



47

Gesuch eingereicht: 31. Januar 1952, 11¼ Uhr. — Patent eingetragen: 30. April 1955.

## HAUPTPATENT

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

Verfahren zur Herstellung von Essigsäure und Methylacetat aus Methanol und Kohlenoxyd.

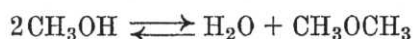
(Erfinder: G. Natta und P. Pino.)

Zur Herstellung von Essigsäure und Methylacetat durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenoxyd bei erhöhten Drucken und Temperaturen sind schon zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden. Alle diese Prozesse haben den Nachteil, daß sie keine sehr hohen Ausbeuten an Essigsäure liefern, dies infolge sekundärer Reaktionen, welche den Verlust eines Teils des angewandten Methanols herbeiführen.

Von diesen Sekundärreaktionen ist die schädlichste die Bildung von Dimethyläther infolge Wasserabspaltung aus Methanol. Diese Reaktion ist zwar aus thermodynamischen Gründen weniger begünstigt als die Essigsäurebildung, verläuft aber kinetisch leichter.

Bei den schon bekannten Verfahren sucht man die Bildung von Dimethyläther zu vermeiden, indem man Wasser zusetzt. Überdies wird der gebildete Dimethyläther für die Essigsäuresynthese wieder nutzbar gemacht, indem er durch das zugesetzte Wasser zu Methanol hydrolysiert wird. Diese Art des Vorgehens, nämlich in Gegenwart von Wasser zu arbeiten, hat den Nachteil, daß man die Essigsäure in verdünntem Zustand erhält.

Da das Gleichgewicht



bei den Reaktionstemperaturen (250—350°) stark in Richtung Dimethyläther verschoben

ist, so erweist es sich als technisch ungünstig, mit den dem Gleichgewicht entsprechenden Mengen Dimethyläther und Wasser zu arbeiten, weil, wenn man eine genügend hohe Methanolkonzentration haben will, um eine hohe Ausbeute und praktisch anwendbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen, man bei Drucken von 600—700 at arbeiten muß und eine beträchtliche Menge Gas zirkulieren lassen muß. Bei den Patenten, nach welchen man Dimethyläther neben Methanol verwendet, geschieht dies unter Zugabe von Wasser, um durch Hydrolyse während der Reaktion weitere Mengen Methanol zu erzeugen; daher dient hier der Dimethyläther nur als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von Methanol.

Wir haben nun gefunden, daß, wenn man bei der Essigsäuresynthese besonders aktive Katalysatoren anwendet, man die Umwandlung des Methanols in Dimethyläther verhindern kann, indem man dem Methanol verhältnismäßig kleine Mengen Dimethyläther zusetzt und dabei trotzdem in Abwesenheit von Wasser arbeitet. Wir haben beobachtet, daß es genügt, mindestens 1 Molekül Dimethyläther auf je 4 Moleküle Methanol, vorzugsweise aber höchstens 4 Moleküle Dimethyläther auf ein Molekül Methanol, zuzusetzen und infolgedessen unter Drucken zwischen 400 und 500 at zu arbeiten bei Temperaturen von 230—350° C, um in Gegenwart von

geeigneten Katalysatoren eine fast quantitative Umwandlung von Methanol in Essigsäure und Methylacetat zu erzielen. Der zugesetzte Dimethyläther wird vollständig wiedergewonnen, außer dem der in einigen Fällen infolge der hohen Aktivität der angewandten Katalysatoren sich in kleinem Prozentsatz in Methylacetat verwandelt.

Diese Ergebnisse sind überraschend; denn während beim Arbeiten in Gegenwart von Wasser gemäß früheren Patenten, Umwandlung des Dimethyläthers in Methanol erfolgt, und während beim Arbeiten in Abwesenheit von Dimethyläther umgekehrt Methanol in Dimethyläther und Wasser verwandelt wird, trifft bei der Verwendung von Methanol und Dimethyläther in Abwesenheit von Wasser und in Gegenwart von zur Synthese der Essigsäure geeigneten Katalysatoren keine Umwandlung des Methanols in Dimethyläther ein, trotzdem man unter Konzentrationsbedingungen arbeitet, welche aus thermodynamischen Gründen eine solche Umwandlung noch stark begünstigen sollten.

