


PATENT-SCHRIFT

Veröffentlicht am 16. Dezember 1952

Klasse 36 o

Gesuch eingereicht: 24. Juni 1949, 8 Uhr. — Patent eingetragen: 31. August 1952.

HAUPTPATENT

 Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel)
 Basel (Schweiz).

Verfahren zur Durchführung einer Kondensationsreaktion mit Acetylen.

(Erfinder: G. Natta und P. Pino.)

Die Kondensationsreaktionen von Acetylen mit Gasen und Flüssigkeiten werden in Betracht dessen, daß das Arbeiten mit Acetylen bei höheren Drucken mit gewissen Gefahren verbunden ist, meistens bei niederen Drucken durchgeführt. Wie festgestellt werden konnte, wurde bisher, auch in Gegenwart von inerten Gasen, mit Drucken von höchstens total 30 Atm. und mit einem Acetylen-Partialdruck von höchstens 15 Atm. gearbeitet.

Die Versuche von Rimarsky über die Explosionsfähigkeit von Acetylen enthaltenden Gasgemischen zeigen, daß alle Gemische, in welchen der Partialdruck des Acetylens höher als 6 Atm. bei 15° C und höher als 5,5 Atm. bei 100° C ist, innerhalb des Grenzbereiches des untersuchten Gesamtdruckes explosiv sind.

Es wurde nun gefunden, daß man mit Acetylen bei höheren Drucken als 50 Atm. gefahrlos arbeiten kann, wenn man als Reaktionsmedium eine Flüssigkeit verwendet, in der das Acetylen löslich ist, und das Acetylen mit andern Gasen oder Dämpfen derart vermischt, daß es in der Gasphase einen geringen Partialdruck aufweist.

Wenn das Acetylen im Reaktionsmedium löslich, gegebenenfalls sehr löslich ist, so kann man in der flüssigen Phase mit so hohen Konzentrationen an Acetylen arbeiten, wie sie in Abwesenheit des Lösungsmittels oder der Verdünnungsgase eine explosive Gasphase ergeben würden.

Es wurde ferner gefunden, daß beim Arbeiten mit hohen Drucken in der Gasphase die Konzentration des Acetylens in der flüssigen Phase erheblich höher ist, als man auf Grund der bisher bekannten Löslichkeitskoeffizienten erwarten konnte. So wird zum Beispiel die Löslichkeit des Acetylens in Methylalkohol, die etwa 11 g Acetylen pro Liter Alkohol bei einer Atm. abs. beträgt, bei einer Temperaturerhöhung um 30° C auf die Hälfte heruntersetzt, so daß sie bei 150° C und dem gleichen Druck nur etwa 0,5 g pro Liter betragen sollte. Auf Grund von Untersuchungen wurde indessen gefunden, daß bei Verwendung von Acetylen in Gegenwart von Kohlenoxyd bei 150° C, bei Drucken von total 250 Atm. und mit einer Konzentration von Acetylen in der Gasphase von etwa 10 % die Menge des gelösten Acetylens 113 g Acetylen im Liter Methylalkohol beträgt, während sich nach der theoretischen Berechnung nur 4 bis 5 g Acetylen im Liter lösen sollten.

Man erhält also bei einem Gasdruck von 200 bis 300 Atm. und unter Verwendung eines Lösungsmittels, wie zum Beispiel Methylalkohol, auch bei 150° C in der flüssigen Phase eine Acetylenkonzentration, die doppelt so groß ist wie in der entsprechenden Gasphase.

Es ergibt sich daraus, daß es möglich ist, chemische Reaktionen mit verhältnismäßig hohen Konzentrationen an Acetylen durchzuführen, ohne daß in der Gasphase solche prozentuale Mengen an Acetylen vorhanden sind, die

gefährlich erscheinen könnten. Dies wurde durch zahlreiche Versuche bestätigt, bei denen mit totalen Drucken von 200 bis 300 Atm. und Partialdrucken an Acetylen von 20 bis 30 Atm. und bei Temperaturen bis zu 200° C gearbeitet wurde, ohne daß das Acetylen in seine Komponenten zerfallen oder explodiert wäre. Die Anwendung hoher Partialdrucke an Fremdgasen, zum Beispiel an Kohlenoxyd, zum Beispiel von 200 bis 300 Atm., erlaubt es also, mit sehr hohen Konzentrationen an Acetylen im Lösungsmittel, wie Methylalkohol, zum Beispiel bis zu 20 %, zu arbeiten, ohne daß eine Explosionsgefahr befürchtet werden müßte.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylacrylat durch Kondensation von Acetylen, Kohlenoxyd und Methylalkohol in Gegenwart von Katalysatoren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man bei höherem Druck als 50 Atm. arbeitet und als Reaktionsmedium eine Flüssigkeit verwendet, in der das Acetylen löslich ist, daß man außerdem dafür sorgt, daß das Acetylen in der Gasphase einen geringen Partialdruck aufweist, und daß man aus dem erhaltenen Estergemisch das Methylacrylat isoliert.

Man kann die Reaktion zum Beispiel in überschüssigem Methylalkohol als Reaktionsmedium durchführen.

Als Katalysatoren kommen vor allem Gemische von Halogeniden des Nickels und des Kobalts in Betracht; jedoch kann man auch ein Kobalthalogenid oder metallisches Kobalt allein verwenden; letztere Katalysatoren weisen gegenüber andern Katalysatoren praktische Vorteile auf. Bei Verwendung eines Überschusses an Kohlenoxyd und Alkohol findet die Reaktion bei Temperaturen zwischen 100 und 200° C, vorzugsweise zwischen 130 bis 150° C, statt und geht bis zum vollständigen Verschwinden des Acetylen.

Arbeitet man mit geringen Acetylen-Konzentrationen im Alkohol, das heißt mit einem Überschuß an Alkohol, so erhält man hohe Ausbeuten an monomerem Methylacrylat. Arbeitet man dagegen mit höheren Konzentrationen und ohne Substanzen, welche die Poly-

merisation verhindern, so bilden sich größere Mengen an Polymeren der Acrylsäureester.

Beispiele:

1. In einem Autoklaven aus V₂-A-Stahl (Volumen 280 cm³) wird eine Lösung von 2,6 nl (Normalliter) Acetylen in 200 cm³ Methanol mit 2 g feinverteiltem Kobalt und 1 g NiCl₂ vermischt und in die Flüssigkeit 12 nl Kohlenoxyd unter einem Druck von 150 Atm. eingeführt. Man erhitzt bis auf 150° C. Die Reaktion ist ungefähr nach 2 Stunden beendet. Das unzersetzte Acetylen beträgt etwa 10 %.

Das Reaktionsprodukt besteht aus einer Lösung von verschiedenen Carbonsäuremethylestern in Methanol.

Die Verseifungszahl entspricht einer molekularen Ausbeute von 98 % Carbonsäure in bezug auf das angewandte Acetylen. Das unverbrauchte Methanol, 2 g monomeres Methylacrylat und 0,2 g Dimethylfumarat werden durch Destillation von 4 g anderer Carbonsäuremethylester getrennt und das Methylacrylat isoliert.

2. Eine Lösung von 4,8 nl Acetylen in 210 cm³ Methanol wird mit 11 nl Kohlenoxyd mit demselben Katalysator und Druck wie in Beispiel 1 bei einer Temperatur von 130 bis 140° C behandelt. Als Reaktionsprodukte werden erhalten:

monomeres Methylacrylat	4,8 g
Dimethylfumarat	1,5 g
andere Carbonsäureester	3,5 g.

Aus dem Gemisch wird das Methylacrylat isoliert.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Methylacrylat durch Kondensation von Acetylen, Kohlenoxyd und Methylalkohol in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man bei höheren Drucken als 50 Atm. arbeitet und als Reaktionsmedium eine Flüssigkeit verwendet, in der das Acetylen löslich ist, daß man außerdem dafür sorgt, daß das Acetylen in der Gasphase einen geringen Partialdruck aufweist, und daß man aus dem

erhaltenen Estergemisch das Methylacrylat isoliert.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in überschüssigem Methylalkohol als Reaktionsmedium durchführt.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Katalysatoren arbeitet, welche mindestens ein Metall der Eisengruppe bzw. eine Verbindung einer solchen enthalten.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator metallisches Kobalt oder eine Verbindung des Kobalts verwendet.

4. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator ein Kobalthalogenid verwendet.

5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator ein Halogenid des Nickels und ein Halogenid des Kobalts verwendet.

Lonza Elektrizitätswerke und
Chemische Fabriken Aktiengesellschaft
(Gampel)