

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 79100995.4

⑸ Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 07 C 27/06**  
**C 07 C 31/08, C 07 C 47/06**  
**C 07 C 53/08**

⑱ Anmeldetag: 31.03.79

⑳ Priorität: 04.04.78 DE 2814427  
10.06.78 DE 2825598  
18.11.78 DE 2850201

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
17.10.79 Patentblatt 79/21

㉔ Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

⑦② Erfinder: Wunder, Friedrich, Dr.  
Jahnstrasse 46  
D-6093 Flörsheim am Main(DE)

⑦② Erfinder: Arpe, Hans-Jürgen, Dr.  
Am Hirtengraben 19  
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑦② Erfinder: Leupold, Ernst Ingo, Dr.  
Am Zäunefeld 15  
D-6392 Neu-Anspach(DE)

⑦② Erfinder: Schmidt, Hans-Joachim, Dr.  
Burgenblick 6  
D-6240 Königstein/Taunus(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen aus Synthesegas.

⑤⑦ Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd und gegebenenfalls ihre Folgeprodukte werden durch katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff hergestellt. Der Katalysator enthält auf einem Träger metallisches Rhodium, Halogenidionen sowie Magnesiumsalze oder -komplexverbindungen oder Verbindungen des Magnesiums mit Oxiden von Elementen der Gruppen III bis VI der Periodensystems.

**EP 0 004 656 A1**

0004656

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 071 K

Dr.MA/Wa

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Kohlenstoff-  
verbindungen aus Synthesegas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen mit vorzugsweise zwei Kohlenstoffatomen im Molekül und insbesondere die Herstellung von Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd und 5 gegebenenfalls ihren Folgeprodukten durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff.

Aus den deutschen Auslegeschriften 2 503 233 und 2 503 204 ist bereits bekannt, daß die Gasphasenumsetzung von Syn- 10 thesegas, d.h. Mischungen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, an Rhodiummetall enthaltenden Katalysatoren im wesentlichen zu Gemischen sauerstoffhaltiger Produkte mit zwei Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Essigsäure, Ethanol, und/oder Acetaldehyd, führen kann. Die Selektivität zu den einzelnen Verbindungen hängt von den 15 Reaktionsbedingungen ab und kann durch Zusatz von Eisensalzen zugunsten von Ethanol beeinflußt werden.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 628 463 ist 20 weiter bekannt, daß durch Zusatz von Mangan zu Rhodium

enthaltenden Katalysatoren deren Aktivität verbessert (bzw. zur Erzielung gleicher Aktivität die Rhodiummenge verringert) werden kann, ohne daß die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen entscheidend 5 verändert wird. Dies hat aber zur Folge, daß mit erhöhter Aktivität der Katalysatoren auch eine erhöhte Menge an Nebenprodukten anfällt, was zusätzliche Aufwendungen zu ihrer Abtrennung und gegebenenfalls ihrer Verwertung erforderlich macht. So geht beispielsweise aus der 10 Tabelle der deutschen Offenlegungsschrift 2 628 463 hervor, daß die aktivsten der dort genannten Katalysatoren Raumzeitausbeuten von mehr als 350 g (bis über 400 g) sauerstoffhaltige  $C_2$ -Produkte pro Liter Katalysator und Stunde erreichen, daß aber die Gesamtselektivität 15 zu diesen  $C_2$ -Produkten 60 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid, nicht übersteigt. 40 % und mehr des umgesetzten Kohlenmonoxids reagieren zu anderen Produkten, beispielsweise zu Kohlenwasserstoffen.

20 Somit ergibt sich als Aufgabe, Rhodiummetall enthaltende Katalysatoren zur Umsetzung von Synthesegas in ihrer Selektivität zu sauerstoffhaltigen  $C_2$ -Produkten zu verbessern, und damit die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens für diese technisch bedeutsamen 25 Zwischenprodukte zu erhöhen.

Es wurde nun gefunden, daß Aktivität und/oder Selektivität der Rhodiummetall-Katalysatoren verbessert werden können, wenn sie als Cokatalysatoren Magnesiumsalze oder -kom- 30 plexverbindungen oder Verbindungen des Magnesiums mit Oxyden von Elementen der Gruppen III bis VI des periodischen Systems, sowie Halogenidionen enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur 35 Herstellung von Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd und gegebenenfalls ihren Folgeprodukten durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an Rhodiummetall enthaltenden

Trägerkatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Katalysatoren zusätzlich Halogenidionen und Magnesiumsalze und/oder -komplexverbindungen und/oder Verbindungen des Magnesiums mit Oxiden von Elementen der  
5 III. bis VI. Gruppe des periodischen Systems enthalten.

Damit liegt ein neuartiges cokatalytisch wirkendes System vor, das gegenüber den bisher bekannt gewordenen Cokatalysatoren (Mangan und Eisen) eine verbesserte Gesamtselektivität zu den genannten sauerstoffhaltigen Verbindungen  
10 (Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd und gegebenenfalls ihre Folgeprodukte) aufweist. Überraschend dabei ist, daß anders als beim Mangan und Eisen, die in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommen und deren katalytische  
15 Eigenschaften im allgemeinen auf ihrem Wertigkeitswechsel (Redox-Katalysatoren) beruhen, mit dem Magnesium ein Element zur Selektivitätssteuerung vorliegt, das nur in einer stabilen Wertigkeit (zweiwertig) vorkommt. Es ist also damit zu rechnen, daß die Funktion des Magnesiums zusammen  
20 mit den erfindungsgemäß notwendigen Halogenidionen im Mechanismus der Synthesegasumsetzung zu sauerstoffhaltigen  $C_2$ -Produkten eine grundlegend andere ist als beim Mangan oder Eisen. Es war zum weiteren nicht vorhersehbar, daß diese Wirkungsweise sich in solchem Maß auf die Erhöhung  
25 der Rhodium-Aktivität und -Selektivität auswirkt, daß die Wirtschaftlichkeit des vorliegenden Verfahrens wesentlich verbessert wird.

Sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen, die bei dem  
30 erfindungsgemäßen Verfahren in hoher Selektivität entstehen, sind Essigsäure, Ethanol und/oder Acetaldehyd, ferner solche Produkte, die in einer Folgereaktion, z.B. durch Veresterung oder Kondensation, aus diesen Produkten unter den Reaktionsbedingungen gebildet werden können.  
35 Hierzu zählen z.B. Ethylacetat und das Diethylacetal des Acetaldehydes. Der Anteil an anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen im

Molekül ist sehr gering und liegt normalerweise unter 10 Mol %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Die Gesamtselektivität zu sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Verbindungen, einschließlich der in Ethylacetat und Acetaldehyddiethyl-  
5 acetal umgewandelten Produkte, beträgt im allgemeinen über 75 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Das restliche Kohlenmonoxid wird außer zu den genannten sauerstoffhaltigen Produkten mit 3 und mehr Kohlenstoff-  
10 Kohlenwasserstoffen und in geringem Maße zu Kohlendioxid umgesetzt.

