

VI. 8

DEUTSCHE GOLD- UND  
SILBER-SCHNEIDANSTALT  
VORMALS ROESSLER

Frankfurt (Main) 1  
Postfach 107

d. 7. März 44  
PAT 353

An das  
Reichspatentamt  
Berlin SW 61

Betr.: D 89 380 IVa/12 o

Gegen den Zurückweisungsbeschluss vom 27. Januar 44 wird hiermit Beschwerde erhoben. Die Gebühr von RM 20,-- wird mit gleicher Post an die Kasse des Reichspatentamtes eingezahlt werden.

Zur Begründung der Beschwerde gestattet sich die Beschwerdeführende folgendes auszuführen:

In der mündlichen Verhandlung (siehe Protokoll vom 3. 13. 1943) wurde von der Prüfungsstelle folgendes gefordert:

1. Das beanspruchte Verfahren, das in an sich bekannter Weise ununterbrochen und insoweit unvollständig durchgeführt wird, daß das Alkoholat im unverbrauchten Alkohol gelöst bleibt; dadurch als Erfindung nachzuweisen, daß Kohlenoxyd und Alkoholatlösung im Gegenstrom zueinander geführt werden und daß ausser einer an sich bekannten Kreislaufführung des Kohlenoxyds auch die Alkoholatlösung in einem besonderen Kreislauf geführt und dabei gegebenenfalls zum Teil erneuert wird.
2. Die anzuwendenden Drücke und einzuhaltenen Temperaturen sollen im Anspruch eine Klarstellung im Rahmen des ursprünglich Offenbarten erfahren.

Diesen Forderungen der Prüfungsstelle ist die Anmelderin in ihrem am 15. 12. 1943 eingereichten Patent-

anspruch nach diesseitigem Ermessen voll und ganz nachgekommen.

Zunächst ist festzustellen, daß im Oberbegriff "im kontinuierlichen Betriebe" aufgenommen wurde, als die ununterbrochene Arbeitsweise als an sich bekannt vorausgesetzt wurde. Weiter wurde im Oberbegriff aufgenommen: "... unter Verzicht auf vollständige Umsetzung des vorhandenen Alkohols". Somit ist also der Forderung entsprochen, daß das Verfahren insoweit unvollständig durchgeführt wird, daß das Alkoholat im unverbrauchten Alkohol gelöst bleibt.

Daß Kohlenoxyd und Alkoholatlösung im Gegenstrom zueinander geführt werden, findet sich ebenfalls im kennzeichnenden Teil des Anspruches, denn es heißt dort: "... mit der Maßgabe, daß das Kohlenoxyd und die Alkyatlösung in Gegenstrom zur Umsetzung gebracht werden..."

Der Forderung, daß ausser einer an sich bekannten Kreislaufführung (die die Anmelderin im Oberbegriff bereits gebracht hat) des Kohlenoxyds auch die Alkoholatlösung in einem besonderen Kreislauf geführt und dabei gegebenenfalls zum Teil erneuert wird, ist ebenfalls nachgekommen, denn es heißt im kennzeichnenden Teil unseres Anspruches: "... während die Katalysatorlösung und das Kohlenoxyd kontinuierlich - was wir als bekannt vorausgesetzt und daher auch im Oberbegriff gebracht haben - in einem besonderen Kreislauf geführt und hierbei gegebenenfalls die Katalysatorlösung zum Teil erneuert wird."

Der weiteren Forderung, daß Drucke und Temperaturen im Anspruch klar gestellt werden, ist ebenfalls nachgekommen, denn es heißt im Anspruch: "... die Reaktionsbedingungen, insbesondere die des Druckes und der Temperatur, so wählt, daß mindestens soviel des aliphatischen

Alkohols unverändert bleibt, um die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung zu halten....."

Nach diesseitiger Ansicht dürften also sämtliche Forderungen des Prüfers voll und ganz erfüllt sein.

Zu der Klarstellung des Druckes und der Temperatur sei bemerkt, daß naturgemäss keine Zahlen hierfür angegeben werden können, denn für jeden Druck wird eine optimale Temperatur sich ergeben, welche also im Rahmen fachmännischen Ausprobierens liegt, die jeweils ohne weiteres ermittelt werden kann, und ebenso wird zu jeder Temperatur der entsprechende Druck gehören. Wenn nun in Anspruch gesagt wird, daß man die Temperaturen und Drucke so wählt, daß soviel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, daß die Alkylate in Lösung bleiben, so ist dies eine eindeutige Regel technischen Handelns, nach der jeder Fachmann seinen Kreislaufprozess einstellen kann.

An den oben von uns dargelegten Argumenten sehen konnte offenbar die Prüfungsstelle auch nicht vorbeigehen, wie sich aus dem vorletzten Absatz der Zurückweisungsbeurteilung ergibt. Wenn aber hier gesagt wird, daß wir zwar in der Beschreibung und auch im Patentanspruch den angegebenen Forderungen nachgekommen seien, aber nicht den Nachweis erbracht hätten, daß gerade diese besondere Arbeitsweise den Erfindungscharakter des Anmeldegegenstandes gegenüber dem nachgewiesenen Stand der Technik begründet, so ist dies diesseits unverständlich, denn auf Seite 2 der am 15. 12. 1943 eingereichten Beschreibung, letzter Absatz und auf Seite 3, 1. und 2. Absatz ist doch das vorliegende Verfahren dem Stande der Technik gegenüber als fortschrittlich dargelegt. In den drei besonders angegebenen Stellen, nämlich Seite 2, Zeile 19/21, Seite 3, Zeile 5/4 v. u. und Seite 4, Zeile 17/18 ist ausdrücklich das Kombinationsverfahren als Ganzes beschrieben. Es heisst auf Seite 2, Zeile



17/21 ausdrücklich: "Erfindungsgemäss wird also bewusst der Nachteil mit in Kauf genommen....." Aus dieser Stelle kann doch unmöglich herausgelesen werden, daß etwas, was wir als Nachteil bezeichnen, als ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemässen Regel technischen Handelns sein kann. Jede etwaige restliche Unklarheit wird aber beseitigt durch den Ausdruck "mit in Kauf genommen." Daraus geht doch ganz klar hervor, daß die hier angezogene Maßnahme nur eine Teilmaßnahme der Kombinationserfindung sein kann.

Wenn schliesslich noch beanstandet wird, daß der Verzicht auf vollständige Umsetzung nicht nur im Oberbegriff, sondern auch im kennzeichnenden Teil sich findet, so scheint dieser Beanstandung doch eine, nicht ohne Widerspruch aufzunehmende Anschauung über das Wesen der Hartig'schen Formel vorzuliegen, denn aus der Anspruchsfassung ergibt sich ganz klar, daß im Oberbegriff die Teilmaßnahme des unvollständigen Umsatzes tatsächlich in ihrer Allgemeinheit als bekannt vorausgesetzt wird. Sofern unvollständige Umsetzung auch im Kennzeichen auftritt, handelt es sich angezweifelnd um eine ganz bestimmte Auswahlregel, denn in dem Kennzeichen ist ausdrücklich gesagt, daß mindestens soviel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, um die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung zu halten. Trotz intensiver Mitarbeit der in unserem Konzern verfügbaren Stellen war es nicht möglich, in unseren Unterlagen vom 15. 12. 1943 auch nur eine Stelle zu finden, die nicht mit den Forderungen der Vorinstanz im Einklang stehen würde.

Bei Würdigung dieser Sachlage und im Hinblick auf die besonders jetzt abh stark auswirkende Verknappung und Überlastung von Arbeitskräften glaubt die Anmelderin den Hinweis darauf machen zu dürfen, daß das vorliegende Erteilungsverfahren wesentlich schneller und zweckmässiger verlaufen wäre, wenn zumindestens die nach § 28 P. G., Absatz 3 geforderte Angabe der Gründe nicht unterblieben

wäre. Im übrigen verweisen wir auf den Präsidialkommentar Klauer-Möhning 1937, Seite 359, wo es heisst: "Bei der Fassung des Bescheides muss der Prüfer darauf bedacht sein, dem Anmelder in der Gestaltung des Schutzrechtes (Aufstellung der Ansprüche usw.) mit Rat und Vorschlägen behilflich zu sein." (Vergl. auch Kommentar zum P. G. Fechner 1941, Seite 338, Absatz 4, wo es heisst: "Bei der Fassung des Bescheides muss der Prüfer bestrebt sein, dem Anmelder in der Gestaltung seines Schutzrechtes zu beraten.")

Auf Grund der obigen Ausführungen bitten wir den Senat, unserer Beschwerde antragsgemäss stattzugeben. In Anbetracht des technischen Wertes und des grundsätzlichen Charakters der vorliegenden Sache bitten wir gegebenenfalls um Erlass eines Zwischenbescheides, um uns evtl. Gelegenheit zu geben, einen mündlichen Termin zu beantragen.

Dr. Wa/Kth.

Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt  
vormals Roessler

Bonkary

A. Fell

Am 15. Dez. 43  
PAT 281

An das  
Reichspatentamt  
Berlin SW 61

Pat. : D 69 300 IV/12

Im Hinblick auf die mündliche Verhandlung am 3. Dezember d. J. wird in der Anlage die Vollmacht nachgereicht. Gleichzeitig werden neue Unterlagen überreicht.

Wie in der mündlichen Verhandlung ausgeführt, sind Partialdrücke von z. B. 30 Atmosphären an sich bekannt. Bei dem vorliegenden Verfahren handelt es sich jedoch um ein typisches Kombinationsverfahren, wobei das Wesentliche darin gesehen wird, daß sowohl das Kohlenoxyd als auch die Katalysatorlösung in je einen Kreislauf geführt werden und die Reaktion in dem Teil erfolgt, in dem die beiden Reaktionspartner in Gegenstrom aneinander vorbeigeführt werden. Ein wesentlicher Teil der Erfindung besteht ausserdem darin, daß die Katalysatorlösung, gegebenenfalls also wenn z. B. Wasser entsteht, teilweise erneuert werden kann. Nur wenn diese Bedingungen eingehalten werden, kann erfindungsgemäss mit sehr guten Ausbeuten kontinuierlich einwandfrei gearbeitet werden.

Dr. Bkt/Kth.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt  
vormals Rosslar

Anlagen:

D 89 390 IV/12 o

Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Estern.

Es ist bekannt, Ester der Ameisensäure derart herzustellen, daß man Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck auf Lösungen von Alkalimetallen bzw. Alkalialkylaten in Methylalkohol, Äthylalkohol und dgl. einwirken läßt. Ähnlich wie Alkalimetalle verhalten sich auch Erdalkalimetalle bzw. deren Alkylate.

Die Aufarbeitung des so erhaltenen Reaktionsgemisches wurde dann derart vorgenommen, daß man den bei der Umsetzung gebildeten Ameisensäureester abdestillierte. Das zurückbleibende Gemisch von Alkylaten und unverändertem Alkohol wurde durch Zufügen von neuen Mengen Alkohol wieder erneut der Kohlenoxydbehandlung unterworfen. Beim Abdestillieren des gebildeten Ameisensäureesters zeigte sich jedoch der Mißstand, daß das ursprünglich in Lösung befindliche Alkylat zusammen mit bei der Reaktion gebildetem Alkaliformiat auskristallisierte, wodurch der ganze Rückstand mehr oder weniger zu einer festen Masse erstarrte.

Das Wiederinlösungbringen dieses festen Rückstandes durch Zugabe von frischem Alkohol erfordert einige Mühe. Jedenfalls liess sich aber, vornehmlich aus den genannten Gründen, eine kontinuierliche Darstellung von Ameisensäureestern mit den bisherigen Hilfsmitteln nicht verwirklichen.