Um eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen und um die Induktionsperiode auszuschalten, wendet man zur Ermöglichung einer quantitativen Umwandlung des Methanols in Essigsäure in Anwesenheit von Dimethyläther gleichzeitig zwei verschiedene Katalysatoren an, von welchen der eine eine aktivierende Wirkung auf das Kohlenoxyd und der andere eine solche auf das Methanol ausübt. Es ist möglich, eine solche Mischung von Katalysatoren durch einen einzigen Katalysator zu ersetzen, sofern dieser aus mindestens zwei Komponenten besteht, wovon die eine das Methanol und die andere das Kohlenoxyd aktiviert.

Katalysatoren, welche das Kohlenoxyd aktivieren, sind z. B. die Metalle der Eisen-Gruppe, besonders das Nickel. Dieses führt man vorteilhaft in Form von Nickelcarbonyl ein.

Katalysatoren, welche das Methanol aktivieren, sind beispielsweise starke Säuren, insbesondere Halogenwasserstoffsäuren. Unter

diesen sind die aktivsten diejenigen, bei denen die Halogenionen am höchsten polarisierbar sind. Die Halogenwasserstoffsäuren lassen sich ersetzen durch Derivate derselben, wie die Alkylhalogenide.

Ein außerordentlich guter Katalysator besteht z. B. aus Methyljodid und Nickelcarbonyl oder metallischem Nickel. Eine Mischung von ebenso hoher Aktivität ergibt Nickelcarbonyl bzw. metallisches Nickel mit Methylbromid. Das Jodid und das Bromid des Nickels für sich allein sind weniger aktive Katalysatoren als eine Mischung aus Nickelcarbonyl mit den entsprechenden Alkylhalogeniden.

Die Reaktion wird begünstigt durch hohe CO-Drucke, und es ist daher angezeigt, bei Drucken von 400—600 at und bei Temperaturen von 240—320° zu arbeiten.

Wenn man noch Stoffe dem Katalysator hinzugibt, die Metalle der Gruppe 1b des periodischen Systems enthalten, wie z. B. Silber oder Silberhalogenid, so geht die Reaktion bei verhältnismäßig niedrigeren Temperaturen (etwa 240°) noch genügend rasch und mit quantitativen Ausbeuten bezogen auf Methanol vor.

Die Verwendung von Mischungen aus Dimethyläther und Methanol bedeutet auch in diesem Falle einen wirklichen Fortschritt.

Das Verfahren kann kontinuierlich durchgeführt werden. Wenn man als Katalysatoren Alkylhalogenide allein oder zusammen mit Nickelcarbonyl oder Nickelmetall verwendet, so zeigen die Katalysatoren und die reagierenden Substanzen keine saure Reaktion und stellen daher an einen großen Teil der Apparatur kleine Anforderungen hinsichtlich der Säurebeständigkeit im Vergleich zu den anderen Prozessen.

Die Mischung des Katalysators mit den reagierenden Substanzen kann nach dem Vorwärmen der letzteren geschehen.

Wenn man die geeigneten Anordnungen trifft, z. B. indem man die reagierenden Gase mit dem Katalysator in der Reaktionszone mischt, muß nur die Apparatur an dieser Stelle und das Ableitungsrohr für die Reaktionsprodukte aus säurefestem Material kon-

geeigneten Katalysatoren eine fast quantitative Umwandlung von Methanol in Essigsäure und Methylacetat zu erzielen. Der zugesetzte Dimethyläther wird vollständig wiedergewonnen, außer dem der in einigen Fällen infolge der hohen Aktivität der angewandten Katalysatoren sich in kleinem Prozentsatz in Methylacetat verwandelt.

Diese Ergebnisse sind überraschend; denn während beim Arbeiten in Gegenwart von Wasser gemäß früheren Patenten, Umwandlung des Dimethyläthers in Methanol erfolgt, und während beim Arbeiten in Abwesenheit von Dimethyläther umgekehrt Methanol in Dimethyläther und Wasser verwandelt wird, trifft bei der Verwendung von Methanol und Dimethyläther in Abwesenheit von Wasser und in Gegenwart von zur Synthese der Essigsäure geeigneten Katalysatoren keine Umwandlung des Methanols in Dimethyläther ein, trotzdem man unter Konzentrationsbedingungen arbeitet, welche aus thermodynamischen Gründen eine solche Umwandlung noch stark begünstigen sollten.

Um eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen und um die Induktionsperiode anzuschalten, wendet man zur Ermöglichung einer quantitativen Umwandlung des Methanols in Essigsäure in Anwesenheit von Dimethyläther gleichzeitig zwei verschiedene Katalysatoren an, von welchen der eine eine aktivierende Wirkung auf das Kohlenoxyd und der andere eine solche auf das Methanol ausübt. Es ist möglich, eine solche Mischung von Katalysatoren durch einen einzigen Katalysator zu ersetzen, sofern dieser aus mindestens zwei Komponenten besteht, wovon die eine das Methanol und die andere das Kohlenoxyd aktiviert.

