

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. November 1921

Nr. 91562

(Gesuch eingereicht: 28. Oktober 1920, 18 Uhr.)

Klasse 36 o

(Prioritäten: Deutschland, 27. November 1919, 17. Juni, 5. Juli,
9. August und 13. September 1920.)

HAUPTPATENT

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland).

Verfahren zur Darstellung eines im wesentlichen aus Methylalkohol und Aceton bestehenden Gemisches.

Die Erfindung betrifft die Gewinnung eines im wesentlichen aus Methylalkohol und Aceton bestehenden und auch noch andere aliphatische Verbindungen enthaltenden Gemisches durch pyrogene Zersetzung von Formiat. Vorliegendes Verfahren benutzt hierbei Lithiumformiat, und zwar wird dieses gemäß der Erfindung direkt aus Lithiumhydroxyd oder Lithiumkarbonat durch Einwirkung eines kohlenoxydhaltigen Gases gewonnen. Das Verfahren bietet damit einerseits den Vorteil, daß sich das Formiat ohne die kostspielige Darstellung von freier Ameisensäure gewinnen läßt, andererseits zeichnet sich das Lithiumformiat durch Lieferung von besonders guten Ausbeuten an den gewünschten wertvollen Produkten aus.

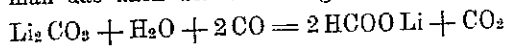
Gemäß der Erfindung wird in einem Kreislaufprozeß gearbeitet, indem man die basische Lithiumverbindung, d. h. Hydroxyd oder Karbonat, durch Einwirkung eines Kohlenoxyd enthaltenden Gases, z. B. Kohlenoxyd, Generatorgas, Wassergas oder auch Restgase

des vorliegenden Zersetzungsprozesses, in der Hitze, zweckmäßig unter erhöhtem Partialdruck des Kohlenoxydes, in Lithiumformiat überführt, dieses alsdann durch starke Erhitzung, beispielsweise auf Temperaturen zwischen 350—420°, pyrogen zersetzt und den Rückstand, sei es direkt oder nach Umwandlung des Lithiumkarbonats in Lithiumhydroxyd, wieder in Lithiumformiat überführt und so fort. Da die gleiche Menge Lithium dauernd im Kreisprozeß verwendet wird, können die Kosten dieses Ausgangsmaterials außer Betracht bleiben.

Die Überführung der Lithiumverbindungen in Formiat kann beispielsweise bei Temperaturen zwischen 120 und 250° und einem Gesamtdruck von 20—30 oder mehr Atmosphären erfolgen. Bei Gegenwart von Wasser verläuft die Bildung des Formiats quantitativ unter Bildung einer Lösung. Die Möglichkeit, das Endprodukt der pyrogenen Zersetzung, Lithiumkarbonat, durch Behandlung mit Kohlenoxyd direkt wieder in Formiat umzuwan-

1164

dehn, ohne daß eine Überführung in Lithiumhydroxyd vorausgehen hat, bedeutet eine ganz besondere Vereinfachung. Auch hier kann die Umsetzung zu einer praktisch quantitativen gestaltet werden, besonders wenn man das nach der Gleichung



gebildete Kohlendioxyd entfernt. Beispielsweise kann man so arbeiten, daß man Kohlenoxyd mit einem Partialdruck von zweckmäßig nicht unter 10 Atmosphären durch ein Gemisch von Lithiumkarbonat und Wasser preßt (z. B. bei 190—200 ° C und 70 Atmosphären Kohlenoxyddruck), das aus dem Apparat ausströmende Gas ohne Entspannung mit Wasser wäscht und mit einer Umlaufpumpe in das Reaktionsgefäß zurückleitet. Nach einiger Zeit hört die Kohlendioxydbildung auf, die Reaktion ist beendet.

Die Zersetzung des Lithiumformiats erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß bei Temperaturen unter etwa 420 ° C gearbeitet wird. Die Bildung öli ger und empyreumatischer Produkte wird dann völlig oder weitgehend verhindert und die Ausbeute an den wertvollen, niedrig siedenden Verbindungen gesteigert. Als zweckmäßiges Temperaturgebiet sei 380—405 ° erwähnt. Die Innehaltung der gewünschten Temperatur wird durch Arbeiten in dünnen Schichten, z. B. mit Trommelapparaten nach Art der Dünnschichttrockner, erhöht; ferner ist es vorteilhaft, die Zersetzung des Formiats unter vermindertem Druck auszuführen.

Die bei der Zersetzung entstehenden Dämpfe werden durch Kühlung, eventuell auch Waschen mit Wasser von dem gebildeten Methylalkohol, Aceton usf. befreit, das aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehende Restgas kann bei der Formiatbildung ausgenutzt werden, wobei schließlich reiner Wasserstoff gewonnen wird.

Beispiel:

In einem Rührkessel mit horizontaler Welle wird eine Lösung von 1000 Teilen Lithiumhydroxyd in 2000 Teilen Wasser bei

einer Temperatur von 160—170 ° und einem Druck von 20—30 Atmosphären so lange mit Kohlenoxyd behandelt, bis keine Gasaufnahme mehr erfolgt. Die so entstandene Lösung wird zur Trockne eingedampft, das erhaltene Lithiumformiat gepulvert und durch Hindurchführen durch einen Zersetzungsraum, der im Anfang auf 380—400 °, am Schluß bis auf 420 ° erhitzt ist, zersetzt. Man bedient sich hierbei zweckmäßig eines Schneckenapparates. Die flüssigen Zersetzungsprodukte, wie Methylalkohol, Aceton usw., werden durch Abkühlen kondensiert und wie üblich durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die festen Zersetzungsprodukte, im wesentlichen Lithiumkarbonat und etwas Kohle, teigt man sodann mit Wasser an, führt sie durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge Kalk in Lithiumhydroxyd über, filtriert und verwendet die so erhaltene Lösung von Lithiumhydroxyd von neuem für die Herstellung von Lithiumformiat.

Wie erwähnt, ist indessen die Überführung des Lithiumkarbonates in Lithiumhydroxyd nicht erforderlich. Will man das Karbonat direkt verwenden, so mischt man beispielsweise den festen Zersetzungsrückstand mit dem fünffachen Gewicht Wasser und preßt in das Gemisch, das sich in einem mit Rührwerk versehenen zylindrischen Druckgefäß befindet, Kohlenoxyd von 70 Atmosphären bei einer Temperatur von 190—200 ° C ein. Das gebildete Kohlendioxyd wird in der oben beschriebenen Weise entfernt. Wenn die Kohlensäureentwicklung aufhört, ist das Karbonat vollständig in das Formiat umgewandelt. Man trennt alsdann das gelöste Formiat von der Kohle durch Filtration und verwendet die Lösung weiter in der beschriebenen Weise.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung eines im wesentlichen aus Methylalkohol und Aceton bestehenden Gemisches, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Einwirkung eines Kohlenoxyd enthaltenden Gases auf eine basische Lithiumverbindung erhaltenes Lithiumformiat der pyrogenen Zersetzung unterwirft und den

Rückstand von neuem für die Erzeugung von Lithiumformiat verwendet.

UNTERANSPRÜCHE :

1. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Zersetzungsrückstand in Lithiumhydroxyd übergeführt und dann in Lithiumformiat verwandelt wird.
2. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung des Lithiumformiats unter vermindertem Druck erfolgt.
3. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung des Lithiumformiats auf Metalloberflächen in dünner Schicht erfolgt.
4. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Zersetzungsrückstand direkt bei Gegenwart von Wasser bei erhöhter Temperatur und unter Druck mit einem kohlenoxydhaltigen Gas behandelt wird.
5. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteranspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Überführung des Zersetzungsrückstandes in Lithiumformiat durch Einwirkung von Kohlenoxyd die entwickelte Kohlensäure entfernt wird.
6. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteransprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zersetzung des Lithiumformiats bei Temperaturen durchführt, die unter 420 ° C liegen.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK.

Vertreter: E. BLUM & Co., Zürich.