Geeignete Magnesiumverbindungen sind die einfachen anorganischen oder organischen Salze des Magnesiums, wie  
15 z.B. das Chlorid, Bromid, Nitrat, Formiat und Acetat. Ferner können das Oxid, das Hydroxid oder die Carbonate des Magnesiums verwandt werden, wenn man sie durch Behandlung mit Mineralsäure oder Carbonsäuren in die genannten Salze überführt. Geeignet sind ferner Komplex-  
20 verbindungen des Magnesiums mit anorganischen oder organischen Liganden, wie z.B. Kaliummagnesiumtrichlorid, Magnesiumhexamindichlorid oder Magnesiumacetylacetonat. Besonders geeignet sind Verbindungen des Magnesiums mit Oxiden von Elementen der Gruppen III bis VI des  
25 periodischen Systems, beispielsweise natürliche oder synthetische Magnesiumaluminat, -aluminiumsilikate, -metasilikate, -orthosilikate, -titanate, -zirkonate und -chromite, wobei diese Verbindungen gleichzeitig auch als Trägersubstanz für das Rhodium verwendet werden  
30 können.

Man kann aber auch Magnesium mittels Ionenaustausch an Kationenaustauscher binden, die unter den Umsetzungsbedingungen beständig und auch als Träger für das Rhodium  
35 geeignet sind, beispielsweise die als Molsiebe bekannten natürlichen oder synthetischen Aluminiumsilikate.

Als Halogenide können die Chloride, Bromide oder Jodide von

Metallen der I. bis VIII. Gruppe des periodischen Systems verwendet werden, da es nur auf das Anion ankommt.

Besonders bevorzugt sind die Halogenide des Magnesiums oder Rhodiums, die auch beispielsweise durch Umsetzung  
5 von auf den Träger aufgebrachten Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten dieser beiden Elemente mit Halogenwasserstoff abspaltenden organischen Verbindungen (wie 1,1-Dichloräthan) auf dem Träger gebildet werden können.

10 Als Katalysatorträger können übliche Trägermaterialien mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen verwendet werden. Allerdings werden Träger mit spezifischen Oberflächen von 50 bis 1000m<sup>2</sup>/g bevorzugt. Geeignet sind  
15 z.B. Kieselsäure, natürliche oder synthetische Silikate von Elementen der II. und VIII. Gruppe des periodischen Systems (also beispielsweise die Silikate des Magnesiums, Calciums, Aluminiums, der Seltenen Erden, des Titans, Zirkons, Mangans), ferner Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Thoriumdioxid, Vanadinpentoxid, Zeolithe und Spinelle.

20 Zur Herstellung der Katalysatoren werden die Katalysatorträger mit den aktiven Komponenten gleichzeitig oder in aufeinanderfolgenden Stufen getränkt oder imprägniert und der Katalysator anschließend reduziert. Bei Verwendung  
25 von Oxiden der Elemente der III. bis VI. Gruppe des periodischen Systems als Katalysatorträger besteht eine bevorzugte Herstellmethode der Katalysatoren darin, die Magnesiumverbindung und das Halogenid (die auch identisch sein können) auf den Träger aufzuziehen und den im-  
30 prägnierten Träger durch Sintern bei höherer Temperatur ganz oder teilweise in ein Mischoxid des Magnesiums mit dem Element der III. bis VI. Gruppe, beispielsweise in das Magnesiumsilikat, überzuführen und anschließend mit  
35 mit der Rhodiumverbindung zu imprägnieren.

Die Reduktion der eingesetzten Rhodiumverbindung zu metallischem Rhodium erfolgt durch Behandlung mit Reduktions-

mitteln wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid oder deren Gemischen oder z.B. Methanol bei Temperaturen oberhalb 300°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 350 und 550°C. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, die Reduktion nicht mit den unverdünnten Reduktionsmitteln sondern mit einem zusätzlichen Anteil an Inertgasen, z.B. Stickstoff, Kohlendioxid oder auch Edelgasen vorzunehmen.

Die Konzentration an Rhodium, Magnesium und Halogeniden in den Katalysatoren kann in weiten Grenzen variiert werden; im allgemeinen liegen die Werte zwischen 0,1 und 20 Gew.-% für Rhodium, zwischen 0,1 und 25 Gew.-% für Magnesium und zwischen 0,01 und 20 Gew.-% für die Halogenidionen. Bevorzugt sind Katalysatoren mit 1,0 bis 10 Gew.-% Rhodium, 0,1 bis 20 Gew.-% Magnesium und 0,05 bis 15 Gew.-% Halogeniden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Gasgemische, die ganz oder zu einem überwiegenden Teil aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestehen und daneben gegebenenfalls noch andere Komponenten, wie Stickstoff, Argon, Kohlendioxid oder Methan enthalten können, über den Katalysator geleitet. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann dabei in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt sind Molverhältnisse zwischen 5:1 und 1:5 und besonders zwischen 3:1 und 1:3. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 175 und 375°C, vorzugsweise zwischen 200 und 350°C, und die Reaktionsdrücke zwischen 1 und 300 bar, vorzugsweise zwischen 20 und 200 bar.

Zweckmäßig ist es, Temperatur und Druck so aufeinander abzustimmen, daß eine hohe Selektivität zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen gewährleistet ist und die bei höheren Temperaturen begünstigte exotherme Bildung von Methan gering gehalten wird. Man bevorzugt deshalb

hohe Drücke und möglichst niedrige Temperaturen. Der Umsatz an Kohlenmonoxid sollte dabei im allgemeinen unter 50 % liegen, da höhere Umsätze leicht zu vermehrter Nebenproduktbildung führen können, wobei neben Methan, Kohlen-  
5 dioxid und gasförmigen Kohlenwasserstoffen auch höhermolekulare flüssige Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Produkte auftreten können. Für die Verfahrensdurchführung ist die Gasphase bevorzugt. Hierzu können die herkömmlichen Festbettreaktoren verwendet werden, wobei  
10 es zur besseren Wärmeabführung vorteilhaft ist, die Katalysatorschichtdicke gering zu halten. Ferner sind auch Reaktoren mit bewegtem Katalysatorbett oder Wirbelbettreaktoren geeignet.

15 Man kann aber auch eine Umsetzung des Synthesegases in Gegenwart des festen und feinverteilten Katalysators, suspendiert in inerten Lösungsmitteln und/oder Reaktionsprodukten, durchführen.

20 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Umsetzung in einer Kreisgasapparatur in der Gasphase durchzuführen, in der nach Abtrennung der kondensierbaren Reaktionsprodukte das nicht umgesetzte Gasgemisch wieder in den Reaktor zurückgeführt wird.