Katalysatoren, welche das Kohlenoxyd aktivieren, sind z. B. die Metalle der Eisen-Gruppe, besonders das Nickel. Dieses führt man vorteilhaft in Form von Nickelcarbonyl ein.

Katalysatoren, welche das Methanol aktivieren, sind beispielsweise starke Säuren, insbesondere Halogenwasserstoffsäuren. Unter

diesen sind die aktivsten diejenigen, bei denen die Halogenionen am höchsten polarisierbar sind. Die Halogenwasserstoffsäuren lassen sich ersetzen durch Derivate derselben, wie die Alkylhalogenide.

Ein außerordentlich guter Katalysator besteht z. B. aus Methyljodid und Nickelcarbonyl oder metallischem Nickel. Eine Mischung von ebenso hoher Aktivität ergibt Nickelcarbonyl bzw. metallisches Nickel mit Methylbromid. Das Jodid und das Bromid des Nickels für sich allein sind weniger aktive Katalysatoren als eine Mischung aus Nickelcarbonyl mit den entsprechenden Alkylhalogeniden.

Die Reaktion wird begünstigt durch hohe CO-Drucke, und es ist daher angezeigt, bei Drucken von 400–600 at und bei Temperaturen von 240–320° zu arbeiten.

Wenn man noch Stoffe dem Katalysator hinzugibt, die Metalle der Gruppe 1b des periodischen Systems enthalten, wie z. B. Silber oder Silberhalogenid, so geht die Reaktion bei verhältnismäßig niedrigeren Temperaturen (etwa 240°) noch genügend rasch und mit quantitativen Ausbeuten bezogen auf Methanol vor.

Die Verwendung von Mischungen aus Dimethyläther und Methanol bedeutet auch in diesem Falle einen wirklichen Fortschritt.

Das Verfahren kann kontinuierlich durchgeführt werden. Wenn man als Katalysatoren Alkylhalogenide allein oder zusammen mit Nickelcarbonyl oder Nickelmetall verwendet, so zeigen die Katalysatoren und die reagierenden Substanzen keine saure Reaktion und stellen daher an einen großen Teil der Apparatur kleine Anforderungen hinsichtlich der Säurebeständigkeit im Vergleich zu den andern Prozessen.

Die Mischung des Katalysators mit den reagierenden Substanzen kann nach dem Vorwärmen der letzteren geschehen.

Wenn man die geeigneten Anordnungen trifft, z. B. indem man die reagierenden Gase mit dem Katalysator in der Reaktionszone mischt, muß nur die Apparatur an dieser Stelle und das Ableitungsrohr für die Reaktionsprodukte aus säurefestem Material kon-

struiert sein. Wird die Reaktionszone im Innern angeordnet, und besteht zwischen den Wänden, welche diese umschließen und dem Druckrohr, welches nötig ist, um den hohen Druck zu widerstehen, ein Abstand, so genügt es, Wandungen von geringer Dicke aus säurefestem Material anzuwenden, weil der Druck außerhalb und innerhalb der Reaktionskammer der gleiche ist. Da die Wandungen der Reaktionskammer keinen mechanischen Beanspruchungen standzuhalten haben, können sie auch aus nichtmetallischem Material konstruiert sein, wie Quarz, Glas usw.

Arbeitet man diskontinuierlich, so kann es auch genügen, wenn man die dem Druck ausgesetzten Wandungen der Reaktionsapparate aus Spezialstählen konstruiert, wie Krupp V<sub>2</sub>A und andern Legierungen, die hohem CO-Druck standzuhalten vermögen, und den Katalysator sowie das Methanol in ein inneres Gefäß einführt, das in säurefestem Material gehalten ist, und Maßnahmen trifft, daß die sauren Produkte nicht mit den Wandungen aus Stahl in Berührung kommen.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen berichten wir über Versuche, die wir in einem Autoklaven aus Krupp-V<sub>2</sub>A-Stahl ausführten, der dem CO bei hohen Temperaturen standzuhalten vermag. Man füllt den Katalysator und das Methanol, das man reagieren lassen will, in eine Glasflasche, die nicht vollständig geschlossen wird und mit einer Vorrichtung versehen ist, die wohl den Druckausgleich zwischen dem Innenraum der Flasche und dem Außenraum gestattet, nicht aber den Austritt der Flüssigkeit. In den Außenraum führt man überdies eine solche Menge Methanol ein, daß am Anfang das Volumen des Methanols und der freie Raum im gleichen Verhältnis stehen sowohl im Innenraum des Kolbens als im Außenraum. Wenn man so vorgeht, kann man es fast völlig vermeiden, daß während der Aufheizperiode infolge der Verdampfung des im Innenraum des Kolbens befindlichen Methanols in diesem eine stärkere Druckzunahme eintritt und ein Austreten des Methanols und des in ihm gelösten Katalysators aus dem Kolben stattfindet.

