

8173

Den 29. September 1931.M.

Referat O p p a u :

Das ohne Quecksilber arbeitende Oppauer Acetaldehydverfahren.

Den 29. September 1931.M.

Das ohne Quecksilber arbeitende Oppauer Acetaldehydverfahren

Die Anwendung des bekannten in Höchst und Knapsack ausgeführten Quecksilberverfahrens auf das im Lichtbogen erzeugte Acetylen ergab, daß eine wirtschaftliche Acetaldehydsynthese nach der bisher in der Technik erprobten Arbeitsweise nicht möglich war. Wir haben uns deshalb hier in Oppau etwas eingehender mit der Acetylenhydratation beschäftigt und durch abgeänderte Anwendung des altbewährten Quecksilbers, besonders jedoch mit ganz andersartigen neuen Kontakten, erwähnenswerte Erfolge erzielt. So läßt sich die bekannte schwefelsaure Quecksilberlösung durch eine konzentrierte wässrige Chlorzinklösung -eine der sogenannten Meerwein'schen Ansolvosäuren- ersetzen. Die damit bis jetzt laboratoriumsmäßig erzielten Resultate sind recht günstig und ermuntern zu Versuchen im größeren Maßstab. Bereits technisch weitgehend durchgearbeitet ist nun ein anderes Verfahren, das wie die an Höchst übergegangenen Rhenaniapatente mit festen Katalysatoren in der Gasphase -also bei höheren Temperaturen mit Acetylen und Wasserdampf- arbeitet und dessen katalytische Grundlagen wir im folgenden näher betrachten wollen:

Die bei der katalytischen Dehydratation von Alkoholen mit Aluminiumoxyd gewonnenen Erfahrungen ermutigten uns, eine systematische Suche nach einem brauchbaren das Quecksilber möglichst übertreffenden Hydratationskatalysator in Angriff zu nehmen, auch angesichts der Tatsache, daß alle auf diesem Gebiete vorgeschlagenen Katalysatoren bisher keine technische Bedeutung erlangt hatten. Wir erwarteten nämlich, daß sich das Aluminiumoxyd wie seinerzeit zur Dehydratation durch geeignete Zusätze auch zur katalytischen Hydratation würde aktivieren lassen. Wenn auch schon die ersten in dieser Richtung angestellten Versuche Effekte der gewünschten Art ergeben haben, so kostete es immerhin doch 8 Monate geduldiger Arbeit, bis im April 1929

ein entsprechender Aldehydkatalysator gefunden war, dessen ursprüngliche Zusammensetzung dann auch allen späteren Nachprüfungen standgehalten hat. Es ist dies ein aus Aluminiumoxyd und Zinkwolframat bestehender Mischkatalysator, dessen Aktivität an ein ganz bestimmtes Mischungsverhältnis der für sich allein viel schwächer wirkenden Komponenten gebunden ist. Wir kennen heute bereits eine ganze Anzahl von Zusätzen (Aktivatoren), die in dieser Weise Aluminiumoxyd für die Acetaldehydsynthese zu aktivieren vermögen. Auch sind uns mit der Zeit noch einige andere ebenso wie Aluminiumoxyd aktivierbaren Substanzen (Kontaktfundamente) bekannt geworden. Mit Hilfe dieser beiden Stoffklassen lassen sich nun eine ganze Reihe Kontakte vom Typ des oben erwähnten Mischkatalysators aufbauen. Doch haben diese nur mehr theoretisches Interesse, da sie alle lange nicht die Vorteile und guten Eigenschaften wie unser Aluminiumoxyd-Zinkwolframatkatalysator aufweisen, dessen oxydisches Dreistoffsystem $Al_2O_3-ZnO-WO_3$ offenbar für die Aldehydkatalyse eine besonders glückliche Kombination darstellt. Keines dieser drei Elemente darf fehlen oder durch etwas chemisch -auch noch so- Ähnliches ersetzt, nichts Anderes mehr hinzugefügt, das Mischungsverhältnis niemals verändert werden, wenn nicht die katalytische Wirkung merklich beeinträchtigt werden soll. Über dies hinaus muß noch das Aluminiumoxyd von ganz bestimmter Struktur und hoher Reinheit sein, sonst bleibt der Aktivierungseffekt überhaupt aus. Derartige feine in Ursache und Wirkung auf den ersten Blick oft befremdende Zusammenhänge sind auch sonst in der Katalyse, die durch spezifischste Wirkung von Form und Materie immer wieder überrascht, recht häufig. Wir sind der Überzeugung, daß nur das ausschließliche Arbeiten mit allerreinstem und wohldefinierten Material uns hier zum Ziel gebracht hat, und wir glauben auch zu wissen, warum insbesondere die schon vor 15 Jahren vorgeschlagenen ebenfalls Tonerde enthaltenden Katalysatoren der Rhenania einen Erfolg nicht gehabt haben.