Die vorliegende Erfindung zeigt nun einen Weg, wie man die Ameisensäureester-Herstellung auch kontinuierlich durchführen kann. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß man bei der Herstellung von aliphatischen Estern der

Ameisensäure durch Einwirkenlassen von Kohlenoxyd auf aliphatische Alkohole in Gegenwart von Alkali oder Erdalkalimetalen oder deren Alkoxyverbindungen unter Verzicht auf vollständige Umsetzung des vorhandenen Alkohols im kontinuierlichen Betrieb bei dieser Arbeitsweise, bei der das Alkylat in unverändert gebliebenem Alkohol gelöst bleibt, die Reaktionsbedingungen, insbesondere die des Druckes und der Temperatur, so wählt, daß mindestens soviel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, daß die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung bleiben, wobei das Kohlenoxyd und die Alkylatlösung im Gegenstrom zur Umsetzung gebracht werden, während die Katalysatorlösung und das Kohlenoxyd kontinuierlich in einem besonderen Kreislauf geführt und hierbei gegebenenfalls die Katalysatorlösung zum Teil erneuert wird. Insbesondere empfiehlt es sich erfindungsgemäss, den Kohlenoxyddruck bzw. Partialdruck so niedrig zu wählen, daß genügend Methanol o. dgl. in der Reaktionsmischung vorhanden bleibt, um eine Abscheidung von festen Katalysatoren zu vermeiden. Erfindungsgemäss wird also bewusst der Nachteil mit in Kauf genommen, daß die jeweilige Umsetzung beim Aufpressen des Kohlenoxyds nur bis zu einem gewissen Grade durchgeführt und auf einen vollkommenen Umsatz verzichtet wird. *mit der geforderten in dem Nachdrucke Hilfe gefundene Alkoholmenge vorgegeben ist.*

Erfindungsgemäss werden den bisherigen Verfahren gegenüber mehrfache Vorteile erzielt: Die ganze Produktion kann in geschlossenem Kreislauf durchgeführt werden, ohne daß irgendwelche Störungen durch sich anscheidende Alkylate zu befürchten wären. Durch die streng kontinuierliche Durchführbarkeit ist wiederum gewährleistet, daß der Betrieb einfach ist und, was bei der Ameisensäureherstellung von besonderer Wichtigkeit ist, genau überwacht und eingestellt werden kann. So kann insbesondere auch die

2. //  
Regenerierung und Wiederauffrischung der nach dem Abdestillieren von Ameisensäureester anfallenden Lösung von Alkylat in Alkohol in einfachster und zuverlässiger Weise durchgeführt werden. In diesem Falle ist es nämlich im allgemeinen erforderlich, den bei der Veresterung verbrauchten Alkohol zu ersetzen, gegebenenfalls frisches Natrium oder andere Katalysatoren zuzusetzen, ~~oder auch die im Kreislauf zirkulierende Flüssigkeit zu entwässern, etwa durch eine zwischengeschaltete stetige azeotrope Destillation.~~

Um eine Anreicherung von gegebenenfalls bei der Reaktion sich bildenden Alkylformiaten im Kreislauf vorzubeugen, kann man auch kontinuierlich immer eine bestimmte Menge der nach dem Abtreiben von Ameisensäureester anfallenden Flüssigkeit abziehen und diese in einem besonderen Kreislauf mittels einer Fraktionierkolonne auf dem betreffenden Alkohol aufarbeiten. Bei diesem besonderen Kreislauf empfiehlt es sich, vor der Destillation gegebenenfalls Wasser zuzusetzen, um eine Spaltung des in Lösung befindlichen Alkylates zu bewirken.

Die Bildung der Ameisensäureester lässt sich nur mit optimalen Ausbeuten durchführen, wenn auch bei längerer Betriebsdauer die einzelnen Verfahrensstufen, insbesondere die Zusammensetzung, Geschwindigkeit usw. des alkylathaltigen Alkohols, genau auf der jeweils ermittelten optimalen Höhe gehalten wird. Dies lässt sich erfindungsgemäß in einfachster Weise erreichen. Dazu kommt noch, daß die Kohlenoxydabsorption zu Beginn der Formiatbildung am grüßten ist und mit zunehmendem Gehalt der Reaktionsflüssigkeit an Ester merklich abnimmt. Da aber erfindungsgemäß auf eine weitgehende Umsetzung bewusst verzichtet wird, verläuft die Kohlenoxydabsorption erfindungsgemäß mit praktisch gleichbleibender sehr hoher Geschwindigkeit, wodurch gerade die Apparateleistung günstig beeinflusst wird.

Der eingangs erwähnte Nachteil der Erfindung, der also bewusst mit in Kauf genommen wird, erweist sich bei dieser Betrachtung ebenfalls als Vorteil.

Die vorliegende Erfindung kommt in Betracht für die Herstellung von Ameisensäureester der aliphatischen Alkohole, wie z. B. Methylformiat, Äthylformiat, Butylformiat oder Amylformiat. Als Katalysatoren kommen in Frage Metalle der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder auch deren Alkylate und zwar einzeln oder in beliebigen Gemischen.

Durch die kontinuierliche Arbeitsweise ist es übrigens auch nach dem neuen Verfahren möglich, die Absorption so zu leiten, daß an einer Reaktionszone die zusätzliche Heizung des Druckgefäßes ganz oder zum Teil erspart werden kann, da hier der Wärmebedarf durch die bei der Ameisensäurebildung freigewordene Reaktionswärme bestritten wird.

Da erfindungsgemäß auf eine quantitative Umsetzung verzichtet werden kann, kann man mit niedrigen Arbeitsdrücken auskommen und hat dadurch den Vorteil, daß wesentlich billigere und einfachere Apparate, Rohrleitungen, Kompressoren usw. verwendet werden können. Ausserdem ist es erfindungsgemäß aber auch möglich, verhältnismässig kohlenoxydarme Gase zu verwenden, wie z. B. Synthesegas oder Wassergas. Bei Verwendung von reinem oder höherprozentigem Kohlenoxyd kommt man erfindungsgemäß bei Arbeitsdrücken zwischen etwa 10 und 30 Atmosphären aus.

Beispiele:

1. In den Rührwerksbehälter 1 (vergl. Skizze 1) wird durch Auflösung von 1-2% Natriummetall in trockenem Methanol eine Natriummethylatlösung in Methanol hergestellt, die mittels der Pumpe 2 auf dem Kohlenoxydabsorber 3 gesaugt wird. In dem Absorptionsraum herrscht ein Kohlenoxyddruck von 30 Atmosphären. Es ist zweckmässig dafür zu sorgen, daß die in dem Absorber nach unten fließende Methylatlösung möglichst intensiv mit dem entgegenströmenden Kohlenoxyd in Berührung gebracht bzw. durchmischt wird.

Eine verzüglliche Wirkung dieser Art erreicht man, wenn man beispielsweise den Absorber mit Füllkörper oder stückigem porösem Material einfüllt oder wenn man die Methylatlösung in den Gasraum hineinverdüst. Am Boden des Absorbers fließt die Reaktionsmischung, bestehend aus gebildetem Methylformiat, Methanol und Natriummethylat durch den Kühler 4 zu dem Abscheider 5.

Das getrocknete Kohlenoxyd tritt unter einem Druck von 30 Atmosphären am unteren Ende des Absorbers ein, wird im Absorber teilweise zu Methylformiat umgesetzt und verläßt den Absorber am oberen Ende, um in dem Kühler 6 und dem Abscheider 7 von dem mitgeführten Methylformiat grösstenteils befreit zu werden. Daran anschliessend gelangt das Kohlenoxyd zur Gasweilspumpe 8 und beginnt seinen Kreislauf von neuem.

Mittels der beiden Entspannungsventile 9 und 10 gelangt die aus 5 abfließende Reaktionsmischung und das aus 7 abgeschiedene Methylformiat in den Hochbehälter 11, der unter normalem Druck steht.

Von hier aus läuft das Gesamtreaktionsgemisch kontinuierlich in die Destillationskolonne 12 ein und wird hier aufgearbeitet. Aus dem Kühler 13 fließt reines Methylformiat ab, während aus der Blase 14 der Katalysator in überschüssigen Methanol gelöst, wieder zur Pumpe 2 zurückfließt.

Da Spuren von Wasser innerhalb dieses Kreislaufprozesses einen Verbrauch an Katalysatoren bedeutet (es entsteht Natriumlange, die mit Kohlenoxyd Natriumformiat bildet) und es zuweilen nicht möglich ist, Wasser vollkommen auszuschliessen, besteht die Möglichkeit, bei 15, einen Teil des in Methanol gelösten Katalysators abzuzweigen und gesondert aufzuarbeiten. In diesem Falle ist es erforderlich, daß der Pumpe 2 ausser dem für die Esserbildung verbrauchten Methanol auch noch die entsprechende Menge frischer Katalysatorlösung zugeführt wird.

2. In den Rührwerkbehälter 1 (vergl. Skizze 2) wird durch Auflösen von 1-2% Natriummetall in trockenem Methanol eine Natriummethylatlösung in Methanol hergestellt, die mittels Pumpe 2 in den Kohlenoxydabsorber 3 eingepumpt wird. In diesem Absorber, der, wie aus der Skizze ersichtlich ist, grösstenteils mit Flüssigkeit gefüllt ist, zirkulieren bei einem Druck von 25 Atmosphären Kohlenoxyd und in Methanol gelöster Katalysator im Gegenstrom. Die Katalysatorlösung wird durch die Flüssigkeitsumlaufpumpe 4 so in Kreislauf geführt, daß sie den Reaktionsraum von oben nach unten durchströmt.

Das Kohlenoxyd tritt unter einem Druck von 25 Atmosphären am unteren Ende des Reaktionsraumes fein verteilt

in die Flüssigkeit ein und durchströmt diese von unten nach oben. Am Kopf des Absorbers 5 tritt das Kohlenoxyd, welches die dem Partialdruck des Methylformiats entsprechende Menge Methylformiat gelöst enthält, aus und gelangt über den Kühler 5 zu dem Abscheider 6. Der Kohlenoxydumlauf wird so eingestellt, daß das gebildete Methylformiat möglichst schnell aus dem Reaktionsraum weggeführt wird.

In 6 sammelt sich der mitgeführte Ester an und wird durch das Entspannungsventil 7 kontinuierlich abgezogen. Das nicht in Reaktion getretene Kohlenoxyd gelangt aus dem Abscheider 6 in die Gasumlaspumpe 8 und von hier aus zurück in den Absorber.

Da Spuren von Wasser innerhalb dieses Kreislaufprozesses einen Verbrauch an Katalysator bedeuten (es entsteht Estersäure, die mit Kohlenoxyd Natriumformiat bildet) und es zuweilen nicht möglich ist, Wasser vollkommen auszuschließen, besteht die Möglichkeit bei 9, einen Teil des in Methanol gelösten Katalysators abzuzweigen und gesondert aufzuarbeiten. In diesem Falle ist es erforderlich, daß der Pumpe 2 ausser dem für die Esterbildung verbrauchten Methanol auch noch die entsprechende Menge frischer Katalysatorlösung zugeführt wird.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Estern der Ameisensäure durch Einwirkenlassen von Kohlenoxyd auf aliphatische Alkohole in Gegenwart von Alkali oder Erdalkalimetalle oder deren Alkoxyverbindungen unter Verzicht auf vollständige Umsetzung des vorhandenen Alkohols in kontinuierlichen Betrieben, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dieser Arbeitsweise, bei der das Alkoholat im unverändert gebliebenen Alkohol gelöst bleibt, die Reaktionsbedingungen, insbesondere die des Druckes und der Temperatur so wählt, daß mindestens soviel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, um die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung zu halten mit der Maßgabe, dass das Kohlenoxyd und die Alkylatlösung im Gegenstrom zur Umsetzung gebracht werden, während die Katalysatorlösung und das Kohlenoxyd kontinuierlich in einem besonderen Kreislauf geführt und hierbei gegebenenfalls die Katalysatorlösung zum Teil erneuert wird.

Frankfurt a. M., d. 6. Mai 1943  
PAT 533

Herrn

Dr. Brendlein

Betr.: D 89 380 IVd/12 o "Verfahren zur Herstellung  
von aliphatischen Estern"

In der Anlage übersenden wir Ihnen Abschrift des uns zugegan-  
genen Amtsbescheides vom 20. April 1943 in Sachen der obigen  
Patentanmeldung und bitten Sie um Ihre Stellungnahme. Gleich-  
zeitig fügen wir die in Bescheide angezogenen Patentschrif-  
ten DRPP. 495 935, 588 763, 595 307 und 450 122 hier bei.  
Die Frist zur Erledigung des Amtsbescheides läuft am 25.  
Juli d. J. ab.

5 Anlagen:

PATENT-ABTEILUNG  
*Pll*

20. April 1943

D 89 380 IVa/12 o

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Estern" eingegangen am 5. Dezember 1942 unter Berücksichtigung der Eingabe vom 11. Januar 1943. Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu äussern. Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Bei Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Estern der Ameisensäure durch Einwirkenlassen von Kohlenoxyd auf aliphatische Alkohole in Gegenwart von Alkoholaten bei erhöhtem Druck ist es bekannt, die Umsetzungsbedingungen, und zwar des Druckes und der Temperatur, so zu wählen, daß von 200 ccm zu Anfang eingesetzten Methanols, dem zwei g Natrium zugesetzt waren, am Ende noch 60 ccm unverändert vorlagen, die nach dem Abdestillieren des gebildeten Methylformiats das Natrium gelöst enthielten (vergl. die Patentschrift 495 935 der Klasse 12 o, Gruppe 11, insbesondere das Beispiel 4). Es ist zunächst nicht ersichtlich, wodurch sich das beanspruchte Verfahren von diesem bekannten grundsätzlich unterscheiden sollte.

*hier  
nichtig fallen* { Ergänzend wird noch bemerkt, daß es auch bekannt ist, bei Verfahren der beanspruchten Art erst bei höheren und später bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten (vergl. die Patentschrift 588 763 der Klasse 12 o, Gruppe 11 im Zusammenhang mit den Ausführungen im letzten Absatz vor den Beispielen der vorliegenden Anmeldung). Ferner wird darauf hingewiesen, daß es auch nicht mehr neu ist, Verfahren der fraglichen Art ununterbrochen durchzuführen, obwohl dieses Merkmal lediglich in der Beschreibung der vorliegenden Anmeldung, nicht aber in ihrem Patentanspruch hervorgehoben wird (vergl. die Patentschriften der Klasse 12 o, Gruppe 11 595 307 sowie

450 122, insbesondere Seite 1, Zeile 56 bis Seite 2, Zeile 12.

Aufgrund der vorstehenden Ausführungen kann die Bekanntmachung der Anmeldung unter Zugrundlegung der eingereichten Unterlagen nicht erfolgen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
9. APRIL 1934

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 595 307

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 11

G-83193 IV. a. 1. 2. 0

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 22. März 1934

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. in Dortmund-Eving\*)

Verfahren zur Herstellung von Ameisensäuremethylester

Patentiert im Deutschen Reiche vom 24. Juli 1932 ab.

Es ist bekannt, daß Kohlenoxyd sich mit Alkoholen in Gegenwart von Natriumalkoholat unter erhöhtem Druck zu Ameisensäureestern verbindet:



Beim Arbeiten unter Zimmertemperatur verläuft die Reaktion indessen äußerst träge und nimmt unter Umständen mehrere Tage in Anspruch. Man hat daher bereits vorgeschlagen, die Reaktion unter Druck bei höheren Temperaturen vorzunehmen und zu diesem Zweck Temperaturen von 30 bis 140° angewendet.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens werden, namentlich beim Arbeiten unter erhöhter Temperatur, durch die das Reaktionsgefäß verlassenden Gase Anteile des gebildeten Esters bzw. der Reaktionsflüssigkeit mitgeführt, was bisher als unpraktisch betrachtet wurde. Durch besondere Maßnahmen, wie z. B. Abkühlung der Austrittsgase vor der Entspannung, suchte man daher eine Kondensation von Alkohol und Formiat zu erreichen, so daß diese in das Reaktionsgefäß zurückflossen. Ebenso hat man bereits vorgeschlagen, am Boden des Reaktionsgefäßes Anteile von dessen Gesamthalt ständig abzuzapfen und durch frische Reaktionskomponenten, die gegebenenfalls durch Aufarbeitung

der abgezapften Anteile gewonnen waren, zu ersetzen.

Von diesen bekannten Maßnahmen unterscheidet sich die vorliegende Erfindung grundsätzlich. Es wurde nämlich gefunden, daß sich auch bei Zimmertemperatur die Reaktion mit durchaus befriedigender Geschwindigkeit und in guter Ausbeute durchführen läßt, wenn man dafür sorgt, daß allein der entstandene Ester ständig oder in kurzen Zeitintervallen aus dem Reaktionsgefäß entfernt und ebenso der verbrauchte Alkohol ergänzt wird.

Technisch läßt sich dies z. B. so durchführen, daß unter Druck in einem verkupferten, evtl. versilberten Autoklaven ständig ein starker CO-Strom durch die Reaktionslösung geführt wird, welcher sich mit Ester sättigt; durch Tiefkühlung wird der Ester aus dem Gase ausgeschieden und das Kohlenoxyd durch eine Umlaufpumpe dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt. Infolge des bei den tiefen Temperaturen geringen Alkohol-Partialdrucks wird praktisch nur der leichtflüchtige Ester ausgelüftet, so daß er nach erfolgter Kondensation nur 3 bis höchstens 5% Alkohol enthält. In dem Maße wie Ester ausgelüftet wird, wird neuer Alkohol in das Reaktionsgefäß eingeführt. Eine für die Reaktion vorteilhafte Durchwirbelung der Lösung wird hierbei gleichfalls erreicht.

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Wilhelm Gluid, Dr. Fritz Bradkorb und Dr. Walter Klempt in Dortmund-Eving.

Statt den gebildeten Ester und den verbrauchten Alkohol ständig zu entfernen bzw. zu ergänzen, kann den Ester auch in kurzen Zeitintervallen in der angegebenen Weise herausdestillieren und den verbrauchten Methylalkohol entsprechend ergänzen.

#### Ausführungsbeispiele

1. Durch eine in einem versilberten Rühr-  
autoklaven befindliche Alkoholatlösung, her-  
gestellt durch Auflösen von 4 g Natrium in  
170 ccm Methylalkohol, wird bei einer Tem-  
peratur von 24° und einem Druck von 80 Atm.  
ein Kohlenoxydstrom in feinsten Verteilung  
geschickt. Das Kohlenoxyd wird nach Ver-  
lassen des Autoklaven durch intensive Küh-  
lung von dem entsprechend seinem Partial-  
druck darin befindlichen Ameisensäureester  
befreit und durch eine Umlaufpumpe wieder  
in den Autoklaven gedrückt. Das verbrauchte  
Kohlenoxyd wird ständig ergänzt.  
Bei einer Temperatur von 24° können auf  
diese Weise aus dem ungepumpten Kohlen-  
oxyd (20 l je Stunde) etwa 20 bis 25 g Amei-  
senäuremethylester je Stunde ausgeschieden  
werden, wofür die äquivalente Menge Alko-  
hol, etwa 12 g, durch eine Schleuse dem Auto-  
klaven wieder zugeführt wird. In einer 20-  
stündigen Arbeitsperiode lassen sich so 483 g  
Ester gewinnen.
2. In eine in einem innen versilberten Rühr-  
autoklaven befindliche Lösung von 15 g Na-  
triummethylat (als  $\text{CH}_3\text{ONa} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) in  
123 g Methylalkohol (in 170 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$ )  
wurden 4 g Na gelöst (in 2,35% Na) wird  
Kohlenoxyd unter intensivem Rühren 4 Stun-  
den lang bei 55 Atm. Druck und einer Tempe-

peratur von 24° eingeleitet. Nach Ablauf die-  
ser Zeit haben sich 73 g Ameisensäuremethy-  
l-ester gebildet, die unter einem Druck von  
55 bis 60 Atm. CO aus dem Autoklaven bei  
einer Temperatur von 35 bis 40° C abdestil-  
liert werden. Hierbei empfiehlt es sich, die  
Destillation durch Umpumpen eines geringen  
CO-Gasstromes zu begünstigen. Der ver-  
brauchte Methylalkohol (39 g) wird durch  
Zugabe von 40 g ergänzt, worauf, wie an-  
gegeben, erneut Kohlenoxyd eingepreßt und  
nach weiteren 4 Stunden der Ester abdestil-  
liert wird. Auf diese Weise wiederholt sich  
der Vorgang. Die jeweils ausgebrachten  
Estermengen schwanken zwischen etwa 73  
und 85 g. Bei fünfmaliger Durchführung des  
beschriebenen Arbeitszyklus lassen sich auf  
diese Weise etwa 390 g Ester gewinnen.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Amei-  
senäuremethylester durch Einwirkung  
von Kohlenoxyd unter Druck auf Methyl-  
alkohol in Gegenwart von Methylalkoholat  
bei niedrigen Temperaturen, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man den entstehenden  
Ameisensäuremethylester durch Auslüften  
mittels eines im Kreislauf durch die Re-  
aktionslösung geführten Kohlenoxydstro-  
mes ständig entfernt und den verbrauchten  
Alkohol ständig ergänzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch  
gekennzeichnet, daß man in kurzen Zeit-  
intervallen den entstehenden Ester ent-  
fernt und den verbrauchten Methylalkohol  
entsprechend ergänzt.

Patentamt  
8-10-27

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
29. SEPTEMBER 1927

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr 450 122

KLASSE 12o GRUPPE II

B 1:8168 IV/12<sup>02</sup>

Patentamt  
1927

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 15. September 1927.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.\*).

Verfahren zur Herstellung von Alkylformiaten.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 14. Februar 1925 ab.

= 8. P. 268 890

Original 10  
Plan. 121a.

Es ist bekannt, daß man durch Einwirkung von komprimiertem Kohlenoxyd auf Alkohole in Gegenwart von Katalysatoren Alkylformiate erhalten kann. Reines Kohlenoxyd bedarf aber zu seiner Herstellung erst besonderer Verfahren, welche die Aufstellung größerer Anlagen erfordern.

Es wurde nun gefunden, daß man Alkylformiate auch durch Einwirkung von Wassergas oder ähnlichen kohlenoxydhaltigen Gasgemischen, wie sie in der Technik leicht zugänglich sind, auf Alkohole gewinnen kann. Es ist dabei im allgemeinen vorteilhaft, die Gase vorher von Feuchtigkeit und Kohlensäure, zweckmäßig auch von Schwefelwasserstoff und anderen Schwefelverbindungen sowie von Eisenarbonsyl zu befreien.

Man kann in das mit Alkohol gefüllte Druckgefäß das kohlenoxydhaltige Gas einpressen oder dieses auch unter Druck durch den Alkohol durchleiten. Je nach der Strömungsgeschwindigkeit, der Temperatur, dem Druck, der Menge eines eventuell angewandten Katalysators wird mehr oder weniger Kohlenoxyd aufgenommen. Um zu vermeiden, daß beim Durchleiten der Gase durch die Alkohole größere Mengen Reaktionsflüssigkeit mitgerissen werden, werden die Abgase vor der Entspannung zweckmäßig gekühlt, so daß sich Alkohol und Formiat kondensieren und in das Druckgefäß zurück-

laufen. Auch durch weitere Anwendung von Absorptionsmitteln, flüssigen, wie Formamid, oder festen, wie aktive Kohle, Kieselsäuregel usw., kann man die Arbeitsverluste verringern oder ganz vermeiden. Die in den festen Absorptionsmitteln zurückgehaltenen Alkohol- und Formiatmengen, kann man bequem dadurch zurückgewinnen, daß man die betreffenden Absorptionstürme nach ihrer Sättigung vor die Reaktionsdruckgefäße schaltet, so daß das alkoholfreie, unter Umständen vorgewärmte Frischgas die absorbierten Stoffe aus ihnen austreibt.

Bei Verwendung von mehreren hintereinandergeschalteten Druckreaktionsgefäßen tritt eine stufenweise Abnahme des Kohlenoxydgehaltes ein. Dasjenige Gefäß, in welchem die Gase die längste Zeit mit der Alkohole eingewirkt haben, die Reaktion also am weitesten fortgeschritten ist, wird zweckmäßig dem Frischgas ausgesetzt, und das neu mit Alkohol gefüllte Gefäß wird zuletzt geschaltet. Hierdurch kann eine sehr weitgehende Ausnutzung des Kohlenoxydgehaltes bewirkt werden.

