

BAG Target

2463 - U/4.C3

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

110000607

Unser Zeichen: O.Z.12693

Ludwigshafen a.Rhein, den 2.April 1941.Fr/Va.

Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd.

Es ist bekannt, Methanol mit Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck zu behandeln. Als Katalysatoren für diese Umsetzung hat man die verschiedensten Metalle und Metallverbindungen vorgeschlagen, beispielsweise auch Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems in Form ihrer Verbindungen. Bei den bisher angewandten Umsetzungsbedingungen entstehen bei der Einwirkung von Kohlenoxyd, gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasserstoff, auf Methanol Gemische höherer Alkohole mit höheren Säuren, deren Abkömmlingen und Aldehyden.

Man hat auch schon vorgeschlagen, Methanol mit Kohlenoxyd und gegebenenfalls Wasserstoff in Anwesenheit großoberflächiger Stoffe umzusetzen. Hierbei hat man in der Hauptsache Essigsäure und Essigsäuremethylester erhalten.

Es wurde nun gefunden, dass man durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenoxyd und Wasserstoff Acetaldehyd erhält, wenn man Methanol unter erhöhtem Druck mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von carbonylbildenden Metallen oder deren Verbindungen

bei

110000608

BAG Target

2403 - 0/4.03

- 2 -

12693

bei Temperaturen unterhalb 200° , zweckmäßig unterhalb 180° , behandelt.

Das Verhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff kann in weiten Grenzen schwanken. Man kann die beiden Gase z.B. in dem Verhältnis anwenden, wie es in technischen Gasen, Wassergas, Generatorgas oder Synthesegas für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd vorliegt. Neben Kohlenoxyd und Wasserstoff können auch andere inerte Gase mitverwendet werden, jedoch vermeidet man zweckmäßig solche Bestandteile, die, wie Schwefelverbindungen, als Katalysatorgifte wirken. An Stelle des Methylalkohols kann auch Dimethyläther verwendet werden. Man kann auch so arbeiten, dass man zunächst in an sich üblicher Weise aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Methanol herstellt und dieses anschließend ohne vorherige Abscheidung mit den nicht umgesetzten Gasen nach der Erfindung umsetzt.

Als Katalysatoren eignen sich besonders die Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems, vornehmlich Kobalt und Nickel, in der Form, wie man sie durch Reduktion aus ihren reduzierbaren Verbindungen, z.B. den Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten, gewinnt. Die Reduktion kann auch erst während der Umsetzung bewirkt werden. Diese Metalle oder ihre Gemische oder ihre Legierungen können für sich oder zusammen mit anderen Metallen, auch auf Träger (z.B. Kieselgur, Kieselgel, Kaolin oder Bauxit) aufgebracht, verwendet werden. Durch Aktivatoren, beispielsweise schwer reduzierbare Metalloxyde, lässt sich die Wirksamkeit der Katalysatoren noch verbessern. Auch die Verbindungen der carbonylbildenden Metalle, beispielsweise die Oxyde

BAG Target

2463 - 0/4 C3

- 3 -

110000609 12693

Oxyde oder Salze, können als Katalysatoren verwendet werden.

Die durch Reduktion hergestellten metallischen Katalysatoren können vor der Umsetzung durch Erhitzen gesintert werden, wodurch es häufig gelingt, die Bildung der allenfalls auftretenden Nebenerzeugnisse, wie Essigsäure oder höhere Ketone und Alkohole, weitgehend zurückzudrängen.

Die Umsetzung kann in der Gasphase oder in flüssiger Phase kontinuierlich bewirkt werden, indem man beispielsweise das in den Umsetzungsraum eintropfende oder in Dampfform eingeführte Methanol zusammen mit dem Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gas über den Katalysator leitet. Man kann auch auf Methanol, in dem der bereits reduzierte Katalysator aufgeschlämmt ist, in einem Druckgefäß das Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch aufpressen, bis nichts mehr aufgenommen wird. Die bei der Umsetzung einzuhaltenden Temperaturen liegen zweckmäßig zwischen 100 und 180°. Der Druck wird zweckmäßig über 50 Atm. hoch gewählt. Am besten arbeitet man unter 150 - 300 Atm. Druck, doch kann man auch höhere Drucke anwenden.

Beispiel 1.