25 Diese Verfahrensweise ist besonders wirtschaftlich und ermöglicht durch Verdünnung des Frischgases mit dem im Kreislauf zurückgeführten wasserstoffärmeren Restgas höhere Reaktionstemperaturen und damit höhere Raumzeitausbeuten bei unveränderten Selektivitäten. Als Kreisgas-

30 apparaturen kommen dabei solche mit innerem oder äußerem Gasumlauf in Betracht.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich gezeigt, daß die Katalysatoren zwar eine hohe Anfangs-  
35 aktivität und eine ausgezeichnete Selektivität der Kohlenmonoxidumsetzung zu den sauerstoffhaltigen  $C_2$ -Verbindungen aufweisen, daß aber bei längerem Einsatz der



Katalysatoren, d.h. bei Betriebszeiten von mehr als etwa 500 Stunden, Aktivität und Selektivität der Katalysatoren allmählich abfallen können. Die Katalysatoren haben infolgedessen teilweise nur eine begrenzte Lebensdauer.

5 Es wurde nun gefunden, daß man diese beträchtlich verlängern kann, wenn man während der Synthesegasumsetzung der Reaktionszone zusammen mit den gasförmigen Reaktionskomponenten Magnesiumsalze oder -verbindungen, die unter  
10 den Reaktionsbedingungen verdampfbar sind, kontinuierlich oder diskontinuierlich zuführt.

Diese bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bietet den Vorteil, daß die für die Umsetzung  
15 verwendeten Katalysatoren auf Basis Rhodium, Magnesium und Halogeniden in ihrer Aktivität und Selektivität auch nach mehr als 1000 Stunden noch nahezu unverändert sind.

20 Magnesiumsalze oder -verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen verdampfbar sind und dadurch gemeinsam mit einer oder mehreren der Reaktionskomponenten gasförmig in die Reaktionszone gebracht werden können, sind  
25 beispielsweise Magnesiumchlorid, -bromid, -jodid, -acetylacetonat, -ethylat, -isopropylat, Magnesiumaluminiummethylat und -isopropylat und die Magnesiumsalze aliphatischer Monocarbonsäuren mit 1-4 Kohlenstoffatomen im Molekül. Vorzugsweise verwendet man Magnesiumchlorid oder Magnesiumacetat. Es lassen sich aber auch solche Magnesiumsalze  
30 oder -verbindungen verwenden, die durch Umsetzung mit Halogenwasserstoff in das Halogenid oder durch Umsetzung mit aliphatischen Monocarbonsäuren in die entsprechenden Carboxylate übergeführt werden können, wie z.B. das Oxid, Hydroxid oder die Carbonate des Magnesiums.

35 Die flüchtigen Magnesiumsalze oder -verbindungen werden mit den gasförmigen Reaktionskomponenten in die Reaktions-

zone gebracht, wobei verschiedene Methoden angewendet werden können. So kann man die Magnesiumverbindungen in gelöster Form, beispielsweise als Lösung in Wasser, Ethanol oder Essigsäure, in den heißen Gasstrom vor der

5 Katalysatorschicht einspritzen. Es besteht weiter die Möglichkeit, die Reaktionsgase vor Eintritt in die Reaktionszone ganz oder teilweise bei erhöhter Temperatur mit einer Lösung oder Schmelze der Magnesiumverbindung in Berührung zu bringen oder diese Gase über eine solche

10 Lösung bzw. Schmelze zu leiten. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform besteht darin, die Reaktionskomponenten teilweise oder insgesamt über die in fester Form vorgelegte flüchtige Magnesiumverbindung bei erhöhter Temperatur zu leiten und so die Magnesiumverbindung ohne Verwendung

15 eines zusätzlichen Lösungsmittels zu verdampfen. Hierbei können die flüchtigen Magnesiumverbindungen auch auf einem inerten Trägermaterial, beispielsweise Kieselsäure, Aluminiumoxid oder Kohle, aufgebracht sein. Die zu verdampfende Magnesiumverbindung kann sich außerhalb oder

20 innerhalb des Reaktors befinden. Vorzugsweise ist sie so angeordnet, daß die erhitzten Reaktionskomponenten zuerst durch eine die Magnesiumverbindung enthaltende Zone und dann durch die den Katalysator enthaltende Zone des Reaktors strömen. Im Prinzip können diese beiden Zonen in-

25 einander übergehen oder gegebenenfalls miteinander vermischt sein.

Die flüchtigen Magnesiumverbindungen können kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Reaktionszone eingebracht werden. Bei der bevorzugten kontinuierlichen Zugabe der

30 Magnesiumverbindung beträgt sie 0,01 bis 200 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 50 ppm, bezogen auf das Gewicht des über den Katalysator geleiteten Gasstroms. Bei diskontinuierlichem Zusatz der Magnesiumverbindung können je nach der Dauer des Zusatzes gegebenenfalls auch größere

35 Mengen der Magnesiumverbindung dem Gasgemisch beigemischt werden. Die zugeführte Menge läßt sich über die Temperatur und das Volumen des über die Magnesiumverbindung geleiteten Gases regeln.

Der die flüchtige Magnesiumverbindung, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltende Gasstrom wird dann an dem Rhodium, Magnesium und Halogenid enthaltenden Katalysator umgesetzt.

5 Bei der besonders bevorzugten Ausführungsform in einer Kreisgasapparatur, in der nach Abtrennung der kondensierbaren Reaktionsprodukte das nicht umgesetzte Gasgemisch nach Zugabe von frischem Synthesegas wieder in den Reaktor zurückgeführt wird, kann die Magnesiumverbindung entweder  
10 dem Kreisgas, dem frischen Synthesegas oder dem Gemisch der beiden zugegeben werden.

Man kann die Lebensdauer der Katalysatoren aber auch auf eine andere Art als durch Zufuhr von Magnesiumverbindungen  
15 verlängern, nämlich dadurch, daß man während der Synthesegasumsetzung der Reaktionszone zusammen mit den gasförmigen Reaktionskomponenten Halogenwasserstoff oder flüchtige organische Halogenverbindungen, die keinen Schwefel oder Stickstoff im Molekül enthalten, und die unter den  
20 Reaktionsbedingungen Halogenwasserstoff abspalten, kontinuierlich oder diskontinuierlich zuführt.

Diese bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bietet ebenso wie die Zufuhr von Magnesiumver-  
25 bindungen den Vorteil, daß die für die Umsetzung verwendeten Katalysatoren auf Basis Rhodium, Magnesium und Halogeniden in ihrer Aktivität und Selektivität auch nach mehr als 1000 Stunden noch nahezu unverändert sind.

30 Als Halogenwasserstoffe können Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff bzw. deren Gemische eingesetzt oder durch Umsetzung von Halogenen mit Wasserstoff bzw. Synthesegas im Reaktionsraum erzeugt werden. Der bevorzugte Halogenwasserstoff ist Chlorwasserstoff.