Wenn man nicht mit einzelnen Füllungen, sondern ununterbrochen arbeiten will, so kann man z. B. unter Anwendung des Gegenstromprinzips ein einziges oder mehrere übereinander angeordnete Gefäße derart benutzen, daß unten das kohlenoxydhaltige Gas und oben der Alkohol eingedrückt und oben koh-

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

Dr. Rudolf Wietzel in Ludwigshafen a. Rh.

lenoxydarmes Gas und unten Alkylformiat kontinuierlich abgelassen wird. In ähnlicher Weise läßt sich eine druckfeste Schlange benutzen, in welcher das Gas auf- und die Flüssigkeit absteigt.

Man kann auch im Kreislauf arbeiten, indem man die noch kohlenoxydhaltigen Abgase von neuem mit dem Alkohol in Reaktion bringt.

Im allgemeinen ist es zweckmäßig, die Reaktion bei Gegenwart von Kontakten — insbesondere von Alkoholaten — auszuführen. Doch geht die Reaktion auch ohne solche, allerdings mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit, vor sich, wenn der Alkohol und das zu benutzende kohlenoxydhaltige Gas völlig rein, insbesondere wasserfrei sind und solche Gefäßwandungen, z. B. aus Emaille oder Zinn, benutzt werden, die keinerlei störende Umsetzungen der Alkohole, insbesondere keine Wasserstoffspaltungen zu Aldehyden oder Wasserabspaltungen zu Äthern hervorrufen. Kupfer, Eisen, Nickel eignet sich z. B. dann nicht. Zur Umsetzung sind Alkohole, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, der auch vergällt sein kann, Propylalkohol, Butylalkohol usw., geeignet.

Das Verfahren kann man vorteilhaft mit anderen Reaktionen, bei denen der Kohlenoxydgehalt von technischen Gasen, wie Wasser- oder Generatorgas, hinderlich oder unerwünscht ist, verbinden, indem man z. B. aus einem von Kohlensäure befreiten Wassergas mit etwa 40 Prozent Kohlenoxyd durch Einwirken auf Alkohole von dem Kohlenoxydanteil unter Alkylformiatgewinnung so weit herauslöst, bis ein 20 Prozent Kohlenoxyd enthaltendes Gas vorliegt, und dann das noch unter Druck befindliche Restgas unmittelbar zwecks Gewinnung von synthetischem Methanol bei höheren Temperaturen über geeignete Kontakte leitet. Für Fälle, bei denen das Kohlenoxyd völlig auszuschließen ist, wie z. B. bei der Ammoniaksynthese oder bei Hydrierungen vieler organischer Stoffe, kann man auf die beschriebene Weise den Kohlenoxydanteil bis auf einen geringen Rest herausnehmen und das Gas nach Enttarnung des letzten Kohlenoxydes, z. B. durch Absorption mit Kupferoxydulösungen, unter Umständen nach Zuzusammen anderer Gase, wie z. B. Linde-Stickstoff, verwenden.

Mit der Absorption des Kohlenoxydes durch

Alkohole tritt gleichzeitig eine Reinigung des Gases von den letzten Resten der Verunreinigungen, wie Eisencarbonyl, Schwefelverbindungen usw., ein.

#### Beispiel.

Wassergas wird durch Waschen mit Wasser unter Druck und Natronlauge oder Ammoniakwasser vollständig von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreit. Zur Entfernung der Feuchtigkeit wird das auf 200 at komprimierte, etwa 45 Prozent kohlenoxydhaltige Gas durch wasserfreien Methylalkohol geleitet, daraufhin durch zwei hintereinandergeschaltete, auf 70° geheizte Druckgefäße, die mit Methylalkohol, der pro Liter 5 g metallisches Natrium gelöst enthält, beschickt sind. Nach etwa 4 Stunden haben sich in dem ersten Autoklav 95 Prozent des Alkohols umgesetzt; im zweiten etwa 60 Prozent. Die Flüssigkeit des ersten Autoklaven wird abgelassen und dieser daraufhin von neuem mit natriumhaltigem Alkohol gefüllt. Jetzt wird das Gas zunächst durch den zweiten Autoklav und dann durch den ersten geschickt. Nach 2 Stunden hat sich auch der Inhalt des zweiten Autoklaven praktisch vollständig umgesetzt. Die Abgase werden von etwa mäßigviskoser Flüssigkeit durch Abkühlung und durch Absorptionsmittel befreit und können dann unmittelbar weiter, z. B. zur katalytischen Herstellung von Methylalkohol benutzt werden.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylformiaten aus Kohlenoxyd und flüssigen Alkoholen bei erhöhtem Druck, gegebenenfalls unter Anwendung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlenoxyd in der Form von Wassergas oder anderen technischen Gasgemischen, die weniger als 50 Prozent Kohlenoxyd enthalten, benutzt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dabei erhaltenen Restgase für andere Verfahren, insbesondere zur synthetischen Herstellung von Methylalkohol oder höheren Alkoholen, Ammoniak usw., oder zur Hydrierung organischer Stoffe benutzt werden.

Verkehrungs-Industrie  
G. Konstanz i. B.  
23. 4. 30.

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
15. APRIL 1930

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 495 935

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 11

B 11337 IV a) 1-3 v

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 27. März 1930

L. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.\*)

Verfahren zur Herstellung von Alkylformiaten

Patentiert im Deutschen Reiche vom 26. August 1924 ab

Es ist bekannt, daß Alkylformiate durch  
Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck  
auf Alkohole bei Zimmertemperatur in Gegen-  
wart von Natriumalkoholaten entstehen. Die  
5 Reaktion geht aber außerordentlich träge vor  
sich, und man hat Tage gebraucht, um grö-  
ßere Mengen Formiat auf diese Weise herzu-  
stellen. Versuche bei höheren Temperaturen  
(150 bis 200° C) haben ergeben, daß die Aus-  
beute noch bedeutend kleiner wird, in vielen  
10 Fällen die gewünschte Umsetzung überhaupt  
nicht eintritt.

Es wurde nun gefunden, daß man in  
wesentlich kürzerer Zeit und zumeist auch  
15 erheblich besserer Ausbeute Alkylformiate  
herstellen kann, wenn man Kohlenoxyd auf  
Alkohole unter Druck und in Gegenwart von  
Alkoholaten bei mäßig erhöhten, zwischen 30°  
und 140° liegenden Temperaturen einwirken  
20 läßt, und zwar unter dauernder Aufrecht-  
erhaltung dieser Temperatur während der  
Dauer der Reaktion oder des größten Teils  
der Dauer derselben.

Am zweckmäßigsten wird die Temperatur  
während der Reaktion zwischen etwa 60 und  
100° gehalten. Nach der Umsetzung kann  
man abkühlen und das Produkt ablassen, oder  
noch besser das Produkt ohne Abkühlung des  
Autoklaven in ein besonderes Kühlgefäß oder  
30 unmittelbar in eine Destillationsblase über-  
drücken.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, das Koh-  
lenoxyd vorher zu reinigen, insbesondere von  
Eisencarbonyl, Schwefel und Feuchtigkeit.  
Man kann dann das Rohprodukt fast farblos  
35 erhalten, während die Gegenwart von Eisen-  
carbonyl Nebenreaktionen begünstigt, die zu  
tief braungefärbten Kondensationsprodukten  
Anlaß geben können. Auch läßt sich ein  
Gehalt des Produkts an Eisencarbonyl schwer  
40 beseitigen, und er kann dann bei Verwen-  
dung des Esters zu Störungen Anlaß geben.

Beispiel

Ein druckfester Stahlzylinder wird mit  
Methylalkohol, in welchem 10 g metallisches  
45 Natrium pro Liter aufgelöst wurden, be-  
schickt und auf 80° geheizt. Man preßt dann  
Kohlenoxyd unter 200 Atm ein und behält  
diesen Druck durch periodisches oder dau-  
erndes Nachpressen von Kohlenoxyd bei.  
50 Es ist zweckmäßig, das nachdrückende Gas  
durch ein oder mehrere in den flüssigen Auto-  
klaveninhalt eintauchende Steigrohre ein-  
treten zu lassen, um hierdurch ein Durchrühren  
der Flüssigkeit zu bewirken. Nach zwei Stunden  
55 Einwirkung ist die Umsetzung beendet, und  
es kann das nahezu vollständig aus Methyl-  
formiat bestehende Produkt durch ein am  
unteren Ende des Zylinders befindliches Ent-  
60 spannungsventil abgelassen oder durch ein  
oben befindliches Ventil abdestilliert werden.

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

Dr. Rudolf Wietzel in Ludwigshafen a. Rh.

Das Alkoholat bleibt zum Teil in fester Form im Druckgefäß zurück. Es kann dann von neuem Methylalkohol, nötigenfalls unter Ergänzung des Natriumalkoholats, in den Zylinder eingepreßt werden. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, das Kohlenoxyd vorher zu reinigen, insbesondere es von Eisencarbonyl, Schwefel und Feuchtigkeit zu befreien. Auch ein Angriff des Kohlenoxyds auf die Apparatur wird zweckmäßig in an sich bekannter Weise durch geeignete Wahl des Materials vermieden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit dem Druck. Bei 80° und einem Betriebsdruck von 60 Atm. werden beispielsweise nach drei Stunden 75% des angewandten Methylalkohols in Formiat umgewandelt, bei 1000 Atm. ist schon nach Minuten eine fast quantitative Umsetzung eingetreten.

Beispiel 2

Technischer, mit Toluol vergällter Äthylalkohol wird zur Entfernung des Wassers über Kalk destilliert. Der trockene Alkohol wird nach Zusatz von 1,5% metallischem Natrium in einen mit Messing ausgefütterten druckfesten Behälter eingefüllt und dann bei 70° einem Kohlenoxyddruck von 120 Atm. ausgesetzt. Dem Kohlenoxyd können andere Gase beigemengt sein. Nach vier Stunden wird das Reaktionsprodukt aus dem Behälter abgelassen und einer Fraktionierung unterworfen. Etwa 90% und mehr gehen bei 54° als reines Äthylformiat über, das wegen seiner absoluten Säurefreiheit ein sehr brauchbares Lösungsmittel darstellt. Der Rest ist unverändert, mit Toluol vermischter Äthylalkohol.

Beispiel 3

In einem mit Silberblech gefütterten Autoklaven werden 1 l Butylalkohol und 10 g metallisches Kalium gefüllt. Während die Temperatur dauernd auf etwa 35 bis 40 gehalten wird, wird unter einem Druck von 250 Atm. reines Kohlenoxyd in den Autoklaven gedrückt. Nach etwa 3 Stunden Einwirkungsdauer sind etwa 75% Alkohol in den Ameisensäureester übergeführt.

Beispiel 4

In einem auf 130 bis 140° geheizten Autoklaven aus Kruppischem Spezialstahl, der 200 ccm Methanol und 2 g Natrium enthält, wird Kohlenoxyd von 200 Atm. umgibt für zwei Stunden lang zur Einwirkung gebracht. Es haben sich dann etwa 70% Alkohol in

Methylformiat verwandelt, das von dem unveränderten Methylalkohol abdestilliert wird.

Beispiel 5

300 Volumenteile Methanol werden unter Zusatz von drei Gewichtsteilen Lithium in einem Autoklaven aus V<sub>2</sub>A-Stahl bei 80° einem Kohlenoxyddruck von 150 Atm. ausgesetzt. Nach fünf Stunden wird das Reaktionsprodukt einer Fraktionierung unterworfen. Etwa 80% des erhaltenen Gemisches sind Methylformiat, das bei 32° überdestilliert. Wendet man statt des Lithiums etwa die gleiche Menge Beryllium oder Magnesium an, so setzen sich ebenfalls erhebliche Teile des Methanols zu Methylformiat um.

