

Die Darstellung von Formaldehyd durch partielle, katalytische Oxydation von Methan.

Es ist bisher nicht in Versuchen gefehlt, durch Oxydation von  $\text{CH}_4$  Formaldehyd herzustellen. Die Reaktion, deren Grundgleichung  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}$  lautet, konnte auch in Wirklichkeit zum Ablauf gebracht werden. Die Ausbeuten, die dabei erzielt wurden, waren in den meisten Fällen jedoch so gering, das eine technische Auswertung dieser Verfohren nicht gegeben erschien. Die Oxydation des  $\text{CH}_4$  wurde mittels der verschiedenen Methoden versucht, die in seiner umfangreichen Patentliteratur zusammengeraht sind. Von allen dort beschriebenen Verfahren hat noch keines den Weg in die Technik gefunden und den klassischen Verfahren der Darstellung des Aldehyds durch Dehydrierung von Methanol über  $\text{Cu-Ag}$ -Kontakten ersetzen können.

Diese Reaktion in gewunschten Sinne durchzufuhren, laBt in der partiellen Oxydation des Methans, bei der lediglich zwei Wasserstoffatome an Wasser oxydiert werden durfen und ein Sauerstoffatom angelagert werden muBte. Das ist eine von vornherein notwendige, die Oxydation so zu leisten, das kein Sauerstoffatom zu  $\text{H}_2\text{O}$  noch, das das Oxidum zu  $\text{CO}$  oder gar zu  $\text{CO}_2$  oxydiert wurde. Dazu kommt von vornherein die Schwierigkeit, das wir es mit einem Ausgangsstoff, dem  $\text{CH}_4$ , zu tun hatten, der die Antriebsglieder der Reihe der gesattigten Kohlenwasserstoffe eine ausserordentlich stabile Verbindung darstellt und deshalb mit schwachen Oxydationsmitteln das Molekul nicht zerlegt werden konnte. Die Herstellung der Reaktion war also folgender: Das  $\text{CH}_4$  muB sich nicht mit einem Oxidationsmittel verhalten, sondern es muB ein gleichzeitiges Oxidationsmittel sein, das die Reaktion so beschleunigt, das die Oxydation zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  eintritt. Die Oxydationsreaktion muB so beschleunigt werden, das das  $\text{CH}_4$ -Molekul nur partiell oxydiert wurde. Diese beiden an und fur sich im Gegensatz stehenden Forderungen, namlich zuerst der Gebrauch starker Oxydationsmittel, um die Reaktion in Gang zu setzen und sodann sie gleichzeitig zu bremsen, das sie bei der gewunschten Oxydationsstufe stehen blieb, wurden dadurch erfullt, das einmal oxidiertes Sauerstoff, zum anderen die Reaktion durch spezifische Katalysatoren ge-

leitet wurde, erfüllt.

Unsere experimentellen Bestrebungen gingen nun darauf hinaus, diese Überlegungen praktisch durchzuführen. Es mußten also Versuchsreihen durchgeführt werden, die einmal dazu dienten, einen geeigneten Kontaktstoff zu finden, zum anderen aber durch empirische Messungen die für den Ablauf der Reaktion optimalen Bedingungen festzulegen. Die Versuchsapparatur bestand aus einem Reaktionsrohr, das mit Kontaktstoff gefüllt werden konnte und durch eine geeignete Heizvorrichtung auf jede beliebige Temperatur gebracht werden konnte, außerdem aus einem Ozonisator, der den ozonisierten Sauerstoff lieferte sowie aus einer kontinuierlich arbeitenden Absorptionsapparatur zur Aufnahme der entstandenen Reaktionsprodukte (siehe Fig. 1) ab.

