

Prom. Nr. 2242

Über die Reduktion von Alkalicarbonaten mit Wasserstoff

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der
Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

ARNOLD STALDER

dipl. Ing.-Chem.
von Meggen (Luzern)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr PD. Dr. A. Bieler

Juris-Verlag Zürich
1953

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden die Methoden zur Reduktion von Kohlensäure und von Alkali-carbonaten zu Ameisensäure bzw. Formiaten besprochen unter besonderer Berücksichtigung derjenigen, welche auf der Reduktion mit Wasserstoff unter Druck beruhen.
2. Thermodynamische Betrachtungen zeigten, dass eine Reduktion von Kohlensäure zu freier Ameisensäure nur unter extremen Druckbedingungen durchgeführt werden kann, dass hingegen die Bildung von Formiaten aus den Salzen der Kohlensäure, insbesondere den Bicarbonaten der Alkalien, unter günstigeren Bedingungen erfolgt. Die weiteren Reaktionen der Kohlensäure mit Wasserstoff, in erster Linie die Methanbildung, sind jedoch auf Grund der Gleichgewichtsberechnungen bevorzugt.
3. Es wurde gefunden, dass die Reduktion von Alkalisalzen der Kohlensäure unter hohen Wasserstoffdrucken oberhalb 270° C ohne Katalysatoren praktisch einheitlich zu Formiaten führt.
4. Unterhalb 270° C waren zur Beschleunigung der Reaktion Katalysatoren erforderlich, wobei sich Nickelchromit und vor allem Palladium in Bezug auf Aktivität und spezifische Wirkung für die Formiatbildung als geeignet erwiesen.
5. Der einheitliche Verlauf der Reaktion erlaubte eine Feststellung ihrer Gleichgewichtslage. Zur Definition des von der Carbonat- wie Formiatseite her eingestellten Gleichgewichtszustandes diente ein graphisches Verfahren mit dem Totaldruck und der Umsetzung zu Formiat als Variablen.
6. Die Reduktion von Natrium- und Kaliumbicarbonat wurde in diesem Sinne unter Variation von Druck, Temperatur und Konzentration der wässrigen Lösungen untersucht. Bei gleichen Wasserstoffpartialdrucken ergab sich mit sinkender Temperatur und Konzentration ein Ansteigen der Gleichgewichtsumsetzungen zu Formiat. Bei der Variation des Molverhältnisses zwischen Alkalimetall und Kohlensäure wurden optimale Bedingungen für die Formiatbildung in der Nähe des Wertes 1 : 1 gefunden.
7. Die Reduktion von Rubidium- und Cäsiumbicarbonat in verdünnter Lösung ergab ähnliche Resultate wie diejenige von Natrium- und Kaliumbicarbonat.
8. Die Bildung und Zersetzung von Lithiumformiat zeigte im Vergleich zu derjenigen der übrigen Alkalisalze einen abweichenden Verlauf. Das rasche Absinken der Umsetzung zu Formiat bei gleichem Totaldruck mit steigender

Gesamtkonzentration der am Gleichgewicht beteiligten Salze wird durch die geringe Löslichkeit und weitgehende Zersetzung von Lithiumbicarbonat zu Kohlendioxyd und Carbonat erklärt.