Beispiel 6

In einen Autoklaven von 1 l Inhalt werden 500 ccm Methanol, in dem 15 g Natrium aufgelöst wurden, eingefüllt. Der Autoklav wird verschlossen und in ein auf 80° bis 85° erwärmtes Wasserbad gestellt. Steigrohre sind im Autoklaven nicht vorhanden, auch werden sonst keine besonderen Maßnahmen, wie Röhren, vorgenommen, die ein inniges Durchmischen von Gas und Flüssigkeit bewirken. Durch einen Anschluß am oberen Deckel wird der Autoklav mit einer Kohlenoxydbombe von 100 Atm. Druck verbunden. Nach einer Reaktionsdauer von sechs Stunden haben sich 90% des Methanols zu Methylformiat umgesetzt, nach zwei weiteren Stunden nahezu 100%. Arbeitet man mit einem 65° warmen Wasserbad, sonst aber gleichen Bedingungen, so ist obiger Umsatz von 90% nach acht Stunden Reaktionsdauer erreicht. Arbeitet man dagegen bei Zimmertemperatur, so haben sich nach zwei Tagen nur 10% umgesetzt, nach zwölf Tagen etwa 50 bis 60%. Bei noch längerer Behandlung hält sich der Umsatz kaum noch steigend.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Methylformiaten durch Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck auf flüssigen Alkohol, bei Gegenwart von Alkoholaten, dadurch gekennzeichnet, daß man 70° Reaktions-temperatur, dauernd zwischen 30 und 100° hält.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von Eisenblech gefertigtes Kohlenoxyd verwendet wird.



DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
28. NOVEMBER 1933

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 588 763

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 1P

G 33588 IVa/12<sup>o</sup>

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 9. November 1933

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. in Dortmund-Eving\*)

Verfahren zur Herstellung von Ameisensäureestern

Patentiert im Deutschen Reiche vom 17. September 1932 ab

Es ist bekannt, Ameisensäureester durch Vereinigung von Alkohol und Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkoholaten unter Anwendung erhöhten Kohlenoxyddruckes zu gewinnen, wobei die Reaktionstemperatur dauernd zwischen 30 und 140° gehalten wird. Als zweckmäßigste Arbeitstemperatur wird hierbei das zwischen 60 und 100° liegende Temperaturgebiet empfohlen.

Das Arbeiten in diesem Temperaturbereich bringt den Nachteil mit sich, daß eine vollständige Überführung des Alkohols in den Ester nicht gelingt. Die Kohlenoxydaufnahme kommt vorzeitig zum Stillstand, es sei denn, daß ganz besonders hohe Drücke, die in der Nähe von 200 Atm. liegen, zur Anwendung kommen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß es sich bei der Reaktion  $\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_3$  etwa 8 Kcal um eine Gleichgewichtsreaktion mit positiver Wärmetönung handelt, in der Temperatursteigerung selbstverständlich die Richtung des Zerfalls begünstigt. Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der Kohlenoxydaufnahme, bei diesen Temperaturen größer, da sie nicht nur mit dem Druck, sondern auch mit der Temperatur wächst.

Es wurde nun gefunden, daß man eine

nahezu vollständige Überführung des verfügbaren Alkohols in Ameisensäureester erzielt, wenn man die Reaktion bei erhöhter Temperatur beginnt und mit fortschreitender Kohlenoxydaufnahme die Temperatur senkt, um die Reaktion schließlich bei Zimmertemperatur zu beenden. Diese Verfahrensweise bringt den Vorteil mit sich, daß die Reaktion mit guter Reaktionsgeschwindigkeit eingeleitet wird, daß aber dann die Ausbeute an Ameisensäureester durch Senken der Temperatur weit über das Maß dessen hinausgeführt wird, was bei der Anfangstemperatur zu erwarten wäre, ohne daß für den Gesamtprozeß die Dauer der Reaktion zu sehr gesteigert wird.

Die Anwendung derartig hoher Drücke, wie sie zur Erzielung guter Ausbeuten an Ester bisher nötig waren, ist für das Verfahren nicht erforderlich. Schon bei Drücken von 50 bis 60 Atm. werden ohne Schwierigkeit auch mit kurzer Reaktionsdauer zwischen 60 und 100% liegende Ausbeuten erzielt, während es nach dem bisher Bekannten bei 60 Atm. nur gelang, etwa 75% des angewandten Methylalkohols in Ameisensäuremethylester umzuwandeln, und es schon der Anwendung von 160 Atm. Kohlenoxyddruck bedurfte, um die Ausbeute auf über 90% zu steigern.

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Wilhelm Glaud, Dr. Walter Klempf und Dr. Fritz Brodkorb in Dortmund-Eving.

Das Verfahren wird an Hand nachstehender Ausführungsbeispiele erläutert:

#### Beispiel 1

##### (Ameisensäuremethyläster)

a) In einen versilberten Rührautoklaven wurden 200 ccm Methylalkohol, in welchem 5 g Natrium gelöst waren, eingefüllt. Nach Aufheizen des Autoklaven auf 60 bis 65° wurden 50 Atm. Kohlenoxyd aufgedrückt. Nach Verlauf von je 15 Minuten wurde der Druckabfall, der infolge der Absorption des Kohlenoxydes eingetreten war, durch Nachdrücken von Kohlenoxyd aufgehoben. Nach 120 Minuten kam bei 60° die Kohlenoxydaufnahme zum Stillstand. In dieser Zeit wurden 63 l Kohlenoxyd aufgenommen. Somit war der verfügbare Methylalkohol zu nur 60,5 % in Ameisensäuremethyläster übergeführt.

b) Wie unter a) beschrieben, wurde ein neuer Versuch angesetzt; nachdem bei 60° nach etwa 120 Minuten wiederum 63 l Kohlenoxyd (= 59 % Esterbildung) aufgenommen worden war, fand keine weitere Kohlenoxydaufnahme bei dieser Temperatur und einem Druck von 50 Atm. mehr statt. Hierauf wurde der Autoklaveninhalt auf 40° abgekühlt, worauf erneut Kohlenoxyd aufgenommen wurde. Nach 60 Minuten kam auch bei 40° die Kohlenoxydaufnahme zum Stillstand, und erst nach dem Abkühlen auf 20° konnte erneut Kohlenoxyd aufgenommen und der restliche Methylalkohol nahezu vollständig in Ester übergeführt werden. Während der drei Etappen des Versuches wurden aufgenommen:

Bei einer Temperatur von	l CO	% der Gesamtaufnahme	Reaktionsdauer in Minuten
1. 60 bis 65°	63	63,0	120
2. 40°	25	25,8	60
3. 20°	11	11,2	60
	99	100,0	240

93 % des verfügbaren Alkohols waren in Ester übergeführt worden, welcher unter 50 Druck aus dem Autoklaven bei 30 bis 35° abdestilliert werden konnte. Durch einen umgepumpten Kohlenoxydstrom konnte die Destillation vorteilhaft unterstützt werden. Es wurden 230 g Destillat erhalten. Somit beträgt die Ausbeute an Ester auf den angewandten Methylalkohol bezogen = 89 %.

#### Beispiel 2

##### (Ameisensäureäthylester)

a) Wie im Beispiel 1a beschrieben, wurden 200 ccm Äthylalkohol, in welchem 5 g

Natrium gelöst waren, bei einer Temperatur von 60° und einem Druck von 50 Atm. Kohlenoxyd der Reaktion unterworfen. Nach 80 Minuten kam die Kohlenoxydaufnahme zum Stillstand. Es wurden in dieser Zeit 43 l Kohlenoxyd aufgenommen, wodurch der vorhandene Äthylalkohol zu nur 62 % in Ester übergeführt wurde.

b) In gleicher Weise, wie unter Beispiel 1b beschrieben, wurden 200 ccm Äthylalkohol mit 5 g gelöstem Natrium mit Kohlenoxyd bei einem Druck von 50 Atm. und bei den Temperaturen von 60, 40 und 20° behandelt. Während der drei Etappen des Versuches wurden aufgenommen:

Bei einer Temperatur von	l CO	% der Gesamtaufnahme	Reaktionsdauer in Minuten
1. 60°	47	67,0	90
2. 40°	13	19,0	45
3. 20°	10	14,0	60
	70	100,0	195

Gemessen am Druckabfall im Autoklaven wurde innerhalb von 195 Minuten der gesamte verfügbare Äthylalkohol in Ester übergeführt, welcher durch Destillation unter Druck aus dem Autoklaven entfernt wurde. Das Natriumalkoholat bleibt in dem Autoklaven zurück und dient nach Hinzufügen neuen Alkohols als Katalysator für die erneute Kohlenoxydaufnahme und die Überführung des Alkohols in Ameisensäureester. Es wurden 200 g Destillat erhalten. Somit beträgt die Ausbeute an Ester auf den angewandten Äthylalkohol bezogen = 93,5 %.

#### Beispiel 3

##### (Ameisensäureisobutylester)

In den bereits erwähnten Rührautoklaven wurden 200 ccm Amylalkohol (Kp. 128 bis 130°), in welchem 5 g Natrium gelöst waren, eingefüllt. Nach Aufheizen des Autoklaven auf 60 bis 65° wurde Kohlenoxyd unter 60 Atm. aufgedrückt. Durch Nachdrücken von Kohlenoxyd wurde der Arbeitsdruck zwischen 50 bis 60 Atm. gehalten. Nach etwa 70 Minuten waren = 29,9 l Kohlenoxyd aufgenommen (= 62,2 %). Hierauf wurde der Autoklaveninhalt auf 40° abgekühlt, worauf erneut Kohlenoxyd aufgenommen wurde. Nach 75 weiteren Minuten kam auch bei 40° die Kohlenoxydaufnahme zum Stillstand. Nach Abkühlen des Inhaltes auf 20° konnte nach weiteren 70 Minuten noch eine Kohlenoxydaufnahme von 6,5 l festgestellt

werden. Während der einzelnen Etappen des Versuches wurden aufgenommen:

Bei einer Temperatur von	l CO (20° 760mm)	% der Gesamtaufnahme	Reaktionsdauer in Minuten
1. 60 bis 65°	29,9	62,2	70
2. 40°	11,7	24,3	75
3. 20°	6,5	13,5	70
	48,1	100,0	215

Der Alkohol war praktisch vollständig in Ester übergeführt worden. Die Gewinnung des Ameisensäureesters des Propyl- und Butylalkohols läßt sich in der gleichen Weise durchführen.

Die Herstellung des Ameisensäureesters eines aromatischen Alkohols zeigt:

#### Beispiel 4

(Ameisensäurebenzylester)

In der oben beschriebenen Weise wurden 200 ccm Benzylalkohol, in welchem 5 g Natrium gelöst waren, in Ameisensäureester

übergeführt. Die in den drei Temperaturetappen aufgenommene Kohlenoxydmenge gibt nachstehende Tabelle wieder:

Bei einer Temperatur von	l CO (20° 760mm)	% der Gesamtaufnahme	Reaktionsdauer in Minuten
1. 60 bis 50°	32,2	68,2	110
2. 40°	8,6	18,2	75
3. 20°	6,4	13,6	120
	47,2	100,0	305

Praktisch wurde der Alkohol vollständig in Ester übergeführt.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Ameisensäureestern durch Vereinigung von Kohlenoxyd mit Alkohol unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Alkoholaten, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst bei erhöhter Temperatur arbeitet und dann mit fortschreitender Kohlenoxydaufnahme die Temperatur bis zur Zimmertemperatur senkt.

89380

### Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Estern.

Es ist bekannt, Ester der Ameisensäure derart herzustellen, daß man Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck auf Lösungen von Alkalimetallen bzw. Alkalialkylaten in Methylalkohol, Äthylalkohol und dgl. einwirken läßt. Ähnlich wie Alkalimetalle verhalten sich auch Erdalkalimetalle bzw. deren Alkylate.

Die Aufarbeitung des so erhaltenen Reaktionsgemisches wurde dann derart vorgenommen, daß man den bei der Umsetzung gebildeten Ameisensäureester abdestillierte. Das zurückbleibende Gemisch von Alkylat und unverändertem Alkohol wurde durch Zufügung von neuen Mengen Alkohol wieder erneut der Kohlenoxydbehandlung unterworfen. Beim Abdestillieren des gebildeten Ameisensäureesters zeigte sich jedoch der Mißstand, daß das ursprünglich in Lösung befindliche Alkylat zusammen mit bei der Reaktion gebildeten Alkali-formiat auskristallisierte, wodurch der ganze Rückstand mehr oder weniger zu einer festen Masse erstarrte.