35

Flüchtige organische Halogenverbindungen, die keinen Schwefel oder Stickstoff im Molekül enthalten und die

- unter den Reaktionsbedingungen Halogenwasserstoff abspalten, sind Alkyl-, Aryl- und Aralkylhalogenide mit einem oder mehreren Halogenatomen im Molekül, wie beispielsweise Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff,
- 5 Ethyljodid, 1,1-Dichlorethan, Allylchlorid, tert.-Butylchlorid oder Benzylchlorid, ferner gesättigte oder ungesättigte Halogen-carbonsäuren, -aldehyde, -alkohole, -ketone oder -ether der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Reihe, zum Beispiel Mono-, Di- oder
- 10 Trichloressigsäure, Jodessigsäure, Bromaceton,  $\alpha, \beta$ -Dichlordiethylether, 3-Chlor-crotonsäure (cis- oder trans) und p-Chlorbenzoesäure. Weiterhin sind auch Carbonsäurehalogenide geeignet, wie z.B. Acetylchlorid, -bromid und -jodid oder Mono-, Di- oder Trichloracetylchlorid,
- 15 die unter Einwirkung des bei der Synthesegas-Umsetzung entstehenden Wassers sehr leicht Halogenwasserstoff abspalten können. Die bevorzugte Halogenverbindung ist Acetylchlorid.
- 20 Es ist nicht erforderlich, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltung aus den flüchtigen organischen Halogenverbindungen quantitativ erfolgt, sondern es genügt bereits die Abspaltung geringer Mengen Halogenwasserstoff, um die Lebensdauer der Katalysatoren wesentlich zu verlängern.
- 25 Die Halogenwasserstoffe oder die Halogenwasserstoff abspaltenden organischen Verbindungen werden zusammen mit den gasförmigen Reaktionskomponenten in die Reaktionszone gebracht, wobei verschiedene Methoden angewendet werden können. So kann man die Halogenwasserstoffe oder die
- 30 organischen Halogenverbindungen in gelöster Form, beispielsweise als Lösung in Wasser, Ethanol oder Essigsäure, in den heißen Gasstrom einbringen. Es besteht weiter die Möglichkeit, das gesamte Reaktionsgas — oder
- 35 im Nebenstrom nur einen Teil dieses Gasstroms — vor Eintritt in die Reaktionszone über die feste oder flüssige organische Halogenverbindung zu leiten. Durch Wahl der

Gasmenge, des Drucks und der Temperatur kann dabei entsprechend dem Partialdruck der eingesetzten Verbindung die gewünschte Menge zugegeben werden. Weiter können die organischen Halogenverbindungen auch in imprägnierter Form auf einem inerten Träger wie Kieselsäure, Aluminiumoxid oder Kohle aufgebracht sein, über den dann die Reaktionskomponenten, d.h. CO und H<sub>2</sub>, geleitet werden.

Die Halogenwasserstoffe bzw. die flüchtigen organischen Halogenverbindungen können kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Reaktionszone eingebracht werden. Bei der bevorzugten kontinuierlichen Zugabe beträgt ihre Konzentration 0,01 bis 500 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 100 ppm, bezogen auf das Gewicht des über den Katalysator geleiteten Gasstroms. Bei diskontinuierlichem Zusatz können je nach der Dauer des Zusatzes gegebenenfalls auch größere Mengen dem Gasgemisch beigemischt werden. Die zugesetzten Mengen sind dabei umgekehrt proportional zur Dauer des Zusatzes.

Der den Halogenwasserstoff bzw. die flüchtige organische Halogenverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltende Gasstrom wird dann an dem Rhodium, Magnesium und Halogenid enthaltenden Katalysator umgesetzt.

Bei der besonders bevorzugten Ausführungsform in einer Kreisgasapparatur, in der nach Abtrennung der kondensierbaren Reaktionsprodukte das nicht umgesetzte Gasgemisch nach Zugabe von frischem Synthesegas wieder in den Reaktor zurückgeführt wird, kann der Halogenwasserstoff bzw. die organische Halogenverbindung entweder dem Kreisgas, dem frischen Synthesegas oder dem Gemisch der beiden zugegeben werden.

Die beiden beschriebenen Maßnahmen zur Verlängerung der Lebensdauer der Katalysatoren - Zufuhr von Magnesiumverbindungen oder von Halogenwasserstoff bzw. organischer Halogenverbindung - können auch gemeinsam angewandt werden.

Die Erfindung soll durch die nachfolgenden Beispiele erläutert werden, wobei die Beispiele aber in keiner Weise einschränkend sein sollen.

Beispiele

5

Beispiele 1-7 und Vergleichsbeispiele 1 und 2:

A) Allgemeine Versuchsbeschreibung:

10 Die Apparatur besteht aus einem beheizten Reaktions-  
rohr von 1 m Länge und 16 mm innerem Durchmesser  
aus korrosionsbeständigem Stahl mit einer coaxial  
angebrachten Thermometerhülse von 6 mm äußerem  
15 Durchmesser, einem nachgeschalteten Kondensator,  
einer Vorlage für das Kondensat und einem Kompressor  
für die Rückführung eines Teils der nichtkondensierten  
Gase zum Reaktor (Kreisgas). Es werden jeweils  
100 ml der unten beschriebenen Katalysatoren einge-  
füllt. Nach Spülen der Apparatur mit Stickstoff wird  
20 zunächst mit einem Synthesegas der Zusammensetzung  
49 Vol.-% CO, 49 Vol.-% H<sub>2</sub>, 1 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 1 Vol.-%  
N<sub>2</sub> (und geringe Mengen anderer Komponenten) ein  
Druck von 80 bar eingestellt und der Reaktor auf 300°C  
aufgeheizt. Während des Aufheizens und im weiteren  
25 Versuchsverlauf werden stündlich 500 Nl Synthesegas  
der obigen Zusammensetzung über die Saugseite des  
Kompressors dem Kreisgas zugeführt und zusammen mit  
diesem über den Katalysator geleitet. Das den Reaktor  
verlassende Gasgemisch wird in dem (solegekühlten)  
30 Kondensator auf etwa +5°C abgekühlt und die konden-  
sierten Anteile in der Vorlage aufgefangen. Das nicht  
kondensierte Restgas wird nach Vermischen mit frischem  
Synthesegas über den Kompressor wieder dem Reaktor  
zugeführt. Zur Aufrechterhaltung des Drucks und zur  
35 Ausschleusung von Nebenprodukten wird ein Teil des  
Restgases über ein Druckhalteventil als Abgas abge-  
leitet. Nach dieser Methode werden die nachstehend

beschriebenen Katalysatoren geprüft. In der Tabelle sind die Laufzeit der Versuche, die Raumzeitausbeuten an sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten pro Liter Katalysator und Stunde bei Versuchsbeginn und -ende, die prozentuale  
5 Verteilung von Essigsäure, Acetaldehyd und Ethanol, bezogen auf den C<sub>2</sub>-Anteil des Kondensats, sowie die Selektivität zu diesen Verbindungen (in Mol-% CO, bezogen auf umgesetztes CO) zusammengestellt. Geringe Mengen an entstandenem Ethylacetat bzw. Acetaldehyddiethylacetal werden  
10 in Essigsäure, Ethanol bzw. Acetaldehyd umgerechnet.

