

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN
AM 31. MÄRZ 1922

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

— № 350922 —
KLASSE 12₀ GRUPPE 7

Dr. Richard Willstätter in München.

Verfahren zur Gewinnung von Formaldehyd aus Äthylen.

Dr. Richard Willstätter in München.

Verfahren zur Gewinnung von Formaldehyd aus Äthylen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 9. April 1918 ab.

Die Durchführung der Reaktion zwischen Äthylen und Sauerstoff zur Gewinnung von Formaldehyd bereitet technisch Schwierigkeiten, weil die Temperatur, bei welcher sich die Reaktion zwischen den beiden Komponenten unmittelbar vollzieht, höher als die Zersetzungstemperatur des Formaldehyds liegt und ferner ungefähr mit der Zersetzungstemperatur des Äthylens zusammenfällt, und weil die Herabsetzung dieser Temperatur durch Benutzung von Oxydationskatalysatoren bisher mit Erfolg nicht hat erreicht werden können.

Gemäß der Erfindung wird der Ausbeuteverlust, der sich aus dem Zusammenfallen der Reaktionstemperatur zwischen Äthylen und Sauerstoff mit der Zersetzungstemperatur des Äthylens ergibt, dadurch in weitem Umfange überwunden, daß dafür Sorge getragen wird, daß das die reagierenden Komponenten — Äthylen und Sauerstoff — enthaltende Gasgemisch nur auf kurze Zeit auf die Reaktionstemperatur gebracht wird. Wenn man so verfährt, dann wird die Gefahr des Verlustes an Äthylen durch Zersetzung außerordentlich vermindert, während die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher sich Formaldehyd bildet, so beträchtlich ist, daß namhafte Ausbeuten an Formaldehyd erzielt werden können. Bedingung ist indessen die schnelle Abscheidung des gebildeten Formaldehyds aus dem Reaktionsgasgemisch, da der Formaldehyd bereits bei wenig niedrigerer Temperatur als der für seine Bildung aus Äthylen und Sauerstoff erforderlichen mit großer Geschwindigkeit zerfällt.

Außer der Temperatur spielt bei der Durchführung der Reaktion auch die Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches eine entscheidende Rolle. Um befriedigende Ausbeuten an Formaldehyd zu erzielen, darf auch bei Beachtung der vorstehend angegebenen wesentlichen Bedingungen das Reaktionsgemisch nicht allzu konzentriert sein; es muß für eine Verdünnung Sorge getragen werden. Sofern diese durch Zumischung indifferenten Gase erfolgt, ist dieses Verfahrensmerkmal an sich nicht neu, sondern bereits in der Patentschrift 168291 angegeben. Die Verdünnung des Äthylen-Sauerstoff-Gemisches würde aber allein ohne gleichzeitige Einhaltung der übrigen im vorstehenden angegebenen, für die Erfindung wesentlichen Maßnahmen nicht genügen, um die Oxyda-

tion des Äthylens mit erheblichen Ausbeuten an Aldehyd auszuführen. Bei allen Versuchen mit konzentrierten Reaktionsgasgemischen von Äthylen und Sauerstoff sind die Formaldehydausbeuten ungünstig, z. B. werden mit 1 l einer 66,5 Prozent Äthylen und 20 Prozent Sauerstoff enthaltenden Mischung bei 600 bis 620° nur 10 mg Formaldehyd gewonnen unter Verbrauch von 220 ccm Äthylen; das Abgas enthielt 20,6 Prozent Kohlenoxyd. Hingegen lieferten Versuche mit verdünntem Äthylen z. B. 37,9 Prozent Äthylen, 4,2 Prozent Sauerstoff und 37,9 Prozent Stickstoff aus 1 l 8 mg Formaldehyd unter Verbrauch von nur 12 ccm Äthylen, und das Abgas enthielt nur 0,1 Prozent Kohlenoxyd. Das Äthylen muß also in beträchtlicher Verdünnung angewandt werden, und der Formaldehyd darf nur in niedriger Konzentration entstehen, welche nach der Erfindung nicht mehr als 3 Volumprozent betragen darf. Die Verdünnung des Äthylens kann durch irgendein indifferentes Gas, wie z. B. Stickstoff, Methan, Kohlensäure, bewirkt werden oder auch durch Druckverminderung, welche auf den Verlauf der Reaktion ebenso wirkt wie die Verdünnung durch indifferente Gase. Für den Sauerstoffgehalt des Reaktionsgemisches besteht umgekehrt die Bedingung, daß er ein Mehrfaches oder Vielfaches der Sauerstoffmenge betragen soll, welche in dem bei der Reaktion gebildeten Formaldehyd erscheint. Indessen gibt es auch hierfür eine Grenze, da mit einem Gasgemisch, welches aus mit etwas Äthylen verdünntem Sauerstoff besteht, ohne Druckverminderung eine erfolgreiche Durchführung der Reaktion wegen der dabei leicht eintretenden Verbrennung nicht möglich ist, wenigstens nicht, ohne daß besondere Maßnahmen getroffen werden, um die den erstrebten Reaktionseffekt aufhebende Temperatursteigerung zu verhindern.

Bei der Ausführung der Erfindung kann man so verfahren, daß man ein Gasgemisch, welches beispielsweise zu 40 Prozent aus Äthylen, zu 5 Prozent aus Sauerstoff und zu 55 Prozent aus Stickstoff besteht, anwendet. Noch vorteilhafter für die Ausnutzung des Äthylens sind Gemische, die nur etwa 20 Prozent Äthylen und 8 Prozent Sauerstoff enthalten, da sich in ihnen das Äthylen noch viel beständiger gegen thermische Zersetzung erweist. Man kann auf Temperaturen von 550

bis 580° erhitzen, wobei die Erhitzung bis etwa 400° mit beliebiger Geschwindigkeit erfolgen kann, während die Erhitzung von dieser Temperatur bis auf die Temperatur von 550° oder darüber schnell vor sich gehen muß, und daß man darauf, nachdem man die Temperatur von etwa 550° während einer kurzen Dauer von beispielsweise 1 Sekunde (Erhitzungsdauer des einzelnen Gasmoleküls) aufrechterhalten hat, das Gemisch rasch wieder auf etwa 400° und langsam weiter abkühlt und den gebildeten Formaldehyd aus dem Gasgemisch abscheidet, was beispielsweise durch Absorption in Wasser erfolgen kann. Die Grenze von etwa 400°, bis zu welcher die Temperatur mit beliebiger Geschwindigkeit gesteigert werden kann, ergibt sich aus dem Umstande, daß unterhalb 400° die Zerfallgeschwindigkeit des Äthylens und die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Äthylen und Sauerstoff sowie die Zersetzungsgeschwindigkeit des sehr verdünnten Formaldehyds so gering sind, daß keine nennenswerten Verluste zu befürchten sind. Aus dem gleichen Grunde braucht auch die rasche Abkühlung des Reaktionsgemisches von der Reaktionstemperatur nur bis zu der Temperatur von etwa 400° durchgeführt zu werden.

Eine ähnliche Wirkung auf die Reaktion wie durch die angegebene Verdünnung des Äthylens mit Stickstoff oder mit einem anderen indifferenten Gas läßt sich durch Arbeiten unter vermindertem Druck von etwa $\frac{1}{5}$ Atm. erreichen. Im übrigen bleibt die Verfahrensweise bezüglich des Temperatur-

anges und der Abscheidung des gebildeten Formaldehyds die gleiche.

Auf die angegebene Weise kann man mit einer einfachen Apparatur die ununterbrochene Formaldehydgewinnung erreichen, indem man das Reaktionsgasgemisch fortgesetzt im Kreislauf herumführt, periodisch auf die Reaktionstemperatur erhitzt, darauf wieder abkühlt und den Formaldehyd durch Absorption gewinnt, wobei das verbrauchte Äthylen und gegebenenfalls der verbrauchte Sauerstoff stetig oder von Zeit zu Zeit dem Kreislaufsystem zugeführt werden.

Es hat sich gezeigt, daß der bei der Reaktion entstehende Formaldehyd bis zu einem gewissen Grade durch Acetaldehyd verunreinigt ist. Wenn man nämlich die Bestimmung des durch Umsetzung zwischen Äthylen und Sauerstoff bei erhöhter Temperatur gebildeten Formaldehyds nach den beiden bekannten Bestimmungsmethoden mit Hypojodit einerseits und mit fuchsinschwefliger Säure (nach Grosse-Bohle) andererseits vornimmt, dann zeigt sich, daß die Zahlen mit Hypojodit meist höher ausfallen, was dafür spricht, daß der Formaldehyd acetaldehydhaltig ist. Eine Bestätigung hierfür ergibt sich auch aus dem Umstande, daß nach Reinigung der Formaldehydlösung durch Abdestillieren eines Teiles oder mittels Durchleitens eines Luftstromes die verschiedenen Bestimmungsmethoden übereinstimmende Werte ergeben.

Der Reaktionsverlauf ist aus folgenden Versuchen, die mit $\frac{1}{2}$ l Gasgemisch angestellt wurden, ersichtlich.

40	Zusammensetzung der Gas Mischung	Verbrauchtes C_2H_4 mg	Formaldehyd			
			jodometrisch		kolorimetrisch	
			mg	Proz.	mg	Proz.
Nr. 83 600°	58,40 Proz. C_2H_4 , 5,75 Proz. O_2	87,3	21,5	24,6	13,6	15,6
45 - 84 600°	37,93 - C_2H_4 , 4,22 - O_2	22,5	11,5	50	11,4	50
- 87 547°	56,68 - C_2H_4 , 6,52 - O_2	9,2	10,2	110	8,7	95,3
- 93 602-605°	19,27 - C_2H_4 , 8,02 - O_2	25,8	15	58	12,7	49
- 92 585°	19,38 - C_2H_4 , 7,58 - O_2	6,3	6,9	109	6,5	103

50 PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von Formaldehyd durch Umsetzung von Äthylen mit Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von Äthylen und Sauerstoff, das durch Druckverminderung oder Zumischung indifferenten Gase oder beides verdünnt ist, kurze Zeit einer

Temperatur von über 500° aussetzt und darauf den gebildeten Formaldehyd schnell abscheidet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch ein Mehrfaches der Sauerstoffmenge enthält, welche nach der Reaktion im gebildeten Formaldehyd enthalten ist.