Da es sich im vorliegenden Falle bei der Herstellung des Aldehyds um eine Oxydationsreaktion handelt, waren Kontakte, wie sie in allgemeinen bei der Herstellung des Aldehyds durch Dehydrierung von Methanol angewendet werden, nicht geeignet. Es wurden nun eine ganze Reihe von oxydierend wirkenden Katalysatoren auf ihre Tauglichkeit untersucht. So wurden auch unter anderem die Peroxyde des Na, Pb und Bi untersucht. Während die beiden erstgenannten keine nennenswerten Reaktionsfolgen zeigten, hatten wir in  $BaO_2$  einen Kontaktstoff gefunden, der in Verbindung mit ozonisiertem Sauerstoff die Reaktion in der gewünschten Richtung ablaufen ließ. Als Temperatur wurde vorerst  $270^\circ C$  als optimale Reaktionstemperatur ermittelt.

Es wurde also ein Gasgemisch von methanhaltigen Gas mit ozonisiertem Sauerstoff im Verhältnis 70 : 30 bei  $270^\circ C$  über den Kontaktstoff geleitet und dabei einer Verweilzeit über den Kontakt von 200 sec. eingehalten. Unter diesen Bedingungen wurde die Oxydation des Methans zum Formaldehyd nach obiger Gleichung erreicht. In weiteren Verläufe anderer Untersuchungen konnten wir dann durch weitere Aktivierungen des Kontaktes mit geringen Mengen Silberoxyd (0,5 % bezogen auf  $BaO_2$ ) und Natriumperoxyd (0,1 % bezogen auf  $BaO_2$ ) die Reaktionstemperatur von  $270^\circ C$  auf  $100^\circ C$  heruntersetzen.

47

Die Herstellung des  $BaO_2$ -Kontaktes wurde so durchgeführt, daß das Peroxyd gleichmäßig auf Tonscherben aufgetragen wurde. Es wurde 1 kg  $BaO_2$  auf 3 kg Tonscherben verwendet. Durch geringe Benetzung des Peroxyds, dem vorher die Aktivatoren  $Ag_2O$  und  $Na_2O$  in oben angegebenen Verhältnis beigebracht waren, und durch Grundieren des Gemisches wurde eine gleichmäßige Verteilung des Kontaktes auf der früheren erreicht. Es ist daher unbedingt notwendig, daß der Wassergehalt nicht zu hoch gewählt wird, da sonst sehr leicht eine Zersetzung des  $BaO_2$  eintreten kann und der Kontakt dadurch unwirksam wird.

Die quantitative Auswertung der Versuche soll an Hand eines Versuches dargelegt werden, der über längere Zeit durchgeführt worden ist. Als Ausgangsgas wurde die Methanfraktion unserer Gasserlegung benutzt mit einem Gehalt von ca. 50 %  $CH_4$ . Der Sauerstoff, der zur Anwendung kam, hatte einen Ozongehalt von ca. 2 %. Das Kontaktvolumen betrug 3 500 cm<sup>3</sup>, der Durchsatz an Gesamtgas 300 l/h. Der entstehende Formaldehyd wurde in einer kontinuierlich arbeitenden Absorptionsanlage mittels  $H_2O$  aus dem Gas herausgewaschen. Die Bestimmung des Aldehyds geschah auf drei verschiedenen von einander unabhängigen Arten.

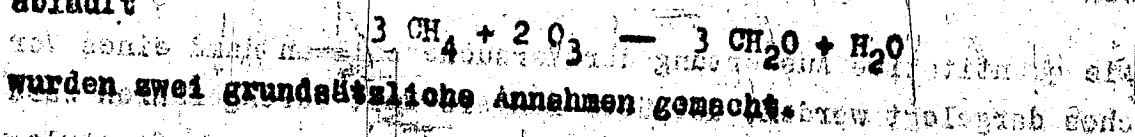
- 1) Der Gehalt des im Wasser absorbierten Aldehyds wurde jodmetrisch durch Titration ermittelt.
- 2) An Hand einer Gasanalyse wurde der  $CH_4$ -Gehalt vor und nach der Reaktion bestimmt und dann mittels der oben angeführten Umsatzgleichung der Aldehydgehalt berechnet.
- 3) Durch genaue Messung der Gasvolumen vor und nach dem Reaktionsablauf wurden an Hand des verminderten Gasvolumens der Aldehydgehalt ebenfalls errechnet.

So konnte bei verschiedenen Messungen und Bestimmungen festgestellt werden, daß der Umsatz des Methans zwischen 20 und 25 % lag. In einer Versuchsreihe wurden folgende Zahlenwerte gefunden:

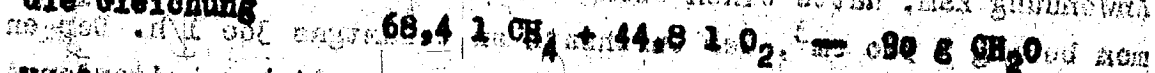
Bestimmung durch Titration 26,5 g  $CH_2O/m^3$  Reinnathan  
 Gasanalyse 27,5 g  
 Gasanalyse 26,5 g

Das ergibt einen Mittelwert von 26,5 g  $CH_2O/m^3$  Reinnathan. Weitere titrimetrische Gehaltsbestimmungen ergaben Werte von 28,0, 27,0 und 26,5 g  $CH_2O/m^3$  Reinnathan. Obige Versuche wurden sowohl in

glatten Eisenrohren als auch in Glas- und Porzellanrohren durchgeföhrt, ohne daß dadurch ein Einfluß auf die Ausbeute festzustellen war. Es wurde oben schon erwähnt, daß der zur Anwendung kommende Sauerstoff zu 2 % ozonisiert war. Setzt man nun das vorhandene Ozon in Beziehung zu dem entstandenen  $\text{CH}_2\text{O}$ , so kann man die Feststellung machen, daß die zur Oxydation des Methans benötigte stöchiometrische Menge Sauerstoff nicht allein von dem Ozonsauerstoff getragen werden kann, da dieser bei weitem dazu nicht ausreicht. Wir haben deshalb den Ozonverbrauch näher untersucht und folgende Ergebnisse erhalten. Unter der Voraussetzung, daß die Oxydation nach folgender Gleichung abläuft



1) Es wird dabei angenommen, daß alle drei Sauerstoffatome des Ozons in Reaktion treten. Die mengenmäßige Umsetzung ist gegeben durch die Gleichung



Um 1 000 g  $\text{CH}_2\text{O}$  herzustellen, wären also 497 l  $\text{O}_3$  nötig. Experimentell wurde gefunden, daß bei einem Umsatz von 22 %  $\text{CH}_4$  in  $\text{CH}_2\text{O}$  bei einmaligem Überleiten über den Kontakt folgende Umsätze erzielt wurden.

Um 300 g  $\text{CH}_2\text{O}$  herzustellen, werden 224 g  $\text{CH}_4$  benötigt; bei einem Umsatz von 22 % entspricht das ca.  $1 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ . Zu  $1 \text{ m}^3$  Reinsmethan werden 1 200 l ozonisierter Sauerstoff benötigt bei einem Mischungsverhältnis von 60 %  $\text{CH}_4$ -haltigen Gas und 40 % Sauerstoff (ozonisierter), der 20 % Ozon enthält, das sind also 24 l Ozon.

Für 1 000 g  $\text{CH}_2\text{O}$  wurden also  $3,33 \cdot 24 \text{ l Ozon} = 80 \text{ l Ozon}$ , das ist nur ca.  $\frac{1}{6}$  der oben berechneten stöchiometrischen Mindestmenge, wenn der günstigste Fall angenommen wird, daß sämtliche 3 Sauerstoffatome des Ozons reagieren.

Wird der an und für sich wahrscheinlichere Fall angenommen, das das Ozon entsprechend der Gleichung  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$  zerfällt und nur 1 Sauerstoffatom des Ozons reagiert, so wäre der stöchiometrisch errechnete Ozonverbrauch noch um das Dreifache höher, also 1 491 l/1 000 g  $\text{CH}_2\text{O}$ ; die in Wirklichkeit benötigte Ozonmenge betrage in diesem Fall nur ca.  $\frac{1}{20}$  der stöchiometrisch erforderlichen Menge.