B) Katalysatorherstellung

Beispiel 1

15 40 g einer Kieselsäure mit 270 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche, 1,22 ml/g Porenvolumen, 0,4 kg/l Schüttgewicht, einem pH von 7,4 (gemessen an einem Granulat von 2-3 mm Durchmesser), sowie einem Gehalt von 99,35 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 0,2 Gew.-% Na werden mit einer Lösung von 10,4 g Magnesiumchlorid (56 %ig) in 45 ml Wasser getränkt, 2 Stunden  
20 bei 70°C und 2 Stunden bei 150°C getrocknet. Anschließend wird 30 Minuten bei 900°C gesintert. Nach dem Erkalten wird mit einer Lösung von 5,3 g RhCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O (37,8 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser getränkt und in gleicher Weise wie oben  
25 getrocknet. Der Katalysator wird in einem Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 30 Nl/h Wasserstoff bei 450 - 500°C unter Normaldruck reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,2 Gew.-% Rh, 3,1 Gew.-% Mg und 1,1 Gew.-% Cl. Die Raumzeitausbeute beträgt zu  
30 Versuchsbeginn 415 g sauerstoffhaltige C<sub>2</sub>-Verbindungen pro Liter Katalysator und Stunde. Davon entfallen 52.3 Gew.-% auf Essigsäure, 43.6 Gew.-% auf Acetaldehyd und 4.1 Gew.-% auf Ethanol.

35 Vergleichsbeispiel 1 (mit Mg- und Halogen-freiem Katalysator)

5,6 g Rh (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (31,3 Gew.-% Rh) werden in 45 ml

Wasser gelöst und auf 40 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselsäureträgers aufgezogen. Nach einer Ruhezeit von 2 Stunden wird der Katalysator bei 80°C und 260 mbar unter Überleiten von 1 Nl/h Stickstoff getrocknet. Der Katalysator wird, wie in Beispiel 1 angegeben, reduziert und enthält 4,2 Gew.-% Rh.

Vergleichsbeispiel 2 (mit Halogen-freiem Katalysator)

10 Eine Lösung von 14,5 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 43 ml Wasser wird auf 40 g des in Beispiel 1 genannten Kieselsäureträgers aufgezogen. Der getränkte Träger wird bei 120°C getrocknet und anschließend 30 Minuten bei 800°C gesintert. Nach dem Erkalten imprägniert man ihn mit einer  
15 Lösung von 5,9 g  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (31,3 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser, trocknet bei 80°C im Vakuum von 260 mbar unter 1 Nl/h Stickstoff und reduziert wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Katalysator enthält nach der Reduktion 4,2 Gew.-% Rh, und 3,1 Gew.-% Mg.

20 Beispiel 2 (Reduktion im Reaktor)

Als Träger wird ein natürliches handelsübliches Magnesiumsilikat verwendet, das nach dem Waschen und Trocknen folgende Zusammensetzung hat:

25 65,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 3,6 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 14,0 Gew.-% MgO. Das Schüttgewicht beträgt 537 g/l und das Porenvolumen 0,99 ml/g.

30 54 g dieses Trägers (100 ml) werden mit einer Lösung von 6,3 g  $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (37,8 Gew.-% Rh) in 49 ml Wasser getränkt und bei 150°C getrocknet. Der Katalysator wird unreduziert in den Reaktor gegeben, unter einem Stickstoffstrom von 30 Nl/h drucklos bis auf 425°C  
35 aufgeheizt und bei dieser Temperatur durch Überleiten von 60 Nl/h eines Gemisches von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1:1 reduziert. In Abweichung



von der allgemeinen Versuchsbeschreibung wird nun der Katalysator auf 225°C abgekühlt, mit Synthesegas ein Druck von 80 bar eingestellt und der Katalysator auf die Reaktionstemperatur von 300°C aufgeheizt. Der  
5 Katalysator enthält nach der Reduktion 4,2 Gew.-% Rh, 7,8 Gew.-% Mg und 0,95 Gew.-% Cl.

Beispiel 3

10 Getrennt hergestellte Lösungen von 21 g  $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml Wasser und 8,6 g  $\text{RhBr}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (27,2 Gew.-% Rh) in 14 ml Wasser werden vereinigt und sofort auf 40 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselsäureträgers  
15 aufgezogen. Anschließend wird bei 80°C und 260 mbar getrocknet und wie in Beispiel 1 reduziert.

Beispiel 4

20 Man löst getrennt voneinander 13,4 g  $\text{MgJ}_2$  in 20 ml Wasser und 8,9 g  $\text{RhBr}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (27,2 Gew.-% Rh) in 23 ml Wasser. Die beiden Lösungen werden auf 10°C abgekühlt, bei dieser Temperatur miteinander vereinigt und sofort  
25 auf 40 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselsäureträgers aufgezogen. Anschließend wird bei 90°C und einem Vakuum von 260 mbar unter Stickstoff getrocknet und wie in Beispiel 1 reduziert.

Beispiel 5

30 40 g Kieselsäureträger der in Beispiel 1 beschriebenen Zusammensetzung werden mit einer Lösung von 13,3 g  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 5,6 g  $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (37,8 Gew.-% Rh) in 38 ml Wasser imprägniert, bei 120°C unter Normaldruck  
getrocknet und wie in Beispiel 1 reduziert.

35 Beispiel 6

Pyrogenes Titandioxid (hergestellt durch Flammenhydrolyse von  $\text{TiCl}_4$ ) wird mit 2 Gew.-% Kaolin gemischt, mit Wasser

angeteigt, getrocknet und auf eine Korngröße von 0,1 - 1 mm zerkleinert. Anschließend werden Tabletten von etwa 3 mm Durchmesser gepreßt und diese bei 600°C gesintert.

- 5 30 g (entsprechend 100 ml) dieser Tabletten werden mit einer Lösung von 20 g  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (56 %ig) und 7,5 g  $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (37,8 Gew.-% Rh) in 45 ml Wasser imprägniert, bei 150°C getrocknet und nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode reduziert. Der Katalysator enthält 3 Gew.-% Rh, 3 Gew.-% Mg und 1,03 Gew.-% Cl.