denn nach unseren in mehreren Tausend Versuchen gemachten Erfahrungen ist mit so heterogenen Stoffen wie Raseneisenerz, eisenhaltigen Bauxit, Tonerdesilikaten usw. eine einwandfreie Aldehydkatalyse nicht möglich.

Unser neuer Katalysator wird zur Verwendung auf Bimsstein aufgetragen und gibt bei einer Arbeitstemperatur von 300 - 400° außer Acetaldehyd als einzig fassbares Nebenprodukt etwa 5 % Crotonaldehyd und Spuren Aceton. 1 kg Aluminiumoxyd-Zinkwolframat, das zwischen M. 1.- und M. 2.- zu stehen kommt, liefert bei genügend reinem Acetylen 2 - 3 kg Acetaldehyd/Tag bei einer Lebensdauer von mindestens 3 Monaten. Säuren, Alkalien, Ammoniak, Phosphorwasserstoff und hochungesättigte Kohlenwasserstoffe (wie, Diaetylen, Allylen und Allen) sind typische Kontaktgifte, die die Lebensdauer bis auf wenige Tage herabdrücken können. Ziemlich ungefährlich sind dagegen Verunreinigungen wie Blausäure, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd. Als besonderer Vorteil muß hervorgehoben werden, daß sowohl hochprozentiges als auch stark mit H₂, N₂, CO₂ oder CH₄ verdünntes Acetylen bis zu 10 % Gehalt herab (z.B. Lichtbogenacetylen) mit 90 % Ausbeute direkt auf Acetaldehyd verarbeitet werden kann. Die versuchstechnisch in einer Anlage bis zu 200 kg Tagesleistung erzielten Ergebnisse waren nach Überwindung anfänglicher wärmetechnischer Schwierigkeiten in jeder Hinsicht zufriedenstellend.

Das auf höchste Wirtschaftlichkeit heute fertig durchgebildete Verfahren arbeitet in eisernen Apparaturen und verzichtet selbst bei einem Kühlwasser von +35° - vollkommen auf die bisher übliche Anwendung von Kälte. Der gebildete Acetaldehyd wird durch Auswaschen mit Wasser den Reaktionsgasen entzogen und die je nach der Acetylenkonzentration 5 - 15 %ige Lösung in einer Druckdestillation bei einem Siedepunkt von 45° und 1,7 Atü auf reines Produkt gebracht. Eine nach diesem Prinzip mit 14 %igem Lichtbogenacetylen arbeitende Anlage von 6 t Tagesleistung werden wir wohl noch das kommende Jahr in Baton

Rouge zusammen mit der Standard Oil in Betrieb bringen. Wir brauchen jedoch auch bei Verarbeitung von Carbidacetylen einen Vergleich mit dem Quecksilberverfahren nicht zu scheuen, sondern glauben, die zur Zeit in Knapsack auf 9 Pfg./kg Aldehyd stehenden Umwandlungskosten schon jetzt bis auf die Hälfte herabdrücken zu können.