Über 80 ccm eines fest angeordneten Katalysators, der aus metallischem Kobalt auf Kieselgur besteht, leitet man stündlich bei 120° und unter 200 Atm. Druck 25 Liter, gemessen als entspanntes Gas, eines aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1 : 2 bestehenden Gemisches. Gleichzeitig tropft man stündlich 10 ccm Methanol ein.

Das das Umsetzungsgefäß verlassende Gas wird kondensiert.

Man

110000610

- BAG Target

2403 - 0/4.03
12693

- 4 -

Man erhält eine Flüssigkeit, die 18 g Acetaldehyd im Liter enthält. Er wird durch Destillation vom Methanol abgetrennt; dieses wird wieder in das Umsetzungsgefäß zurückgegeben. Die Bildung von zusätzlichem Methanol aus den gasförmigen Ausgangsstoffen wurde nicht beobachtet.

Bei der Destillation des Umsetzungsgemischs leitet man zweckmäßig die Destillationsgase über einen porösen Stoff bei erhöhter Temperatur, um das bei der Umsetzung in geringer Menge gebildete Kobaltcarbonyl zu ersetzen.

Beispiel 2.

In einem Rührdruckgefäß aus V2A-Stahl von 500 ccm Inhalt erwärmt man 200 ccm Methanol, in denen 10 g eines Kobalt-Nickel-Katalysators, der die Metalle in reduzierter und bei 800° gesinterter Form enthält, aufgeschlämmt sind, auf 160° . Man presst nun ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 unter 200 Atm. Druck auf. Wenn kein Kohlenoxyd und Wasserstoff mehr aufgenommen wird, bricht man die Umsetzung ab. Das Umsetzungsgemisch enthält neben Methanol 80 g Acetaldehyd im Liter, ferner ungefähr 15 g Essigsäure und in geringeren Mengen höhere Alkohole und Ketone. Weniger als 1 % der Katalysatormetalle ist in Carbonyle übergegangen.

Beispiel 3.

In einem Rührdruckgefäß aus V2A-Stahl von 500 ccm Inhalt erwärmt man 200 ccm Methanol, in denen 15 g eines Gemisches von Kobalt und Nickel in Form ihrer Oxyde aufgeschlämmt sind, auf 130° . Man presst nun ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

im

im Verhältnis 1 : 1 unter 200 Atm. Druck auf. Wenn kein Kohlenoxyd und Wasserstoff mehr aufgenommen wird, bricht man die Umsetzung ab. Das Umsetzungsgemisch enthält neben Methanol 90 g Acetaldehyd im Liter, ferner ungefähr 80 g Essigsäure und 40 g höhere Alkohole und Ketone mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen. Etwa die Hälfte der Katalysatormetalle ist in Carbonyle übergegangen.

Beispiel 4.

Arbeitet man unter den im Beispiel 3 angegebenen Bedingungen mit Kobaltphosphat als Katalysator, so erhält man ungefähr 56 g Acetaldehyd im Liter Umsetzungsflüssigkeit neben 20 g Essigsäure und geringen Mengen höherer Alkohole und Ketone. Etwa die Hälfte der Katalysatormetalle ist in Carbonyle übergegangen.

Arbeitet man unter denselben Bedingungen mit Kobaltchlorür als Katalysator, so erhält man ungefähr 42 g Acetaldehyd im Liter Umsetzungsgemisch neben 35 g Essigsäure. Ungefähr 40 % des Katalysatormetalls sind in Carbonyle übergegangen.

Beispiel 5:

Kobalt und Nickel werden im Verhältnis 10 : 1 zusammengeschmolzen und die so erhaltene Legierung im Schmelzfluss zerstäubt. 10 g dieser Legierung werden zusammen mit 200 ccm Methanol in einem Rührdruckgefäß aus V2A-Stahl von 500 ccm Inhalt auf 160° erwärmt. Man presst nun ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 unter 200 Atm. Druck auf. Die Umsetzung ist beendet, wenn kein Gasgemisch mehr aufgenommen wird.

110000612

BAG Target

2463 - O/4. C3

- 6 -

12693

wird. Das Erzeugnis enthält neben Methanol 90 g Acetaldehyd und 60 g Essigsäure im Liter. Ungefähr 5 % der Katalysatormetalle sind in Carbonyle übergegangen.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass man Kohlenoxyd und Wasserstoff unter erhöhtem Druck auf Methanol oder Dimethyläther bei Temperaturen unter 200° in Anwesenheit carbonylbildender Metalle oder deren Verbindungen einwirken lässt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT