



PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. August 1928

Nr. 127243

(Gesuch eingereicht: 27. Mai 1926, 15 Uhr.)

Klasse 36 g

HAUPTPATENT

VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT,
Frankfurt a. M. (Deutschland).

Verfahren und Vorrichtung zur Ausführung von Gasreaktionen.

3802

Das neue Verfahren besteht in einer eigentümlichen Anwendung der Diffusion, um praktisch träge verlaufende chemische Reaktionen zweier oder mehrerer Gase aufeinander zu beschleunigen oder solche Reaktionen, welche bei gewöhnlicher Mischung der Gase überhaupt nicht in einem praktisch in Betracht kommenden Grade vor sich gehen, in praktischem Umfang herbeizuführen.

Die eigentümliche Anwendung der Diffusion besteht darin, daß man die Gase, welche miteinander reagieren sollen, auf verschiedene Seiten einer porösen Scheidewand bringt. Eine für viele Fälle geeignete besondere Ausführungsform des Verfahrens kann darin bestehen, daß man in diese Scheidewand geeignete Katalysatoren so einbettet, daß sie die ganze Dicke der Scheidewand durchsetzen. Eine weitere Verbesserung des Verfahrens kann darin bestehen, daß man die Gase auf den beiden Seiten der Scheidewand in strömenden Zustand versetzt, am zweckmäßigsten im Gegenstrom.

Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens, bei welcher auch die leichte und

gleichmäßige Erwärmbarkeit des ganzen Apparates oder seiner einen Kammer ausgenutzt wird, kann auch darin bestehen, daß in der einen Kammer erst durch eine chemische Reaktion die Gase oder das Gas gebildet wird, welches mit dem Gas auf der andern Seite der Scheidewand in Reaktion treten soll.

Die Anmelderin hat nämlich die eigentümliche Entdeckung gemacht, daß chemische Reaktionen, welche in einem Gemisch von zwei Gasen sehr träge vor sich gehen, wesentlich beschleunigt werden, wenn die beiden Gase sich auf den beiden Seiten einer porösen Scheidewand befinden, so daß eine Mischung derselben in den Poren der Wand stattfindet. So reagieren Acetaldehyd in Dampfform und der Sauerstoff der Luft im freien Gemisch nur sehr langsam, während bei der Scheidung derselben durch eine solche Scheidewand die Reaktion schneller durchgeführt werden kann. Zur Erklärung hiervon dient, daß die unter diesen Umständen einsetzende Diffusion der beiden Gase ineinander durch die Scheidewand an den innern

Grenzflächen der Scheidewand unter andern Umständen aufeinandertreffen läßt, als bei der Mischung in einem freien Raum. Die Wirkung ist als eine katalytische im Sinne der Oberflächenkatalyse oder Adsorptionskatalyse zu bezeichnen, unterscheidet sich aber von den bekannten Formen dieser Katalyse dadurch, daß die Reaktionskomponenten unvermischt auf beiden Seiten des katalysierenden Stoffes nach den Gesetzen der Diffusion zweier Gase ineinander eintreten und sich zwangsläufig entgegengeführt werden. Diese Diffusionsgeschwindigkeit wird demnach auf dem Höchstmaß gehalten werden, wenn das Diffusionsprodukt, welches hier nicht eine bloße Mischung ist, sondern auch das Erzeugnis der chemischen Reaktion enthält, möglichst schnell abgeführt wird, wenn man also die beiden Gase an den beiden Oberflächen der Scheidewand entlang strömen läßt; erfolgen diese Strömungen in entgegengesetzter Richtung, so verläuft die Reaktion am schnellsten und vollständigsten. Dasselbe Ergebnis kann natürlich auch durch irgend eine andere Beseitigung des Reaktionsproduktes erzielt werden, welche es aus den reagierenden Gasen entfernt.

Der Reaktionsvorgang kann nun aber auch noch verbessert werden, wenn man die ganze Scheidewand mit irgend einem spezifischen Katalysator für die gewünschte Reaktion durchsetzt, zum Beispiel Ferrisalzen für die angegebene Reaktion von Acetaldehyd und Sauerstoff. Hier tritt zu der Verbesserung der Reaktionsbedingungen, wie sie durch die poröse Scheidewand an sich gegeben sind, noch der Vorteil hinzu, daß man die reagierenden Gase unter diesen Bedingungen mit sehr großen Mengen eines spezifischen Katalysators zwangsläufig in Berührung bringen kann. Der Gedanke, den Katalysator auf die großen innern Grenzflächen eines porösen Körpers zu bringen, um so die wirksame Oberfläche zu vergrößern, ist bekannt (vergl. D. R. P. 317979, Kl. 12 g). Dieses Verfahren unterscheidet sich aber von dem vorliegenden dadurch, daß die Gase

nicht gezwungen werden, bis in das Innere der porösen Wand vollständig einzudringen. Diese vollständige Durchdringung poröser Körper wird nun bei dem neuen Verfahren dadurch erzwungen, daß durch das Diffusionsbestreben zweier Gase ineinander diese in eine solche Scheidewand vollständig eindringen. Dazu kommt aber noch, daß bei dem Durchströmen eines schon vorher gebildeten Gasegemisches nach dem alten Verfahren durch ein Haufwerk von porösen Stoffen wenigstens ein Teil der Gase so durch die Zwischenräume zwischen den einzelnen Katalysatorträgern durchströmen wird, daß er mit dem Katalysator überhaupt nicht in Berührung kommt.