Beispiel 7

- 15 Feinst verteiltes Zirkondioxid wird wie in Beispiel 6 tablettiert. Auf 85 g (entsprechend 100 ml) dieser Tabletten wird eine Lösung von 22 g  $\text{MgCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (56 %  $\text{MgCl}_2$ ) und 16,5 g  $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (37,8 % Rh) in 48 ml Wasser aufgezogen. Der Katalysator wird bei 90°C getrocknet und wie in Beispiel 1 reduziert.

20

C) Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle

Reaktionsbedingungen: 80 bar, 300°C, Einsatzgas 500 NL/h CO:H<sub>2</sub> = 1:1, Katalysatorvolumen 0,1 l  
 ACOH = Essigsäure, ACH = Acetaldehyd, EtOH = Ethanol

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung		Träger	Versuchslaufzeit in Stunden	Raumzeitausbeute sauerstoffhaltige C <sub>2</sub> -Verb. in g/l·h	Versuchsbeginn	Versuchsende	Zusammensetzung der C <sub>2</sub> -Verbindungen in Gew.-%			Selektivität Mol % CO umgesetzt zu	
	Rh [Gew.-%]	Mg [Gew.-%]						ACO	ACH	EtOH	C <sub>2</sub> -Verb.	CH <sub>4</sub>
1	4,2	3,1	SiO <sub>2</sub>	412	415	398	52,3	43,6	4,1	82,2	8,5	
Vergl. bsp. 1	4,2	-	SiO <sub>2</sub>	194	61	42	45,5	18,7	35,8	51,1	35,6	
Vergl. bsp. 2	4,2	3,1	SiO <sub>2</sub>	194	256	238	58,6	28,8	12,6	66,7	18,9	
2	4,2	8,4	MgSiO <sub>3</sub>	322	402	377	32,3	7,2	60,5	78,0	14,2	
3	4,2	3,1	SiO <sub>2</sub>	186	395	362	54,7	36,0	9,3	75,2	19,4	
4	4,6	2,2	SiO <sub>2</sub>	186	390	358	48,8	33,5	17,7	74,6	18,5	
5	4,2	2,3	SiO <sub>2</sub>	212	398	370	38,2	19,5	42,3	80,5	11,2	
6	3,0	3,0	TiO <sub>2</sub>	186	368	346	41,5	17,9	40,6	78,6	12,5	
7	6,0	3,0	ZrO <sub>2</sub>	162	412	388	35,5	24,3	40,2	75,4	16,7	

0004656

Beispiel 8

Als Träger wird ein natürlich vorkommendes, handelsübliches Magnesiumsilikat verwendet, das nach dem Waschen und Trocknen folgende Zusammensetzung hat:

65,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 3,6 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
5 und 14,0 Gew.-%  $\text{MgO}$ . Das Schüttgewicht beträgt 537 g/l und das Porenvolumen 0,99 ml/g.

108 g dieses Trägers (200 ml) werden mit einer Lösung von 12,6 g  $\text{Rh Cl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (37,8 Gew.-% Rh) in 98 ml Wasser getränkt und bei 150°C getrocknet. Der Katalysator  
10 wird in einem Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 75 Nl/h Wasserstoff bei 375 - 425°C unter Normaldruck reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,2 Gew.-% Rh, 7,8 Gew.-% Mg und 1,05 Gew.-% Cl.

15

100 ml des reduzierten Katalysators werden in ein als Reaktor dienendes senkrecht stehendes Strömungsrohr aus korrosionsbeständigem Stahl von 16 mm innerem Durchmesser und 1 m Länge gegeben, das mit äußerer Salzbad-  
20 heizung, Thermometer, Vorheizer, nachgeschaltetem Kühler, Vorlage für das Kondensat, Entspannungsventil und einem Kompressor für die Kreisgasführung eines Teils des Restgasgemisches versehen ist. Der Vorheizer wird mit 100 ml eines Kieselsäureträgers gefüllt, der mit  
25 einer Lösung von 15 g Magnesiumacetat in 40 g Wasser getränkt und anschließend getrocknet wurde.

Nach Spülen mit Stickstoff wird zunächst mit einem Synthesegas (49 Vol.-%  $\text{CO}$ , 49 Vol.-%  $\text{H}_2$ , 1 Vol.-%  $\text{CO}_2$ ,  
30 Spuren  $\text{N}_2$ ) ein Druck von 120 bar eingestellt und der Katalysator auf 280°C aufgeheizt. Während des Aufheizens und im weiteren Versuchsverlauf werden stündlich 300 Nl des Synthesegases über die Saugseite des Kompressors dem Kreisgas zugeführt und zusammen mit dem Kreisgas  
35 erst durch den auf 280°C beheizten Vorheizer und anschließend durch den Reaktor geleitet. Das den Reaktor ver-

lassende Gasgemisch wird in einem solegekühlten Kondensator auf ca. +5°C abgekühlt und die kondensierten Anteile werden in der Vorlage aufgefangen. Das nicht kondensierte Restgas wird nach dem Vermischen mit dem Frischgas über  
5 den Kompressor wieder dem Vorheizer und dem Reaktor zugeführt. Zur Konstanthaltung des Drucks und zur Ausschleusung von Nebenprodukten wird ein Teil des Restgases über ein Druckhalteventil als Abgas abgeleitet.

10 Es fallen stündlich 41 g sauerstoffhaltige C<sub>2</sub>-Verbindungen (22 g Ethanol, 12 g Essigsäure, 7 g Acetaldehyd) in Form einer wäßrigen Lösung an, entsprechend einer Raumzeitausbeute von 410 g pro Liter Katalysator und Stunde. Der CO-Umsatz beträgt durchschnittlich 31 % von Einsatz  
15 und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten 82.3 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Raumzeitausbeute, CO-Umsatz und Selektivität sind auch nach mehr als 1500 Stunden noch unverändert.

20 Geringe Mengen (etwa 2 Gew.-% bezogen auf die genannten C<sub>2</sub>-Produkte) an entstandenem Ethylacetat bzw. Acetaldehyddiethylacetal wurden in Essigsäure, Ethanol bzw. Acetaldehyd umgerechnet und sind in den angegebenen Werten enthalten. Dies gilt auch für die folgenden  
25 Beispiele.

### Vergleichsbeispiel 3

Man verfährt wie im Beispiel 8, füllt aber den Vorheizer  
30 mit reiner, nicht getränkter Kieselsäure. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie im Beispiel 8 und unter Verwendung von 100 ml Katalysator der dort genannten Zusammensetzung liegt die Raumzeitausbeute in den ersten 500 Stunden bei 400 g sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten  
35 pro Liter Katalysator und Stunde, nach insgesamt 740 Stunden bei 365 g/lh, nach 1000 Stunden bei 348 g/lh und nach 1680 Stunden nur noch bei 312 g/lh, bei gleicher prozentualer Zusammensetzung des Produktgemisches wie im

Beispiel 8. Der CO-Umsatz fällt in der gleichen Zeit von 31 % auf 29.9 % und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten von über 80 % auf 72.5 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid.