Das  $\text{BaO}_2$  konnte als Sauerstoffspender nicht in Frage, denn Gefaltsbestimmungen mit Bariumperoxyd zeigten zwischen einem ungebräunten Kontakt und dem gleichen, der 14 Tage in Betrieb war, die gleiche procentuale Zusammensetzung.

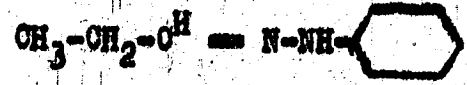
Da uns für unsere Versuche lediglich Sauerstoff zur Verfügung stand, der nur bis zu ca. 2 % ozonisiert war, stehen Versuche mit höheren Ozonkonzentrationen noch aus. Man kann jedoch erwarten, daß durch höhere Ozonkonzentrationen die Menge an Sauerstoff, die dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde, erheblich verringert werden kann, oder aber bei gleichbleibendem Sauerstoffgehalt in Reaktionsgemisch die Ausbeute an Formaldehyd gesteigert wird. Versuche in dieser Richtung werden, sobald die dazu nötige Apparatur vorhanden ist, durchgeführt.

Nachdem die Oxidation des Methans zu Formaldehyd durch das obenbeschriebene Verfahren verhältnismäßig glatt durchgeführt werden konnte, lag die Frage nahe, in gleicher oder ähnlicher Weise höhere Kohlenwasserstoffe, vor allem C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, in die entsprechenden Aldehyde umzuwandeln. Als Ausgangsgas für die Darstellung dieser Aldehyde wurde Treibgas verwendet, das ca. 30 bis 40 % Propan und ca. 50 % Butan enthält. Dieses Gas wurde mit ozonisiertem Sauerstoff im Verhältnis 70 : 30 gemischt und in dieser Form als Reaktionsgas benutzt. Als Kontaktstoff erwies sich auch in diesem Falle BaO<sub>2</sub> als besonders geeignet. Als optimale Reaktionstemperatur wurde 140° bis 150° C gefunden; Aktivatoren wie Na<sub>2</sub>O und Ag<sub>2</sub>O erwiesen sich in diesem Falle als überflüssig, da durch sie keine wesentliche Änderung der Versuchsbedingungen herbeigeführt werden konnten. Es entstanden bei dieser Reaktion stechend und erstickend riechende Produkte, die die allgemeingültige Reaktion der Aldehydkörper zeigten.

Zum Nachweis, welche Aldehyde entstanden waren, wurden die entsprechenden Phenylhydrazone gebildet und die schon kristallisierenden Substanzen analysiert. Die entstandenen gelben Körper hatten ein Mol.-Gewicht von 149,6 (Rast). Die Elementaranalyse ergab:

- C = 72,75 %
- N = 18,50 %
- H = 7,98 %

Es konnte also auf Grund des analytischen Befundes folgendes Hydraxon nachgewiesen werden:



dessen theoretisches Mol.-Gewicht 148 beträgt und dessen Elementaranalyse folgende theoretische Werte ergibt:

- C = 73,0 %
- N = 18,90 %
- H = 8,10 %

Gefundene und berechnete Werte liegen mit hinreichender Genauigkeit zusammen, sodaß es sich mit Sicherheit um das Hydraxon des Propional-

50

Aldehyde dabei handelt.

Die weiteren Versuche dienten der Feststellung der quantitativen Ausbeute an Propionaldehyd bezogen auf die aufgewandte Menge Ausgangsgas. Es wurde dabei gefunden, daß pro Normalkubikmeter aufgewandtes Gas ca. 190 - 200 g Propionaldehyd entstand. C<sub>2</sub>-Aldehyde konnten nicht nachgewiesen werden, wohl aber geringe Mengen von Acetaldehyd, der wahrscheinlich aus dem im Ausgangsgas enthaltenen Äthan stammt. (Nachgewiesen mittels der Nitroprussidnatrium-Reaktion).

Untersuchungen, noch günstigere Versuchsbedingungen zu ermitteln, nur um die Ausbeute noch weiter zu steigern, sind zur Zeit noch im Gange und scheinen auch durch Variationen der Oxydaführung weiterhin erfolgreich zu sein.