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako organiczny związek chlorowca stosuje się chlorek acetylu.