

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
27. JULI 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 722 707

KLASSE 12 o GRUPPE 7 03

B 174607 IV d/12 o

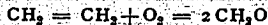
Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holtten*)

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Oxydation von Äthylen
oder dessen Homologen

Patentiert im Deutschen Reich vom 26. Juni 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 4. Juni 1942

Auf Grund der an sich bekannten Um-
setzungsgleichung



5 kann Äthylen mit Hilfe von Luft oder an-
deren sauerstoffhaltigen Gasen in Formaldehyd
übergeführt werden. Diese Umsetzung beginnt
zwar bei etwa 400°, erreicht aber erst zwischen
550 bis 600° technisch ausnutzbare Geschwin-
10 digkeiten. Derart hohe Temperaturen können
jedoch in der Praxis nicht zur Anwendung
kommen, weil bereits bei 350° die Bildung
von Kondensations- und Polymerisationspro-
15 dukten beginnt, welche mit steigender Tempe-
ratur derart schnell zunimmt, daß sich keine
befriedigenden Formaldehydausbeuten mehr
ergeben. Bei höheren Aldehyden liegen die
Verhältnisse ähnlich. Um trotzdem befriedi-
gende Aldehydausbeuten zu erhalten, hat
20 man versucht, die zur Umsetzung kommenden
Äthylen-Luft-Gemische unter zeitweiliger Unter-
brechung der Sauerstoffzufuhr im Kreislauf
zu führen und nur kurzzeitig über 500° zu
erhitzen. Zur Erzielung möglichst niedriger
25 Oxydationstemperaturen sind auch verschie-
dene Katalysatoren vorgeschlagen worden. So
hat man beispielsweise mit Hilfe von Bor-
säure bei etwa 375° und unter Verwendung
von Vanadiumoxyd je nach dem Sauerstoff-

30 gehalt der Oxydationsgase bei 310 bis 450°
die Äthylenoxydation durchgeführt. Auch die
Verwendung von Steinkohle, Braunkohle oder
Torf mit oder ohne Zusatz von Eisenverbin-
dungen und eine genaue Abstimmung zwischen
Reaktionsraumvolumen und -oberfläche wurde
35 in Vorschlag gebracht, ohne daß auf diese
Weise eine technisch erfolgreiche Formaldehyd-
gewinnung möglich war.

Es wurde nun gefunden, daß man unter
Verwendung von Aktivkohle eine technisch
erfolgreiche Oxydation des Äthylens durch-
40 führen kann, wenn ein aus Äthylen und sauer-
stoffhaltigen Gasen bestehendes Gasgemisch
unter zeitweiliger Unterbrechung der Sauer-
stoffzufuhr im Kreislauf über derartige Kon-
45 takte geführt wird, wobei man das Gasgemisch
nur kurze Zeit auf eine bei annähernd 225°
liegende Reaktionstemperatur erhitzt.

An Hand des nachfolgenden Ausführungs-
beispiels wird diese Arbeitsweise näher er-
50 läutert.

Ausführungsbeispiel

Ein Gemisch von 1 Raumteil Äthylen und
5 Raumteilen Luft wurde durch zwei mit
55 Aktivkohle gefüllte, U-förmig gebogene Rohre
geleitet, die in ein Ölbad eintauchten. Die
Temperatur des Öls wurde auf etwa 225°

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Joh. Behrens in Bremen

gehalten. Zwischen den Kontaktrohren fand eine Kühlung des Gasgemisches statt.

Nach dem Verlassen der Kontaktrohre strömten die Gase über eine mit festen oder flüssigen Formaldehydabsorptionsmitteln beschickte Vorrichtung, welche den entstandenen Formaldehyd aus dem Gaskreislauf entfernte. Danach traten die Gase wieder in das erste Kontaktrohr ein. In den geschlossenen Kreislauf wurde fortlaufend so viel Äthylen und Sauerstoff nachgegeben, als bei der Reaktion verbraucht wurden.

Um die Temperatur der verwendeten Aktivkohle annähernd konstant zu halten, wurde der Sauerstoffzusatz in regelmäßig wiederkehrender Weise unterbrochen. Auf diese Weise wechselten Oxydations- und Kühlperioden miteinander ab.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches war derart eingestellt, daß die Berührung mit der Aktivkohle sich in jedem Reaktionsrohr auf etwa $\frac{1}{2}$ Sekunde belief. Bei einmaligem Durchgang des Gasgemisches wurden etwa 20% des vorhandenen Äthylens in Formaldehyd umgewandelt (45 mg. CH_2O je Liter Gasgemisch). Außerdem entstanden geringe Mengen von Äthylenoxyd und Acetaldehyd.

Wurde der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches unter 17,5% gehalten, beispielsweise

durch stärkere Verdünnung mit Stickstoff, so mußte eine etwas oberhalb von 225° C. liegende Temperatur zur Anwendung kommen.

Die Verdünnung des zur Umsetzung kommenden Äthylens kann außer durch Stickstoff auch durch andere indifferenten Gase erfolgen. Man kann die Verdünnung des Äthylens aber auch durch Druckverminderung herbeiführen.

An Stelle von reinem Äthylen können auf gleiche Weise Kohlenwasserstoffspaltgase oder gasförmige Produkte der Kohlenoxydhydrierung zur Verarbeitung kommen, welche neben Äthylen mehr oder weniger große Mengen von höheren Olefinen, wie z. B. Propylen oder Butylen, enthalten. Sie liefern bei der Oxydation ein Gemisch von Aldehyden und Ketonen wechselnder Zusammensetzung.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Oxydation von Äthylen oder dessen Homologen mit sauerstoffhaltigen Gasen, wobei das Gasgemisch unter zeitweiliger Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr im Kreislauf geführt und jeweils nur kurze Zeit auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Verwendung von Aktivkohle als Katalysator die Reaktionstemperatur bis auf etwa 225° herabsetzt.