5

Beispiel 9

100 g einer Kieselsäure mit 270 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche, 1,27 ml/g Porenvolumen, 0,4 kg/l Schüttgewicht, einem pH von 7,4 (als Granulat von 2-3 mm Durchmesser), sowie  
10 einem Gehalt von 99.35 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 0,2 Gew.-% Na werden mit einer Lösung von 18,75 g Magnesiumchlorid (56 %ig) in 112 ml Wasser getränkt und dann 2 Stunden bei 70°C und 2 Stunden bei 150°C getrocknet. Anschließend wird 30 Minuten bei 900°C gesintert. Nach dem Erkalten  
15 wird die Kieselsäure mit einer Lösung von 14,25 g RhCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O (37,8 Gew.-% Rh) in 112 ml Wasser getränkt und in gleicher Weise wie oben getrocknet. Der Katalysator wird in einem Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 75 Nl/h Wasserstoff bei 400 - 450°C  
20 unter Normaldruck reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,6 Gew.-% Rh, 2,3 Gew.-% Mg und 0,7 Gew.-% Cl.

100 ml des Katalysators werden in den in Beispiel 8 beschriebenen Reaktor gegeben, der jedoch im Unterschied  
25 zu Beispiel 8 nicht mit einem Kompressor versehen ist. Nach Spülen mit Stickstoff werden bei 120 bar und 280°C stündlich 235 Nl eines Gasgemisches, das 49 Vol.-% Kohlenmonoxid, 49 Vol.-% Wasserstoff, 1 Vol.-% Kohlendioxid und geringe Mengen Stickstoff enthält, über den Katalysator geleitet und zwar im einfachen Durchgang, d.h.  
30 nicht nach der Kreisgasfahrweise. In das heiße Gasgemisch werden in dem ebenfalls auf 280°C beheizten Vorheizer stündlich 10 ml einer wäßrigen 0,07 gewichtsprozentigen Magnesiumacetat-Lösung eingespritzt.

35

Die Reaktionsgase werden nach Verlassen des Reaktors auf etwa - 5°C abgekühlt und die nicht kondensierten

Anteile entspannt. Es fallen als Kondensat stündlich 28 g Essigsäure, 8,5 g Acetaldehyd und 3,5 g Ethanol an. Der CO-Umsatz beträgt 35.1 %, die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten 81.0 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Die Raumzeitausbeute, der CO-Umsatz und die Selektivität sind auch nach über 1000 Stunden noch unverändert.

#### Vergleichsbeispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 9, gibt jedoch anstelle der wäßrigen Magnesiumacetatlösung stündlich 10 ml destilliertes Wasser in den Vorheizer. Die Raumzeitausbeute beträgt nach 200 Stunden 395 g sauerstoffhaltige C<sub>2</sub>-Produkte, nach 600 Stunden noch 360 g und nach 1000 Stunden noch 290 g, jeweils pro Liter Katalysator und Stunde. Die prozentuale Zusammensetzung der C<sub>2</sub>-Produkte ist die gleiche wie in Beispiel 9. Der CO-Umsatz geht in dieser Zeit von 35 % auf 32,5 % und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten von 80.7% auf 63.5 % zurück.

#### Beispiel 10

100 g einer Kieselsäure mit 270 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche, 1,27 ml/g Porenvolumen, 0,4 kg/l Schüttgewicht, einem pH von 7,4 (als Granulat von 2-3 mm Durchmesser), sowie einem Gehalt von 99.35 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 0,2 Gew.-% Na werden mit einer Lösung von 14,7 g Magnesiumchlorid (56 %ig) in 112 ml Wasser getränkt und dann 2 Stunden bei 70°C sowie 2 Stunden bei 150°C getrocknet. Anschließend wird 30 Minuten bei 800°C gesintert. Nach dem Erkalten wird die Kieselsäure mit einer Lösung von 14,0 g RhCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O (38,0 Gew.-% Rh) in 112 ml Wasser getränkt und in gleicher Weise wie oben getrocknet. Der Katalysator wird in einem Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 75 Nl/h Wasserstoff bei 400 - 450°C unter Normaldruck reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,5 Gew.-% Rh, 1,8 Gew.-% Mg und 0,6 Gew.-% Cl.

100 ml des reduzierten Katalysators werden in ein als Reaktor dienendes senkrecht stehendes Strömungsrohr aus korrosionsbeständigem Stahl von 16 mm innerem Durchmesser und 1 m Länge gegeben, das mit äußerer Salzbadheizung, Thermometer, Vorheizer, nachgeschaltetem Kühler, Vorlage für das Kondensat und Entspannungsventil versehen ist.

Nach Spülen mit Stickstoff werden bei 100 bar und 290°C stündlich 250 Nl eines Gasgemisches, das 49 Vol.% Kohlenmonoxid, 49 Vol.% Wasserstoff, 1 Vol.% Kohlendioxid und geringe Mengen Stickstoff enthält, über den Katalysator geleitet. In das heiße Gasgemisch werden in dem ebenfalls auf 290°C beheizten Vorheizer stündlich 10 ml einer wäßrigen 0,1 gewichtsprozentigen Salzsäure eingespritzt.

Die Reaktionsgase werden nach Verlassen des Reaktors auf etwa +5°C abgekühlt und die nicht kondensierten Anteile entspannt. Es fallen als Kondensat stündlich 27 g Essigsäure, 6,5 g Acetaldehyd und 2,5 g Ethanol an, entsprechend einer Raumzeitausbeute von 360 g/l·h. Der CO-Umsatz beträgt 28,9 %, die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten 82,5 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Die Raumzeitausbeute, der CO-Umsatz und die Selektivität sind auch nach 1000 Stunden noch unverändert.

Geringe Mengen (etwa 3 Gew.-%, bezogen auf die genannten C<sub>2</sub>-Produkte) an gleichzeitig entstandenem Ethylacetat bzw. Acetaldehyddiethylacetal wurden in Essigsäure, Ethanol bzw. Acetaldehyd umgerechnet und sind in den angegebenen Werten enthalten. Dies gilt auch für die folgenden Beispiele.

#### 35 Vergleichsbeispiel 5

Man verfährt wie in Beispiel 10, gibt jedoch anstelle der verdünnten Salzsäure stündlich 10 ml destilliertes Wasser



in den Vorheizer. Die Raumzeitausbeute beträgt nach 240 Stunden 345 g sauerstoffhaltige C<sub>2</sub>-Produkte, nach 600 Stunden noch 315 und nach 1200 Stunden noch 240 g, jeweils pro Liter Katalysator und Stunde. Die prozentuale Zusammensetzung der C<sub>2</sub>-Produkte ist die gleiche wie in Beispiel 10. Der CO-Umsatz geht in dieser Zeit von 28,2 % auf 24,8 % und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten von 81,0% auf 64,0 % zurück.