Bei den so durchgeführten Versuchen wurde beobachtet, daß das außerhalb des Gefäßes befindliche Methanol zum größten Teil unverändert geblieben, und daß die aus Stahl angefertigten Wandungen des Reaktionsapparates keine merkliche Korrosion aufwiesen.

Man stellt fest, daß während der Reaktion im allgemeinen ein Teil der Gase und der Dämpfe von außerhalb der Flasche in das Innere zurückgesaugt wird, und zwar infolge des Druckabfalles, den die Absorption des Kohlenoxyds bewirkt.

Um der Menge Methanol Rechnung zu tragen, die eventuell während des Reaktionsablaufes in das Innere der Flasche eingetreten ist, wird die in den folgenden Beispielen angegebene Ausbeute so berechnet, daß sie bezogen wird auf die Gesamtmenge des in den Innenraum der Flasche sowie in den Außenraum eingefüllten Methanols, abzüglich des unverändert wiedergefundenen Methanols, das sich hauptsächlich im Außenraum befindet.

Ein Vergleich zwischen den Beispielen 1 und 2 bzw. 3 und 4 bzw. 5 und 6, die sich je untereinander nur dadurch unterscheiden, daß bei den Versuchen 1, 3 und 5 Dimethyläther anwesend und bei den Versuchen 2, 4 und 6 anfänglich abwesend war, zeigt deutlich die Wichtigkeit der Anwendung einer Lösung von Dimethyläther in Methanol für die Erzielung hoher Ausbeuten bei der Umwandlung von Methanol in Essigsäure und Methylacetat.

#### Beispiele:

1. In einem Gefäß aus neutralem Glas mit einem Volumen von etwa 1000 cm<sup>3</sup>, das in eine Kapillare ausmündet, deren Konstruktion wohl den Eintritt des Gases, nicht aber den Austritt der Flüssigkeit gestattet, werden 100 g Methanol zusammen mit 15 g Methylbromid und 15 g Nickelcarbonyl eingefüllt.

Das Glasgefäß wird in einen Autoklaven aus unoxydablem Stahl eingesetzt, welcher 2000 cm<sup>3</sup> Fassungsvermögen hat und welcher außerhalb des Glasgefäßes weitere 100 g Methanol enthält. Nach Verschließen des Auto-

klaven werden 96 g Dimethyläther (48 g auf je 100 g Methanol) eingeführt.

Nach und nach preßt man eine Mischung von 9 Teilen CO und 1 Teil H<sub>2</sub> ein, bis man einen Druck von 250 at in kaltem Zustand erreicht hat.

Der Autoklav wird 2½ Stunden auf 295° erwärmt. Nach dem Erkalten findet man unter den isolierten Produkten 91 g Essigsäure, 87 g Methylacetat und 75 g unverändertes Methanol.

Im Innern des Glasgefäßes findet sich kein unverändertes Methanol vor, während im Außenraum von 100 g eingeführten Methanols 75 g unverändert zurückgehalten wurden.

Bezogen auf umgesetztes Methanol beträgt die Gesamtausbeute 96 %, wovon 37,3 % als Essigsäure und 57,8 % als Methylacetat.

2. Arbeitete man wie im Beispiel 1 beschrieben, aber ohne Zusatz von Dimethyläther, so fand man nach dem Erkalten 89 g Essigsäure, 27,5 g Methylacetat und 105,3 g unverändertes Methanol. Das Methanol außerhalb des Glasgefäßes war praktisch unverändert geblieben.

Bezogen auf die umgesetzte Menge Methanol betrug die Ausbeute 71 %; 47,6 % des umgesetzten Methanols waren in Essigsäure, 23,9 % in Methylacetat und der Rest in Dimethyläther verwandelt.

3. Indem man analog vorging, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurden in das Glasgefäß eingeführt 20 g Methylbromid und 20 g Nickelcarbonyl zusammen mit 100 g Methanol und 96 g Dimethyläther. Auf diese Weise wurden erhalten 118,4 g Essigsäure, 110,8 g Methylacetat und 69 g unverändertes Methanol.