Ein praktischer Vorteil des neuen Verfahrens, den alten der bezeichneten Art gegenüber, liegt noch in der Apparatur, insofern die in dem Apparat feststehende Scheidewand nicht der Abscheuerung des Katalysators an den Außenflächen seines Trägers ausgesetzt ist, welche bei der Berührung mehrerer solcher Träger, namentlich in einem Haufwerk, eintritt.

Wenn mehr als zwei Gase im Spiel sind, also mindestens auf einer Seite des Diaphragmas ein Gemisch von zwei Gasen, kann zu den geschilderten Diffusionswirkungen dann, wenn die gemischten Gase verschiedene Molekulargröße besitzen, noch die an sich bekannte dialysierende Wirkung des Diaphragmas treten. Dann tritt im wesentlichen nur eine Komponente des Gemisches in die Scheidewand ein und reagiert in ihr mit der von der andern Seite der Scheidewand kommenden Komponente.

Zur Durchführung des neuen Verfahrens kann ein sehr einfacher Apparat dienen, der zweckmäßig aus einem innern, durch einen porösen Zylinder umschlossenen Raum mit einer obern und untern Rohrverbindung und einem äußern, durch einen gasdichten Metallmantel umschlossenen Raum, in welchen wiederum oben und unten zwei Rohre münden, besteht. Auf diese Weise ist es möglich, die Reaktionen unter beliebigem Druck vor sich gehen zu lassen und eine beliebige, im be-

sonderen gleichmäßige Erwärmung von innen oder außen vorzusehen.

Auf der anliegenden Zeichnung ist *A* das poröse Diaphragma, *B* der undurchlässige Mantel, *C* der Innenraum und *D* der Außenraum, *E* und *G* die Rohrverbindungen des Innenraumes und *F* und *H* die des Außenraumes.

Eine katalytisch wirksame Scheidewand zur Ausführung des Verfahrens, welche mit einem besonderen Katalysator durchsetzt ist, läßt sich beispielsweise wie folgt herstellen:

Ein poröses Porzellanrohr oder Asbestrohr (erhalten durch Aufrollen von angefeuchtetem Asbestpapier auf einem 5 mm dicken Glasstab und darauffolgendes Trocknen) wird mit einer Lösung von 60 gr kristallisiertem Nickelnitrat, 10 gr Kupferniträt und 10 gr Borax in 500 cm³ Wasser gut getränkt, bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet und sodann etwa ½ Stunde auf zirka 400 ° C erhitzt. Das so präparierte Rohr wird in den Apparat eingezogen, der Apparat auf 300 bis 320 ° C erhitzt und bei dieser Temperatur Wasserstoff so lange durchgeleitet, als noch im Kühler Wassertropfen erscheinen.

Diese Scheidewand eignet sich im besonderen zur Ausführung des Verfahrens nach Beispiel 1 und 2. Es ist aber bekannt, daß solche von Katalysatoren durchsetzten Scheidewände auch auf andere Weise hergestellt werden können, und es ist ersichtlich, daß dieses Verfahren leicht für andere Katalysatoren abgeändert werden kann.

Das ausgedehnte Gebiet der Anwendungsfähigkeit des neuen Verfahrens sei noch durch folgende Beispiele erläutert:

1. Herstellung von Methan

Durch einen Apparat mit einer Scheidewand, wie beschrieben, wurde Kohlenoxyd und Wasserstoff im Gegenstrom bei der Temperatur von 230 ° C durch den Apparat geleitet, wobei das Verhältnis der Gase zu etwa 1 CO : 4 H₂ gehalten wurde.

Die erhaltenen Gase enthielten reichliche Mengen Methan, dessen Ausbeute sich beim ersten Durchleiten bereits zu 28 % ergab.

2. Herstellung von Methanol (Verfahren I)

Als Apparat diente eine Anordnung entsprechend der schematischen Zeichnung, wobei das äußere undurchlässige Rohr druckfest gestaltet ist. Als Diaphragma diente ein poröses Rohr, das mit einer Lösung von 80 gr Zinknitrat, 10 gr Kupferniträt und 20 gr Borax in 500 cm³ Wasser imprägniert und sodann gut getrocknet war. Durch den Apparat wurden sodann bei 50 Atmosphären Überdruck Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 6 im Gegenstrom geleitet, während die Temperatur des Apparates auf zirka 380 ° C gehalten wurde. Die unter Druck abgekühlten Gase setzen eine wasserlösliche Flüssigkeit ab, die fast völlig aus Methanol, und zwar in einer Ausbeute von 8,5 % der Theorie und Wasser bestand.

3. Herstellung von Methanol (Verfahren II)

Unter Verwendung eines mit Kupfer imprägnierten und mit Borax aktivierten Tonrohres wird gasförmige Ameisensäure und Wasserstoff auf den beiden Seiten des Rohres vorbeiströmen lassen. Die Reaktion verläuft bei 170 bis 180 ° C mit einer Ausbeute von ungefähr 3,5 % der Theorie und kann durch Druckerhöhung auf etwa 30 bis 40 Atmosphären verbessert werden.

4. Herstellung von Methanol (Verfahren III)

Durch das Innere eines porösen Tonrohres, das mit einer Lösung von 20 % Kupferniträt und 4 % Borax getränkt, sodann getrocknet, geglüht und mit Wasserstoff bei zirka 300 ° C reduziert worden ist, wird dampfförmiges Methylformiat geleitet, während auf der Außenseite ein Strom Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung geschickt wird. Die Temperatur des Apparates wird auf zirka 180 ° C gehalten. Die Dämpfe scheiden beim Abkühlen eine Flüssigkeit ab, die Methylalkohol, ungefähr 71 % der Theorie, und noch unverändertes Methylformiat

enthält. Zersetzungsprodukte treten hierbei keine auf.

Wiederholt man denselben Versuch in einer druckfesten Apparatur bei zirka 40 Atmosphären Druck, so steigt die Ausbeute an Methylalkohol.

5. Herstellung von Acetanhydrid

Äthylidendiacetat wird mit einer geringen Menge einer mit Eisessig verdünnten Schwefelsäure versetzt und zum Kochen gebracht. Diese Dämpfe werden durch das Innere eines porösen Tonrohres, das gegebenenfalls mit Eisenoxyd imprägniert ist, geleitet, während jenseits des Tonrohres ein trockener Luftstrom geführt wird. Die Temperatur des Apparates wird auf zirka 180 ° C gehalten. Die Dämpfe aus dem Innern des Rohres geben bei dem Kondensieren ein hochprozentiges Acetanhydrid in nahezu quantitativer Ausbeute neben wenig Essigsäure, während die Dämpfe jenseits des Tonrohres reine aldehydfreie Essigsäure niederschlagen.

6. Herstellung von Essigsäure

Acetaldehyddämpfe werden in das Innere desselben Tonrohres der Apparatur vom vorigen Beispiel geleitet. Jenseits des Tonrohres wird ebenfalls trockene Luft geführt, nur mit dem Unterschied, daß die Temperatur auf zirka 135 ° C gehalten wird. Die Kondensate bestehen quantitativ aus Essigsäure.

7. Herstellung von Sulfurylchlorid

Leitet man Schwefeldioxyd und Chlor über die beiden Seiten eines Diaphragmas bei einer Temperatur von zirka 130 ° C und Atmosphärendruck, so entsteht Sulfurylchlorid in einer Ausbeute über 60 %.

Bei dem neuen Verfahren wird auf beiden Seiten der Scheidewand in der Regel derselbe Druck angewendet. Es kann jedoch im besonderen bei dicken Scheidewänden oder sehr feinporigen Scheidewänden auf der einen Seite ein gewisser Überdruck angewendet werden. Dieser darf jedoch im Verhältnis zum Diffusionsdruck nicht so groß sein, daß

er das eine Gas vollständig durch die Scheidewand durchtreibt und dadurch dem gegenüberliegenden Gas den Eintritt in die Scheidewand abschneidet.

PATENTANSPRÜCHE:

- I. Verfahren zur Ausführung von chemischen Gasreaktionen für Gase, welche bei einfacher Mischung höchstens in geringem Maße reagieren, dadurch gekennzeichnet, daß man die gasförmigen Stoffe, welche miteinander reagieren sollen, auf die beiden Seiten einer porösen Scheidewand bringt.
- II. Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Patentanspruch I, gekennzeichnet durch ein Gefäß, einen von einer porösen, mit einem Katalysator durchsetzten Wand umschlossenen besonderen Innenraum des Gefäßes und Zu- und Ableitungsröhren für jeden der beiden Räume.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man eine mit einem Katalysator imprägnierte Scheidewand verwendet.
2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsprodukt wenigstens auf einer Seite der Scheidewand ständig von der Oberfläche der Scheidewand entfernt.
3. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Strömung auf den Oberflächen der Scheidewand aufrecht erhält.
4. Verfahren nach Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Höchstwert der Diffusionsspannung und damit ein Höchstwert der Diffusionsgeschwindigkeiten in der Scheidewand durch Gegenströmen der Ausgangsstoffe auf beiden Seiten der Scheidewand erzielt wird.
5. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens auf der einen Seite der Scheidewand ein Gasgemisch von Gasen verschiedener mole-

- kularer Größe erzeugt wird, und durch Dialyse des Gases mit dem kleineren Molekulargewicht eine chemische Reaktion desselben mit einem Gas von der andern Seite der Scheidewand stattfindet.
6. Apparat nach Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel vorhanden sind, um wenigstens den einen der beiden Räume zu heizen.
7. Apparat nach Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel vorhanden sind, um wenigstens den einen der beiden Räume unter Druck zu setzen.

VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT.

Vertreter: Heinrich RIESE, Zürich.