10 Beispiel 11

- a) Als Träger wird ein natürlich vorkommendes, handelsübliches Magnesiumsilikat verwendet, das nach dem Waschen und Trocknen folgende Zusammensetzung hat:
- 15 65,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 3,6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 14,0 Gew.-% MgO. Das Schüttgewicht beträgt 537 g/l und das Porenvolumen 0,99 ml/g. 108 g dieses Trägers (200 ml) werden mit einer Lösung von 12,6 g RhCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O (37,8 Gew.-% Rh) in 98 ml Wasser getränkt und bei 150°C getrocknet. Der Katalysator wird in einem
- 20 Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 75 Nl/h Wasserstoff bei 375-425°C unter Normaldruck reduziert. Er enthält nach der Reduktion 4,1 Gew.-% Rh, 7,5 Gew.-% Mg und 1,12 Gew.-% Cl.
- 25 100 ml des Katalysators werden in den in Beispiel 10 beschriebenen Reaktor gegeben, der jedoch im Unterschied zu Beispiel 10 zusätzlich mit einem Kompressor für die Kreisgasführung eines Teils des Restgasgemisches versehen ist.
- 30 Nach Spülen mit Stickstoff wird zunächst mit einem Synthesegas (49 Vol.-% CO, 49 Vol.-% H<sub>2</sub>, 1 Vol.-% CO<sub>2</sub>, Spuren N<sub>2</sub>) ein Druck von 100 bar eingestellt und der Katalysator auf 290°C aufgeheizt. Während des
- 35 Aufheizens und im weiteren Versuchsverlauf werden stündlich 300 Nl des Synthesegases über die Saugseite des Kompressors dem Kreisgas zugeführt und zusammen

mit dem Kreisgas erst durch den auf 290°C beheizten Vorheizer und anschließend durch den Reaktor geleitet. In den Vorheizer werden stündlich 10 ml einer 0,1 gewichtsprozentigen Lösung von 1,1-Dichlorethan in Methanol  
5 eindosiert. Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wird in einem solegekühlten Kondensator auf ca. +5°C abgekühlt und die kondensierten Anteile in der Vorlage aufgefangen. Das nicht kondensierte Restgas wird nach dem Vermischen mit dem Frischgas über den Kompressor wieder dem Vor-  
10 heizer und dem Reaktor zugeführt. Zur Konstanthaltung des Drucks und zur Ausschleusung von Nebenprodukten wird ein Teil des Restgases über ein Druckhalteventil als Abgas abgeleitet.

15 Es fallen stündlich 38 g sauerstoffhaltige C<sub>2</sub>-Verbindungen (21 g Ethanol, 10 g Essigsäure, 7 g Acetaldehyd) in Form einer wäßrigen Lösung an, entsprechend einer Raumzeitausbeute von 380 g pro Liter Katalysator und Stunde. Der CO-Umsatz beträgt durchschnittlich 28,6 % vom Einsatz  
20 und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten 83,3 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Raumzeitausbeute, CO-Umsatz und Selektivität sind auch nach mehr als 1800 Stunden noch unverändert.

25 Anstelle der 0,1 gewichtsprozentigen Lösung von 1,1-Dichlorethan in Methanol wurde in drei folgenden, ansonsten identischen Versuchen eine gleichkonzentrierte Lösung von

b) Monochloressigsäure in Methanol,  
30

c) von Benzylchlorid in Methanol und

d) von Acetylchlorid in Diethylether verwendet.

Die Ergebnisse waren jeweils dieselben wie bei a).

### 35 Vergleichsbeispiel 6

Man verfährt wie im Beispiel 11, gibt aber in den Vor-

heizer stündlich 10 ml reines Methanol. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie im Beispiel 11 und unter Verwendung von 100 ml Katalysator der dort genannten Zusammensetzung liegt die Raumzeitausbeute

5 in den ersten 600 Stunden bei 360 g sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten pro Liter Katalysator und Stunde, nach 1000 Stunden bei 315 g/l·h und nach 1500 Stunden nur noch bei 280 g/l·h, bei gleicher prozentualer Zusammensetzung des Produktgemisches wie im Beispiel 11. Der

10 CO-Umsatz fällt in der gleichen Zeit von 27,9 % auf 24,1 % und die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten von 81,2 % auf 72,6 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd und gegebenenfalls ihren Folgeprodukten durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an Rhodiummetall enthaltenden Trägerkatalysatoren, 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren zusätzlich Halogenidionen und Magnesiumsalze und/oder -komplexverbindungen und/oder Verbindungen des Magnesiums mit Oxiden von Elementen der III. bis VI. Gruppe des periodischen Systems enthalten.  
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Träger Kieselsäure oder Silikate verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 15 daß man als Träger Magnesiumsilikat verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenidionen Chloride verwendet.  
20
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatoren bei 350 - 550°C reduziert.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionszone Magnesiumsalze oder -verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen verdampfbar sind, während der Umsetzung zusammen mit den gasförmigen Einsatzkomponenten kontinuierlich oder 30 diskontinuierlich zuführt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Magnesiumacetat oder Magnesiumchlorid verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionszone Halogenwasserstoff oder flüchtige organische Halogenverbindungen, die keinen Schwefel oder Stickstoff im Molekül enthalten und die unter den Reaktionsbedingungen Halogenwasserstoff abspalten, während der Umsetzung zusammen mit den gasförmigen Einsatzkomponenten kontinuierlich oder diskontinuierlich zuführt.
- 5
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenwasserstoff Chlorwasserstoff verwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Halogenverbindung Acetylchlorid verwendet.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0004656  
Nummer der Anmeldung

EP 79 10 0995

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>2</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der zugehörigen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>FR - A - 2 317 260</u> (UNION CARBIDE) * Patentanspruch; Seite 23, Zeile 2 - Seite 24, Zeile 23 *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1-10	C 07 C 27/06 31/08 47/06 53/08
A	<p><u>FR - A - 2 234 257</u> (UNION CARBIDE) * Ansprüche 1,3,4; Seite 8, Zeilen 14-26; Seite 16, Zeile 3 - Seite 17, Zeile 30 *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1-10	
A	<p><u>FR - A - 2 277 804</u> (UNION CARBIDE) * Anspruch 1; Seite 5, Zeilen 9-2 - Seite 14, Zeilen 9-35 *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1-10	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>2</sup> )  C 07 C 27/06
A	<p><u>FR - A - 2 234 256</u> (UNION CARBIDE) * Ansprüche 1,10,11; Seite 5, Zeilen 9-30; Seite 20, Zeile 4 - Seite 21, Zeile 14 *</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1-10	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung
			A: technologischer Hintergrund
			O: mündliche Offenbarung
			P: Zwischenliteratur
			T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
			E: kollidierende Anmeldung
			D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
			L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<p>Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Schlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	28-06-1979	DELHOMME	