Vom umgesetzten Methanol sind also 46,5 % in Essigsäure und 53,1 % in Methylacetat verwandelt worden. Außerdem wurden 12,8 g des eingeführten Dimethyläthers in Methylacetat verwandelt.

4. Arbeitete man wie im Beispiel 3, aber in Abwesenheit von Dimethyläther, so erhielt man nach dem Erkalten: 58,2 g Essigsäure, 57 g Methylacetat und 100 g unverändertes Methanol. Das außerhalb des Glasgefäßes

befindliche Methanol ist praktisch unverändert geblieben;

also sind vom umgesetzten Methanol 29,5 % in Essigsäure, 46,9 % in Methylacetat und der Rest größtenteils in Dimethyläther verwandelt worden.

5. Man arbeitete wie im Beispiel 1 in Anwesenheit von Dimethyläther, ersetzte aber das Methylbromid durch eine äquivalente Menge Methyljodid.

Der Autoklav wurde 2 Stunden auf 260° erhitzt. Unter den nach dem Erkalten isolierten Produkten befanden sich: 62 g Essigsäure, 104 g Methylacetat und 85,7 g unverändertes Methanol. Das Methanol im Innern des Glasgefäßes war zu 80 % umgesetzt, während das außerhalb befindliche Methanol, das mit dem Katalysator nicht in Berührung gekommen war, zum größten Teil unverändert geblieben ist.

Vom umgesetzten Methanol waren 27,8 % in Essigsäure und 72,2 % in Methylacetat übergegangen. Außerdem hatten sich 2,7 g des vorhandenen Methyläthers in Methylacetat verwandelt.

6. Arbeitete man wie im Beispiel 5, aber in Abwesenheit von Dimethyläther oder unter Zusatz von 40 g Wasser zum Methanol im Glasgefäß, so wurden erhalten: 114 g Essigsäure, 40,4 g Methylacetat sowie 100 g unverändertes Methanol. Das Methanol außerhalb des Glasgefäßes war praktisch unverändert geblieben.

57,9 % des umgesetzten Methanols sind in Essigsäure und 33,3 % in Methylacetat verwandelt worden, der Rest größtenteils in Dimethyläther.

7. Man arbeitete, wie im Beispiel 5 beschrieben, in Anwesenheit von Dimethyläther und setzte der Flüssigkeit im Glasgefäß außerdem 2 g metallisches Silber und 2 g Silberjodid zu. Der Autoklav wurde dann während 2—3 Stunden auf 240° erhitzt. Nach dem Erkalten fand man unter den isolierten Produkten 230 g Essigsäure, 89 g Methylacetat und 19 g unverändertes Methanol.

Vom umgesetzten Methanol sind 63,9 % in Essigsäure und 33,9 % in Methylacetat ver-

wandelt worden. Außerdem haben sich 9,7 g des vorhandenen Dimethyläthers in Methylacetat umgewandelt.

8. Man arbeitete wie im Beispiel 1, ersetzte aber das Nickelcarbonyl durch 5 g Nickeldrabnetz. Der Autoklav wurde 4 Stunden auf 295° erhitzt. Nach dem Erkalten fand man 131 g Essigsäure und 69,4 g Methylacetat sowie 100 g Methanol. Das Methanol im Außenraum war praktisch unverändert geblieben.

Vom verschwundenen Methanol wurden 66,5 % in Essigsäure und 33,5 % in Methylacetat verwandelt. Außerdem wurden 18 g des eingeführten Dimethyläthers in Methylacetat umgewandelt.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Essigsäure und Methylacetat aus Methanol und Kohlenoxyd in Gegenwart von Katalysatoren bei erhöhten Drucken und Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch aus Methanol und Kohlenoxyd Dimethyläther zusetzt und in Abwesenheit von Wasser arbeitet.

#### UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen anwendet, die eine solche Menge Dimethyläther enthalten, die größer ist als 1 Molekül Methyläther auf 4 Moleküle Methanol und die kleiner ist als 4 Moleküle Methyläther auf 1 Molekül Methanol.

2. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von 230—350° C und bei Drucken von 400—600 Atm. arbeitet.

3. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren eine Komponente enthalten, die das Kohlenoxyd und eine andere, die das Methanol aktiviert.

4. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Alkylhalogenide enthalten.

5. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren zusätzlich einen Stoff enthalten, welcher ein Metall der Gruppe 1b des periodischen Systems enthält.

6. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Nickel enthalten.

7. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Nickelcarbonyl enthalten.

8. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylhalogenid ein Alkylbromid verwendet.

9. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylhalogenid ein Alkyljodid verwendet.

10. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylhalogenid ein Methylhalogenid verwendet.

Lonza

Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel).