



AUSGEBEN AM  
9. FEBRUAR 1929

REICHSPATENTAMT  
**PATENTSCHRIFT**

3864

Nr 471 267

KLASSE 12g GRUPPE 4

V 19213 IV/12g

*Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 17. Januar 1929*

Verein für Chemische Industrie A.-G. in Frankfurt a. M. \*)

**Verfahren und Vorrichtung zur Ausführung chemischer Reaktionen zwischen Gasen oder Gasen und Flüssigkeiten, welche bei gewöhnlicher Mischung der Ausgangsstoffe träge verlaufen**

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Mai 1924 ab

Es ist gefunden worden, 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 quantitativ schneller durchgeführt werden kann. Zur Erklärung dieses Vorganges dient, daß die unter diesen Umständen einsetzende Diffusion der beiden Gase ineinander durch die Scheidewand die beiden Gase an den kapillaren inneren Grenzflächen der Scheidewand unter anderen Umständen aufeinandertreffen läßt als bei Mischung in einem freien Raum. Die Wirkung ist als eine katalytische 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 wer-

den. 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 entlangströmen läßt; erfolgen diese Strömungen in entgegengesetzter Richtung, so verläuft die Reaktion am schnellsten und vollständigsten. Dasselbe Ergebnis kann natürlich auch durch irgendeine andere Beseitigung des Reaktionsproduktes erzielt werden, welche es aus den reagierenden Gasen entfernt.

Der Reaktionsvorgang kann nun aber noch verbessert werden, wenn man die ganze Scheidewand mit irgendeinem spezifischen Katalysator für die gewünschte Reaktion durchsetzt, z. B. Ferrisalzen für die vorhergenannte Reaktion. 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

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

Dr. Hans Walter in Mainz-Mombach.

kann. Es ist zwar bekannt, den Katalysator auf die großen inneren Grenzflächen eines porösen Körpers aufzutragen, um so die wirksame Oberfläche zu vergrößern. Dies 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 kann nun dadurch erzwungen werden, daß durch das Diffusionsbestreben zweier Gase ineinander diese in eine solche Scheidewand vollständig eindringen. Dazu kommt aber noch, daß bei dem Durchströmen eines schon gebildeten Gasgemisches durch ein Haufwerk von porösen Stoffen der Hauptteil der Gase durch die Zwischenräume zwischen den einzelnen Katalysatorträgern durchströmen wird, ohne mit dem Katalysator überhaupt in Berührung zu kommen.

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.

Zur Durchführung des neuen Verfahrens dient ein sehr einfacher Apparat, der zweckmäßig aus einem inneren, durch einen porösen Zylinder umschlossenen Raum mit einer oberen und unteren Rohrverbindung und einem äußeren, 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 besonderen gleichmäßige Erwärmung von innen oder außen vorzusehen.

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

Wenn mehr als zwei Gase an der Reaktion beteiligt 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 anderen Seite der Scheidewand kommenden Komponente.

So kann Äthylidendiäacetat durch Wärme

und Säure in Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd gespalten werden, und man kann den Acetaldehyd aus dem Gemisch durch ein Diaphragma allein oder vorzugsweise diffundieren lassen.

### Beispiele

#### 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 H<sub>2</sub> gehalten wurde. Die erhaltenen Gase enthielten reichliche Mengen Methan, dessen Ausbeute sich beim ersten Durchleiten bereits zu 28% ergab.

#### 2. Herstellung von Methanol

Als Apparat diente eine Anordnung entsprechend der schematischen Zeichnung, nur mit dem Unterschied, daß das äußere, undurchlässige Rohr druckfest gestaltet war. Als Diaphragma wurde ein poröses Rohr gewählt, das mit einer Lösung von 80 g Zinknitrat, 10 g Kupfernitrat und 20 g Borax in 500 ccm Wasser imprägniert und sodann gut getrocknet war. Durch den Apparat wurden sodann bei 50 Atm. Überdruck Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 6 im Gegenstrom geleitet, während die Temperatur des Apparates auf etwa 380° C gehalten wurde. Die unter Druck abgekühlten Gase setzten 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 Acetanhydrid

Äthylidendiäacetat 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 etwa 180° gehalten. Die Dämpfe aus dem Inneren des Rohres geben bei dem Kondensieren ein hochprozentiges Acetanhydrid in nahezu quantitativer Ausbeute neben wenig Essigsäure, während die Dämpfe jenseits des Tonrohres reine, aldehydfrische Essigsäure niederschlagen.

#### 4. 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 Tem-

peratur auf etwa 135° C gehalten wird. Die Kondensate stellen eine quantitative Essigsäure dar.

#### 5. Herstellung von Sulfurylchlorid

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

Da die Einwirkung der Innenwand der Poren einer Scheidewand und im besonderen auch in ihnen abgelagerter Katalysatoren bei tropfbaren Flüssigkeiten grundsätzlich dieselbe sein muß wie bei Gasen, ist die Anwendung des Verfahrens auf tropfbare Flüssigkeiten auch naheliegend.

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:

1. Verfahren zur Ausführung von chemischen Reaktionen zwischen Gasen oder Gasen und Flüssigkeiten, welche bei gewöhnlicher Mischung der Ausgangsstoffe träge verlaufen, dadurch gekennzeichnet,

daß eine Diffusion der auf beiden Seiten einer porösen, katalytisch wirksamen Scheidewand bzw. eines porösen Hohlkörpers befindlichen Reaktionskomponenten durch das Diffusionsstreben dieser beiden Komponenten sie zu einer katalytischen Reaktion in der porösen Wand selbst führt, und daß zweckmäßig die Reaktionsprodukte ständig von der Oberfläche der Scheidewand entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Höchstwert der Diffusionsspannung und damit ein Höchstwert der Diffusionsgeschwindigkeiten in der Scheidewand durch Gegenstrom der Ausgangsstoffe auf beiden Seiten der Scheidewand erzielt wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einer oder beide Ausgangsstoffe Gasgemische von Komponenten verschiedener Molekulargröße sind, der Diffusion unterworfen werden und die Scheidewand so als Dialysator wirkt, daß nur der durch sie sich ausscheidende Teil des Gemisches in Reaktion mit dem Ausgangsstoff auf der anderen Seite der Scheidewand tritt.

4. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem von einem porösen Rohr umschlossenen Innenraum mit Zu- und Ableitungsrohren und einem von einem dichten Mantel umschlossenen Außenraum mit Zu- und Ableitungsrohren und gegebenenfalls mit Mitteln, die Räume unter Druck zu setzen und zu heizen.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