Das wieder In-Lösung-bringen dieses festen Rückstandes durch Zugabe von frischem Alkohol erfordert einige Mühe. Jedenfalls ließ sich aber, vornehmlich aus den genannten Gründen, eine kontinuierliche Darstellung von Ameisensäureestern mit den bisherigen Hilfsmitteln nicht verwirklichen.

Die vorliegende Erfindung zeigt nun einen Weg, daß man die Ameisensäureester-Herstellung auch kontinuierlich durchführen kann. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß man die Reaktionsbedingungen, insbesondere des Druckes und der Temperatur so wählt, daß mindestens soviel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, um die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung

zu halten. Insbesondere empfiehlt es sich erfindungsgemäss, den Kohlenoxyddruck bzw. Partialdruck so niedrig zu wählen, daß genügend Methanol oder dgl. in der Reaktionsmischung vorhanden bleibt, um eine Abscheidung von festen Katalysatoren zu vermeiden. Erfindungsgemäss wird also bewusst der Nachteil mit in Kauf genommen, daß die jeweilige Umsetzung beim Aufpressen des Kohlenoxyds nur bis zu einem gewissen Grade durchgeführt und auf einen vollkommenen Umsatz verzichtet wird.

Demgegenüber werden erfindungsgemäss mehrfache Vorteile erzielt: Die ganze Produktion kann in geschlossenem Kreislauf durchgeführt werden, ohne daß irgendwelche Störungen durch sich ausscheidende Alkylate zu befürchten wären. Durch die streng kontinuierliche Durchführbarkeit ist wiederum gewährleistet, daß der Betrieb einfach und, was bei der Ameisensäureester-Herstellung von besonderer Wichtigkeit ist, genau überwacht und eingestellt werden kann. So kann insbesondere auch die Regenerierung und Wiederauffrischung der nach dem Abdestillieren von Ameisensäureester anfallenden Lösung von Alkylat in Alkohol in einfachster und zuverlässiger Weise durchgeführt werden. In diesem Falle ist es nämlich im allgemeinen erforderlich, den bei der Veresterung verbrauchten Alkohol zu ersetzen, gegebenenfalls frisches Natrium oder andere Katalysatoren zuzusetzen oder auch die im Kreislauf zuführende Flüssigkeit zu entwässern, etwa durch eine zwischengeschaltete stetige azeotrope Destillation.

Um eine Anreicherung von gegebenenfalls bei der Reaktion sich bildenden <sup>Alkyl</sup>Methylformiaten im Kreislauf vorzubeugen, kann man auch kontinuierlich immer eine bestimmte Menge der nach dem Abtreiben von Ameisensäureester anfallenden Flüssigkeit abziehen und diese in einem besonderen Kreislauf mittels einer Fraktionierkolonne auf dem betreffenden Alkohol aufarbeiten. Bei diesem besonderen Kreislauf empfiehlt es sich, vor der Destillation gegebenenfalls Wasser zuzusetzen, um eine Spaltung des in Lösung befindlichen Alkalytes zu bewirken.

Um eine Anreicherung von gegebenenfalls bei der Reaktion sich bildenden <sup>ab</sup>Methylformiaten in Kreislauf vorzubeugen, kann man auch kontinuierlich immer eine bestimmte Menge der nach dem Abtreiben von Ameisensäureester anfallenden Flüssigkeit abziehen und diese in einem besonderen Kreislauf vermittels einer Fraktionierkolonne auf dem betreffenden Alkohol aufarbeiten. Bei diesem besonderen Kreislauf empfiehlt es sich, vor der Destillation gegebenenfalls Wasser zuzusetzen, um eine Spaltung des in Lösung befindlichen Alkylates zu bewirken.

Die Bildung der Ameisensäureester lässt sich nur dann mit optimalen Aufbauten durchführen, wenn auch bei längerer Betriebsdauer die einzelnen Verfahrensstufen, insbesondere die Zusammensetzung, Geschwindigkeit usw. des alkylhaltigen Alkohols, genau auf der jeweils ermittelten optimalen Höhe gehalten wird. Dies lässt sich erfindungsgemäss in einfacher Weise erreichen. Dazu kommt noch, daß die Kohlenoxydabsorption zu Beginn der Formiatbildung am grössten ist und mit zunehmendem Gehalt der Reaktionsflüssigkeit an Ester merklich abnimmt. Da aber erfindungsgemäss auf eine weitgehende Umsetzung bewusst verzichtet wird, verläuft die Kohlenoxydabsorption erfindungsgemäss mit praktisch gleichbleibender sehr hoher Geschwindigkeit, wodurch gerade die Apparateleistung günstig beeinflusst wird. Der eingangs erwähnte Nachteil der Erfindung, der also bewusst mit in Kauf genommen wird, erweist sich bei dieser Betrachtung ebenfalls als Vorteil.

Die vorliegende Erfindung kommt in Betracht für die Herstellung von Ameisensäureester der aliphatischen Alkohole, wie z. B. Methylformiat, Äthylformiat, Butylformiat oder Amylformiat. Als Katalysatoren kommen in Frage Metalle der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder auch deren Alkylate, und zwar einzeln oder in beliebigen Gemischen.

Da erfindungsgemäss auf eine quantitative Umsetzung verzichtet werden kann, kann man mit niedrigen Arbeitsdrücken auskommen und hat dadurch den Vorteil, daß wesentlich billigere und einfachere Apparate, Rohrleitungen, Kompressoren usw. verwendet werden können. Ausserdem ist es erfindungsgemäss aber auch möglich, verhältnismässig kohlenoxydarme Gase zu verwenden, wie z. B. Synthesegas oder Wassergas. Bei Verwendung von reinem oder höherprozentigem Kohlenoxyd kommt man erfindungsgemäss bei Arbeitsdrücken zwischen etwa 10 und 30 Atmosphären aus.

Durch die kontinuierliche Arbeitsweise ist es übrigens auch nach dem neuen Verfahren möglich, die Absorption so zu leiten, daß an einer Reaktionszone die zusätzliche Heizung des Druckgefäßes ganz oder zum Teil erspart werden kann, da hier der Wärmebedarf durch die bei der Ameisensäurebildung freigesetzte Reaktionswärme bestritten wird.

Mitunter empfiehlt es sich, nur den ersten Teil der Kohlenoxydabsorption bei höheren Temperaturen und den nachfolgenden bei niedrigeren Temperaturen weiter zu führen; auch dies läßt sich durch das vorliegende Verfahren in einfacher und zuverlässiger Weise überwachen.

Beispiel 1:

In den Kührwerksbehälter 1 (vergl. Skizze 1) wird durch Auflösung von 1-2% Natriummetall in trockenem Methanol eine Natriummethylatlösung in Methanol hergestellt, die mittels der Pumpe 2 auf den Kohlenoxydabsorber 3 gepumpt wird. In dem Absorptionsraum herrscht ein Kohlenoxyddruck von 30 Atmosphären. Es ist zweckmäßig dafür zu sorgen, daß die in Absorber nach unten fließende Methylatlösung möglichst intensiv mit dem entgegenströmenden Kohlenoxyd in Berührung gebracht bzw. durchmischt wird.

Eine vorzügliche Wirkung dieser Art erreicht man, wenn man beispielsweise den Absorber mit Füllkörper oder stückigen porösen Material einfüllt oder wenn man die Methylatlösung in den Gasraum hineinvernebelt. Am Boden des Absorbers fließt die Reaktionsmischung, bestehend aus gebildetem Methylformiat, Methanol und Natriummethylat durch den Kühler 4 zu dem Abscheider 5.

Das getrocknete Kohlenoxyd tritt unter einem Druck von 30 Atmosphären am unteren Ende des Absorbers ein, wird im Absorber teilweise zu Methylformiat umgesetzt und verläßt den Absorber am oberen Ende, um in dem Kühler 6 und dem Abscheider 7 von den mitgeführten Methylformiat grösstenteils befreit zu werden. Darnach anschliessend gelangt das Kohlenoxyd zur Gaswäscherpumpe 8 und beginnt seinen Kreislauf von neuem.

Mittels der beiden Entspannungsventile 9 und 10 gelangt die aus 5 abfließende Reaktionsmischung und das aus 7 abgeschiedene Methylformiat in den Hochbehälter 11, der unter normalem Druck steht.

Von hier aus läuft das Gesamtreaktionsgemisch kontinuierlich in die Destillationskolonne 12 ein und wird hier aufgearbeitet. Aus dem Kühler 13 fließt reines Methylformiat ab, während aus der Blase 14 der Katalysator, in überschüssigem Methanol gelöst, wieder zur Pumpe 2 zurückfließt.

Da Spuren von Wasser innerhalb dieses Kreislaufprozesses einen Verbrauch an Katalysator bedeutet (es entsteht Natriumlage, die mit Kohlenoxyd Natriumformiat bildet) und es zuweilen nicht möglich ist, Wasser vollkommen auszuschliessen, besteht die Möglichkeit bei 15, einen Teil des in Methanol gelösten Katalysators abzuzweigen und gesondert aufzuarbeiten. In diesem Falle ist es erforderlich, daß der Pumpe 2 ausser dem für die Esterbildung verbrauchten Methanol auch noch die entsprechende Menge frischer Katalysatorlösung zugeführt wird.

#### Beispiel 2:

In dem Rührwerkbehälter 1 (vergl. Skizze 2) wird durch Auflösen von 1-2% Natriummetall in trockenem Methanol eine Natriummethylat-Lösung in Methanol hergestellt, die mittels Pumpe 2 in den Kohlenoxydabsorber 3 eingepumpt wird. In diesem Absorber, der, wie aus der Skizze ersichtlich ist, grösstenteils mit Flüssigkeit gefüllt ist, zirkulieren bei einem Druck von 25 Atmosphären Kohlenoxyd und in Methanol gelöster Katalysator in Gegenstrom. Die Katalysatorlösung wird durch die Flüssigkeitsumlaufpumpe 4 so im Kreislauf geführt, daß sie dem Reaktionsturm von oben nach unten durchströmt.

Das Kohlenoxyd tritt unter einem Druck von 25 Atmosphären an unteren Ende des Reaktionsturmes fein verteilt in die Flüssigkeit ein und durchströmt diese von unten nach oben. Am Kopf des Absorbers 3 tritt das Kohlenoxyd, welches die dem Partialdruck

des Methylformiats entsprechende Menge Methylformiat gelöst enthält, aus und gelangt über den Kühler 5 zu dem Abscheider 6. Der Kohlenoxydzulauf wird so eingestellt, daß das gebildete Methylformiat möglichst schnell aus dem Reaktionsraum weggeführt wird.

In 6 sammelt sich der mitgeführte Ester an und wird durch das Entspannungsventil 7 kontinuierlich abgesogen. Das nicht in Reaktion getretene Kohlenoxyd gelangt aus dem Abscheider 6 in die Gaslaufpumpe 8 und von hier aus zurück in den Absorber.

Da Spuren von Wasser innerhalb dieses Kreislaufprozesses einen Verbrauch an Katalysator bedeuten (es entsteht Methanol, die mit Kohlenoxyd Methylformiat bildet) und es zuweilen nicht möglich ist, Wasser vollkommen auszuschliessen, besteht die Möglichkeit bei 9, einen Teil des in Methanol gelösten Katalysators abzuzweigen und gesondert aufzuarbeiten. In diesem Falle ist es erforderlich, daß der Pumpe 2 ausser dem für die Esterbildung verbrauchten Methanol auch noch die entsprechende Menge frischer Katalysatorlösung zugeführt wird.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Estern der Ameisensäure durch Einwirkenlassen von Kohlenoxyd auf aliphatische Alkohole in Gegenwart von Alkali oder Erdalkalimetalle oder deren Alkoxyverbindungen bei erhöhten Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsbedingungen, insbesondere des Druckes und der Temperatur so wählt, daß mindestens soviel Methanol des aliphatischen Alkohols unverzährt bleibt, um die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung zu halten.

Frankfurt, d. 25. Nov. 42  
Pat. Abt. Org. Wa/Kth

Erf. Dr. Brendlein

89380

E n t w u r f

Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Estern

---

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Estern der Ameisensäure durch Einwirkenlassen von Kohlenoxyd auf aliphatische Alkohole ~~und~~ in Gegenwart von Alkali oder Erdalkalimetalle oder deren Alkoxyverbindungen bei erhöhten Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsbedingungen, insbesondere des Druckes und der Temperatur, so wählt, daß mindestens soviel ~~Methanol~~ des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, um die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung zu halten.

Es ist bekannt, Ester der Ameisensäure derart herzustellen, daß man Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck auf Lösungen von Alkalimetallen bzw. Alkalialkylaten in Methylalkohol, Äthylalkohol und dgl. einwirken läßt. Ähnlich wie Alkalimetalle verhalten sich auch andere Alkalimetalle bzw. deren Alkylate.

Die Aufarbeitung des so erhaltenen Reaktionsgemisches wurde dann derart vorgenommen, daß man ~~den~~ bei der Umsetzung gebildeten Ameisensäureester abdestillierte. Das zurückbleibende Gemisch von Alkylat und unverändertem Alkohol wurde durch Zufügung von neuen Mengen Alkohol wieder erneut der Kohlenoxydbehandlung unterworfen. Beim Abdestillieren des gebildeten Ameisensäureesters zeigt es sich jedoch der Mißstand, daß das ursprünglich in Lösung befindliche Alkylat zusammen mit bei der Reaktion gebildetem Alkaliformiat auskristallisierte, wodurch der ganze Rückstand mehr oder weniger zu einer grossen Masse erstarrte.

Das wieder In-Lösung-bringen dieses grossen Rückstandes durch Zugabe von durchsichtigem Alkohol erfordert einige Mühe. Jedenfalls liess sich aber, vornehmlich aus den genannten Gründen, eine kontinuierliche Darstellung von Ameisensäureestern mit den bisherigen Hilfsmitteln nicht verwirklichen.

Die vorliegende Erfindung zeigt nun einen Weg, daß man die Ameisensäureester-Herstellung auch kontinuierlich durchführen kann. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß man die Reaktionsbedingungen, insbesondere des Druckes und der Temperatur so wählt, daß mindestens soviel Methanol des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, um die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung zu halten.

Erfindungsgemäss wird also bewusst der Nachteil in Kauf genommen, daß die jeweilige Umsetzung beim Aufpressen des Kohlenoxyds nur bis zu einem gewissen Grade durchgeführt und auf einen vollkommenen Umsatz verzichtet wird.

Demgegenüber werden erfindungsgemäss mehrfache Vorteile erzielt: Die ganze Produktion kann in geschlossenem Kreislauf streng durchgeführt werden, ohne daß irgendwelche Störungen durch ausscheidende Esterstoffe zu befürchten wären. Durch die streng kontinuierliche Durchführbarkeit ist wiederum gewährleistet, daß der Betrieb einfach und, was bei der Ameisensäureherstellung von besonderer Wichtigkeit ist, genau überwacht und eingestellt werden kann. So kann insbesondere auch die Regenerierung und Wiederauffrischung der nach dem Abdestillieren von Ameisensäureester anfallenden Lösung von Methylformiat in Alkohol in einfachster und zuverlässiger Weise durchgeführt werden. In diesem Falle ist es nämlich im allgemeinen erforderlich, den bei der Veresterung verbrauchten Alkohol zu ersetzen, gegebenenfalls frisches Natrium oder andere Katalysatoren zuzusetzen oder auch die im Kreislauf zuführende Flüssigkeit zu entwässern, etwa durch eine z. ischengeschaltete stetige azeotrope Destillation.

Um eine Anreicherung von gegebenenfalls bei der Reaktion sich bildenden Methylformiaten im Kreislauf vorzubeugen, kann man auch kontinuierlich immer eine bestimmte Menge der nach dem Abtreiben von Ameisensäureester anfallenden Flüssigkeit abziehen und diese in einem besonderen Kreislauf mittels einer Fraktionierkolonne auf dem betreffenden Alkohol aufarbeiten. Bei diesem besonderen Kreislauf empfiehlt es sich, vor der Destillation gegebenenfalls Wasser zuzusetzen, um eine Spaltung des in Lösung befindlichen Alkylates zu bewirken.

Die Bildung der Ameisensäureester lässt sich nur dann mit optimalen Lösungen durchführen, wenn auch bei längerer Betriebsdauer die einzelnen Verfahrensstufen, insbesondere die Zusammensetzung, Geschwindigkeit usw. des alkylathaltigen Alkohols, genau auf der jeweils ermittelten optimalen Höhe gehalten wird. Dies lässt sich erfindungsgemäss in einfachster Weise erreichen. Dazu kommt noch, daß die Kohlenoxydationsabsorption zu Beginn der Formiatbildung am grössten ist und damit der zu verwendende Gehalt der Reaktionsflüssigkeit an Esser merklich abnimmt. Da aber erfindungsgemäss auf eine weitgehende Senkung bewusst verzichtet wird, verläuft die Kohlenoxydationsabsorption erfindungsgemäss mit praktisch gleichbleibender sehr hoher Geschwindigkeit, wodurch gerade die apparate Leistung günstig beeinflusst wird. Der eingang erwähnte Nachteil der Erfindung, der also bewusst mit in Kauf genommen wird, erweist sich bei evtl. Betrachtung ebenfalls als Vorteil.

Die vorliegende Erfindung kommt in Betracht für die Herstellung von Ameisensäureester der aliphatischen Alkohole, wie z. B. Methylformiat, Äthylformiat oder Butylformiat, Amylformiat. Als Katalysatoren kommen in Frage Metalle der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder auch nur Alkylate, und zwar einzeln oder in beliebigen Gemischen.

Da erfindungsgemäss auf eine quantitative Umsetzung verzichtet werden kann, kann man mit niedrigen Arbeitsdrücken auskommen und hat dadurch den Vorteil, daß wesentlich billigere Apparateleistungen, Rohrleitungskompressoren usw. verwendet werden können. Andererseits ist es erfindungsgemäss aber auch möglich, verhältnismässig kohlenoxydarme Gase zu verwenden, wie z. B. Synthesegas oder Wassergas. Bei Verwendung von reinem oder höherprozentigem Kohlenoxyd kommt man erfindungsgemäss bei Arbeitsdrücken zwischen etwa 10 und 30 Atmosphären aus.

Durch die kontinuierliche Wirkung <sup>2</sup> ist es übrigens auch nach dem neuen Verfahren möglich, die Absorption so zu leiten, daß an einer Reaktionszone die zusätzliche Heizung des Druckgefässes ganz oder doch zum Teil erspart werden kann, da hier der Wärmebedarf durch die bei der Ameisensäurebildung freigewordene Reaktionswärme bestritten wird.

Mitunter empfiehlt es sich, nur den auskondensierten Teil der Kohlenoxydationsabsorption bei höheren Temperaturen und den nachfolgenden bei niedrigeren Temperaturen weiter zu führen; auch dies läßt sich durch das vorliegende Verfahren in einfacher und zuverlässiger Weise ausüben überwachen.

Beschreibung der kontinuierlichen Herstellung von Methylformiat an Hand der beiliegenden Skizze.

Luipfel 1

In den Rührwerkbehälter 1 wird durch Auflösung von 1 - 2% Natriummetall in trockenem Methanol eine Natriummethylatlösung in Methanol hergestellt, die mittels der Pumpe 2 auf dem Kohlenoxydabsorber 3 gepumpt wird. In dem Absorptionsraum herrscht ein Kohlenoxyddruck von 30 Atmosphären. Es ist zweckmässig dafür zu sorgen, daß die im Absorber nach unten fließende Methylatlösung möglichst intensiv mit dem entgegenströmenden Kohlenoxyd in Berührung gebracht bzw. durchmischt wird.

Eine vorzügliche Wirkung dieser Art erreicht man, wenn man beispielsweise den Absorber mit Füllkörper oder stückigem porösem Material einfüllt oder wenn man die Methylatlösung in dem Gasraum hineinverdüst. Am Boden des Absorbers fließt die Reaktionsmischung beständig aus gebildeten Methylformiaten, Methanol und Natriummethylat durch den Kühler 4 zu den Abscheider 5. Das getrocknete Kohlenoxyd tritt unter einem Druck von 30 Atmosphären am unteren Ende des Absorbers ein, wird im Absorber teilweise zu Methylformiat umgesetzt und verlässt den Absorber am oberen Ende, um in dem Kühler 6 und dem Abscheider 7 von dem mitgeführten Methylformiat grösstenteils befreit zu werden.

Daran anschliessend verlangt das Kohlenoxyd zur Gasumwälzpumpe 8 und beginnt seinen Kreislauf von neuem.

Mittels der beiden Entspannungsventile 9 und 10 gelangt die aus 5 abfliessende Reaktionsmischung und das aus 7 abgeschiedene Methylformiat in den Hochbehälter 11, der unter normalem Druck steht. Von hier aus läuft das Gesamtreaktionsgemisch kontinuierlich in die Destillationskolonne 12 ein und wird von hier aufarbeitet. Aus dem Kühler 13 fliesst reines Methylformiat ab, während aus der Blase 14 der Katalysator, in überschüssiges Methanol gelöst, wieder zur Pumpe 2 zurückfliesst.

Da Spuren von Wasser innerhalb dieses Kreislaufprozesses einen Verbrauch an Katalysatoren bedeuten ( es entsteht Natronlauge, die mit Kohlenoxyd Natriumformiat bildet) und es zuweilen nicht möglich ist, auch ~~kleinste~~ Spuren Wasser vollkommen auszuschliessen, besteht die Möglichkeit bei 15, einen Teil des im Methanol gelösten Katalysators abzuzweigen und gesondert aufzuarbeiten. In diesem Falle ist es erforderlich, daß der Pumpe 2 ausser dem für die Esterbildung verbrauchten Methanol auch noch die entsprechende Menge frischer Katalysatorlösungen zugeführt wird.

2. Arbeitsmöglichkeit *Benzol* | 2

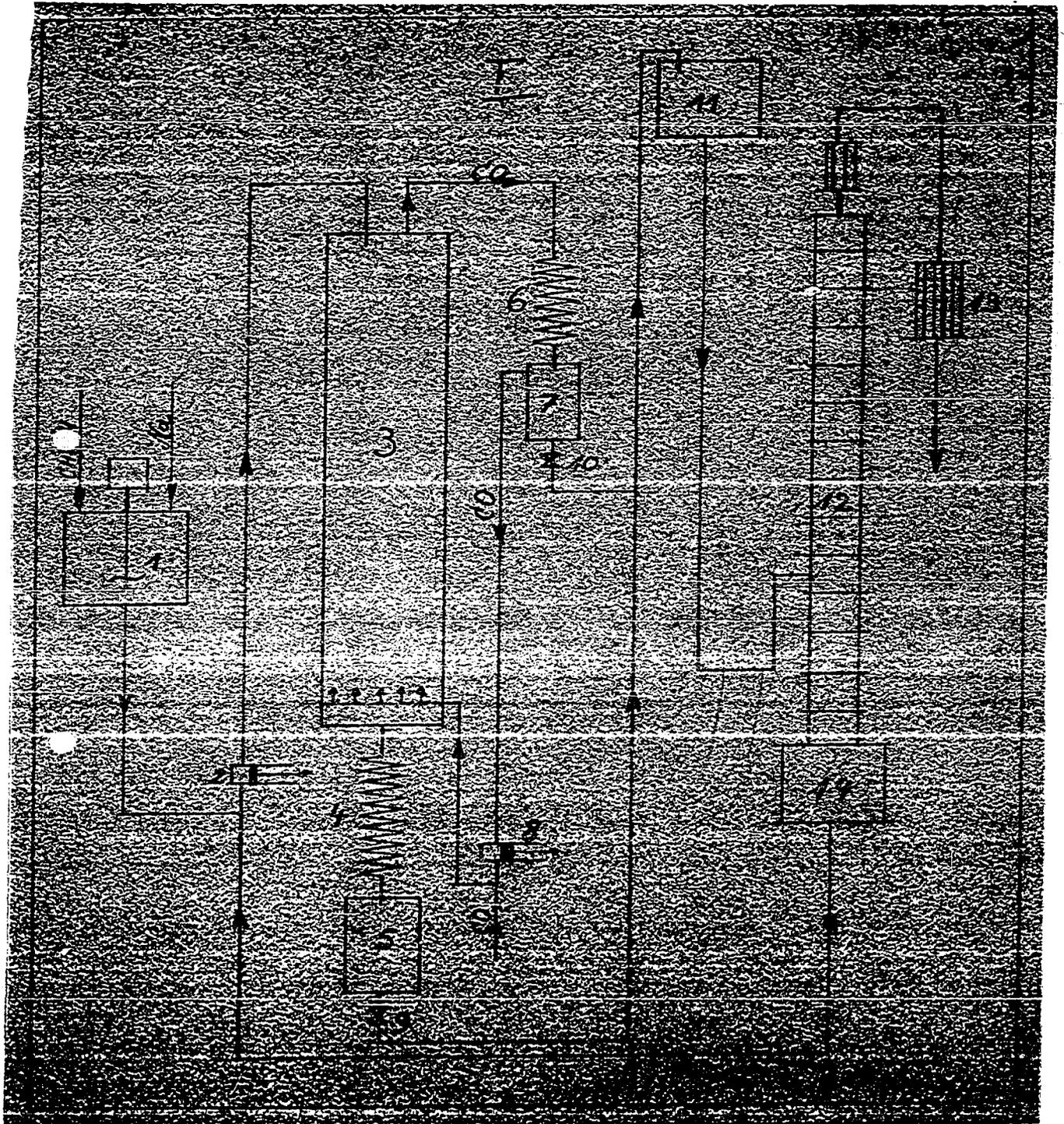
In dem Rührwerksbehälter 1 wird durch Auflösen von 1-2% Natriummetall in trockenem Methanol eine Natriummethylatlösung in Methanol hergestellt, die mittels Pumpe 2 in den Kohlenoxydabsorber eingepumpt wird. In diesem Absorber, der, wie aus der Skizze ersichtlich ist, grösstenteils mit Flüssigkeit gefüllt ist, zirkulieren bei einem Druck von 25 Atmosphären Kohlenoxyd und in Methanol gelöster Katalysator im Gegenstrom. Die Katalysatorlösung wird durch die flüssige Umlaufpumpe 4 so im Kreislauf geführt, daß sie den Reaktionsturm von oben nach unten durchströmt.

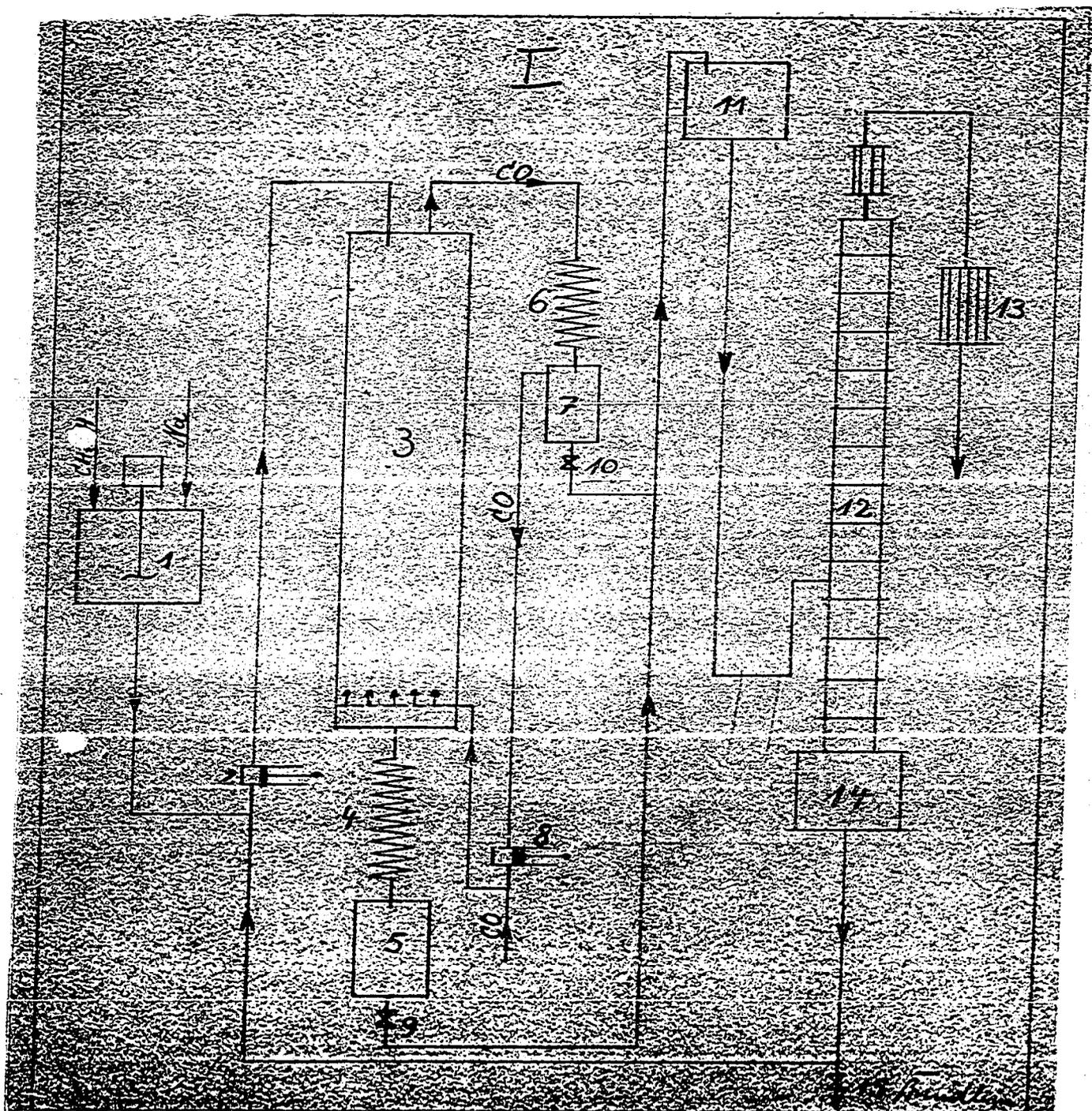
Das Kohlenoxyd tritt unter einem Druck von 25 Atmosphären am unteren Ende des Reaktionsturmes fein verteilt in die Flüssigkeit ein und durchströmt diese von unten nach oben. Am Kopf des Absorbers 3 tritt das Kohlenoxyd, welches die dem Partialdruck des Methylformiats entsprechende Menge Methylformiat gelöst enthält, aus und gelangt über den Kühler 5 zu dem Abscheider 6. Der Kohlenoxydumlauf wird so ~~hergestellt~~ gesteuert, daß das gebildete Methylformiat möglichst schnell aus dem Reaktionsraum weg geführt wird.

In 6 sammelt sich der mitgeführte Ester an und wird durch das Entspannungsventil 7 kontinuierlich abgezogen. Das so in Reaktion getretene Kohlenoxyd gelangt aus dem Abscheider 6 in die Gasumlaufpumpe 8 und von hier aus zurück in den Absorber.

Da Spuren von Wasser innerhalb dieses Kreislaufprozesses einen Verbrauch an Katalysatoren bedeuten (es entsteht Natronlauge, die mit Kohlenoxyd Natriumformiat bildet) und es zuweilen nicht möglich ist, auch die geringsten Spuren Wasser vollkommen auszuschließen, besteht die Möglichkeit bei 9, einen Teil des im Methanol gelösten Katalysators abzuzweigen und gesondert aufzuarbeiten. In diesem Falle ist es erforderlich, daß der Pumpe 2 ausser dem für die Esterbildung verbrauchten Methanol auch noch die entsprechende Menge frischer Katalysatorlösung zugeführt wird.

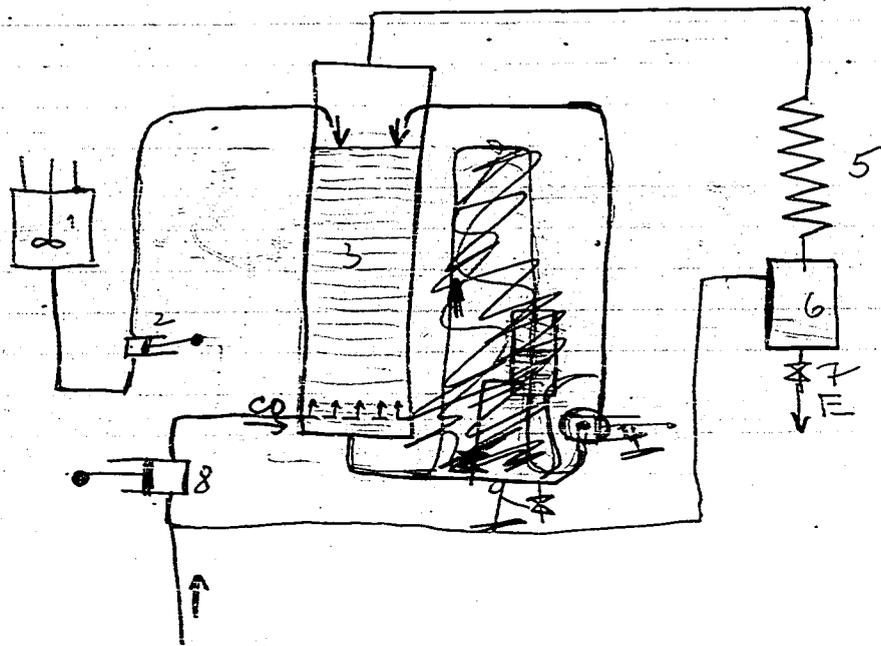








2. Außen-LE-messpunkt.

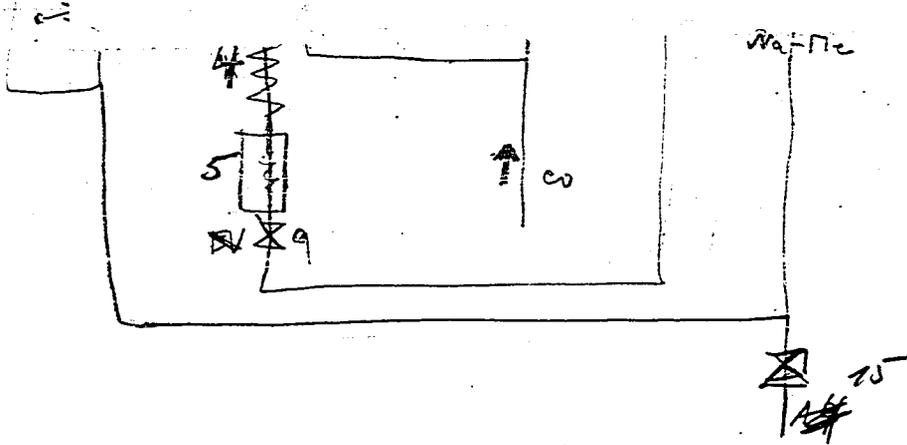
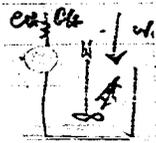






für die Drehzahlregelung zu prüfen sind.

~~V. nach dem Versuch wurde festgestellt, dass die Drehzahlregelung nicht funktioniert. Die Ursache ist die falsche Polung der Motoren. Die Drehzahlregelung ist nur für die Drehzahlregelung und nicht für die Drehzahlregelung.~~



- 3 -

fette Sinterpulverung hergestellt.

~~V. nach dem Zusammenbau der  
Lagerung des Motors auf die  
Welle in der die  
Welle über die Epoxid-Resin  
Wasserdicht sein soll~~