

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 31. Dezember 1958

Klasse 36o

Prof. Dr. Giulio Natta, Mailand, und Prof. Dr. Piero Pino, Pisa (Italien),
sind als Erfinder genannt worden

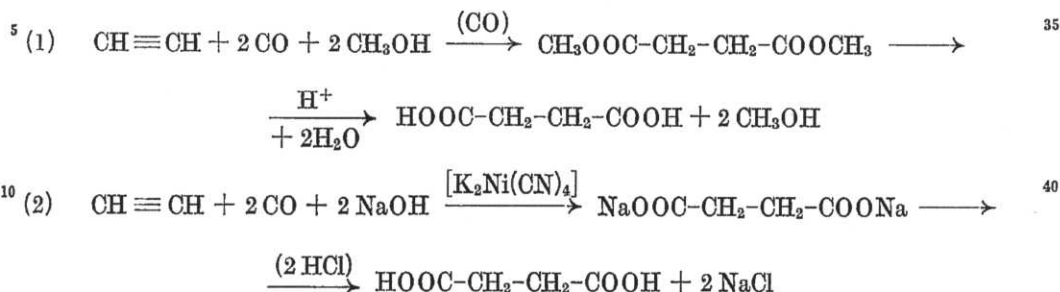
HAUPTPATENT

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Campel)
Basel

Gesuch eingereicht: 29. März 1955, 10 Uhr — Patent eingetragen: 15. November 1958

Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure

Bis heute bekannte Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure aus Azetylen, Kohlenmonoxyd und Wasser umfassen mindestens zwei Reaktionsstufen nach folgendem Schema:



15 Die Ausbeuten, bezogen auf Azetylen, sind im allgemeinen sehr niedrig (35% im ersten Falle) infolge Bildung zahlreicher Nebenprodukte. Im ersten Fall sind die Ausbeuten besonders niedrig in bezug auf Methanol (35 bis 40%) und im zweiten Fall in bezug auf Kohlenmonoxyd, das zu einem guten Teil in CO₂ übergeht.

Versuche haben nun gezeigt, daß man 45 Bernsteinsäure in einer einzigen Reaktionsstufe mit höheren Ausbeuten als 60% in bezug auf Azetylen erhalten kann, wenn man Azetylen mit Kohlenmonoxyd und Wasser in saurem Milieu in Gegenwart eines geeigneten 50 Katalysators, wie z. B. [(Co(CO)₄]₂ reagieren läßt. Die Reaktion verläuft dann etwa nach folgender Gleichung:



Die Ausbeuten fallen besonders hoch aus, wenn man in Gegenwart eines Überschusses, nämlich der 2- bis 12fachen Gewichtsmenge des angesetzten Wassers, eines organischen 30 mit Wasser mischbaren Lösungsmittels arbeitet, in welchem Azetylen löslich ist. Besonderes Interesse verdient überdies die Tat-

sache, daß die Reaktion, welche innerhalb eines großen Temperaturintervalles, beispielsweise zwischen 80 und 200° C, stattfindet, mit gutem Erfolg bei Temperaturen unterhalb 120° C, z. B. zwischen 100 und 120° C, ausgeführt werden kann. Bei solchen Temperaturen geht die Verwandlung des CO in CO₂ 60

äußerst langsam vor sich, nur 2—3% des eingeführten CO gehen in CO₂ über, und außerdem wird die korrodierende Wirkung der erhaltenen Säuren auf die Metalle der Reaktionsapparatur beträchtlich herabgesetzt.

Wenn zur Synthese von Bernsteinsäure in einem Autoklaven in eine wäßrige Suspension von Kobaltcarbonyl oder einer Lösung einer Kobaltverbindung, die unter den Reaktionsbedingungen in [Co(CO)₄]₂ oder H → Co(CO)₄ verwandelt wird, allmählich Azetylen und CO eingeleitet wird, bis ein höherer Partialdruck von CO (beispielsweise über 30 Atm.) und ein Azetylendruck unterhalb der Explosionsgrenzen erreicht ist, verläuft die Reaktion mit brauchbarer Geschwindigkeit nur bei Temperaturen oberhalb 140° C, bei welchen sich gleichzeitig geringe Mengen anderer Produkte (Carbonylverbindungen) bilden und ein Teil des CO in CO₂ verwandelt wird. Außerdem zersetzt sich das Kobaltcarbonyl oder Hydrocarbonyl rasch, wobei seine katalytische Wirkung verlorenght.

Wenn man aber statt in wäßrigem Medium in Gegenwart eines leichten Überschusses von Wasser, bezogen auf dessen theoretische Menge (beispielsweise 2,5 Mol H₂O per Mol Azetylen), in einem starken Überschuß eines organischen Lösungsmittels, welches sowohl Azetylen als auch Wasser löst, das aber in Gegenwart von Wasser weder mit Azetylen noch mit CO reagiert, wie z. B. Dioxan, Azeton, Methyläthylketon usw., arbeitet, findet die Reaktion schon bei 100° C statt und verläuft mit genügender Geschwindigkeit bei 110 bis 120° C. Bei dieser Arbeitsweise in neutral bis saurem Medium erhält man Reaktionsprodukte, die mindestens 60%, vorzugsweise über 70%, freie Bernsteinsäure enthalten, und es ergeben sich zahlreiche Vorteile gegenüber früheren Verfahren.

Die Verwendung eines Lösungsmittels, in welchem Azetylen besonders löslich ist, gestattet bei Verwendung eines hohen Gewichtsverhältnisses zwischen Lösungsmittel und Wasser das Arbeiten in Gegenwart von hohen Azetylenkonzentrationen in flüssiger Phase, wobei relativ niedrige Partialdrucke des

Azetylens auftreten. Außerdem ermöglicht die Tatsache, daß der Katalysator [Co(CO)₄]₂ in organischen Lösungsmitteln löslich ist, das Arbeiten in flüssiger homogener Phase unter Bedingungen, in denen der Katalysator seine Aktivität lange beibehält.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Azetylen mit Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart eines kobalthaltigen Katalysators und eines Lösungsmittels, das sowohl Azetylen als auch Wasser löst, bei Temperaturen von 80—200° C und Drucken über 30 Atm. zu Produkten, die mindestens 60% freie Bernsteinsäure enthalten, in neutralem bis saurem Medium kondensiert, und daß man aus den erhaltenen Produkten die Bernsteinsäure isoliert.

Auf die niedrigen Temperaturen und die Verdünnung des Wassers ist es wahrscheinlich zurückzuführen, daß sich nur ganz wenig CO in CO₂ verwandelt, währenddem nach den früheren Verfahren ein größerer Teil des CO zu CO₂ umgesetzt wird. Außerdem erhält man gemäß der Erfindung direkt die freie Bernsteinsäure, währenddem nach den bekannten Verfahren deren Ester erhalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, vorzugsweise bei Drucken von 150 bis 250 Atm.

Um das Verfahren kontinuierlich zu gestalten, kann man beispielsweise die katalysatorhaltige Lösung im Kreislauf führen. Während des Kreislaufes kann man aus der Lösung oder eines Teils derselben die Bernsteinsäure beispielsweise durch starkes Kühlen abtrennen, das Azetylen im gekühlten Lösungsmittel eventuell bei einem Druck, der niedriger als der Reaktionsdruck ist, auflösen und endlich die Azetylenlösung in der Reaktionsapparatur wieder komprimieren.

Da Azetylen in Form einer Lösung in Reaktion tritt, ist es nicht notwendig, dieses in hoher Konzentration zu verwenden, sondern man kann zur Herstellung seiner Lösung solches Azetylen verwenden, das beispielsweise in den Oxydationsgasen von Methan enthalten ist.

Zur Abtrennung der gebildeten Bernsteinsäure kann man auch aus einem Teil der Kreislaufflüssigkeit die flüchtigen Lösungsmittel abdestillieren und die so erhaltene wäßrige Lösung zur Kristallisation bringen. Man erhält auf diese Weise schon relativ reine Bernsteinsäure für die darauffolgenden Verwendungen.

Beispiele

1. In einem Autoklaven mit 1710 cm³ Inhalt werden 216 g Azeton, 72 g Wasser und 10 g Dikobalt-oktacobonyl eingetragen. Hierauf werden 14 Nl Azetylen und allmählich Kohlenmonoxyd bis zur Erreichung eines Druckes von 200 Atm. eingeleitet. Man erwärmt den Autoklaven auf 110° C für 3 Stunden, worauf man abkühlt und die Gase abläßt. Die Analyse der Gase zeigt, daß 6,2% CO sich in CO₂ verwandelt hat.

Darauf entfernt man die flüssigen Produkte, die wenig Bernsteinsäure in Suspension enthalten. Nach dem Filtrieren wird das Azeton und ein Teil des flüssigen Rückstandes destilliert. Mit dem Wasser destilliert eine kleine Menge einer öligen Verbindung, die als Cyclopentanon identifiziert wurde und 3,8 g einer Mischung aus Akryl- und Propionsäure. Der Rückstand besteht beinahe ausschließlich aus Bernsteinsäure und man erhält durch Umlösen und Kristallisieren 60 g dieser Säure. Die Totalausbeute an Bernsteinsäure, berechnet auf Azetylen, übersteigt 80%.

Zum Vergleich sei die Herstellung und Ausbeute der Bernsteinsäure nach einem Verfahren ohne Lösungsmittel angegeben. In einem Autoklaven mit 300 cm³ Inhalt werden 100 g Wasser, das 10 g Dikobalt-oktacobonyl in wäßriger Suspension enthält, eingeführt. Hierauf werden 2,5 Nl Azetylen und sukzessive Kohlenmonoxyd bis zur Erreichung eines Totaldruckes von 200 Atm. eingeleitet. Man erwärmt den Autoklaven auf 40° C und erhöht die Temperatur allmählich auf 140° C. Nach etwa 6 Stunden kühlt man den Autoklaven, entlädt ihn und analysiert die Gase. Ungefähr 4,6% des CO haben sich in CO₂ verwandelt, während 10% des CO mit Azetylen reagiert haben.

Man entlädt allmählich die flüssigen Produkte, welche destilliert werden. Der Rückstand der Destillation wird mit Wasser aufgenommen und aus diesem nach der Entfernung des Kobaltes durch Kristallisation 2 g Bernsteinsäure gewonnen. Die Ausbeute beträgt 16,5%, berechnet auf Azetylen.

2. In einem Autoklaven mit 310 cm³ Inhalt werden 36 g Wasser, 90 g Dioxan und 4 g Dikobalt-oktacobonyl eingeführt. Hierauf werden 9,5 Nl Azetylen und dann so lange Kohlenmonoxyd eingeleitet, bis ein Druck von 200 Atm. erreicht ist. Man heizt den Autoklaven während 5 Stunden auf 110° C, worauf man abkühlt und die gasförmigen Produkte abläßt. Die flüssigen Produkte werden destilliert. Das Destillat enthält 1,59 g Carbonylverbindungen, ausgedrückt als Cyclopentanon, und 4 g einer Mischung aus Akryl- und Propionsäure mit über 60% Akrylsäure.

Der Destillationsrückstand besteht fast ausschließlich aus Bernsteinsäure. Durch Umlösen und Kristallisieren werden daraus 32,5 g erhalten. Ausbeute an Bernsteinsäure, berechnet auf Azetylen: 65%.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Azetylen mit Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart eines kobalthaltigen Katalysators und eines Lösungsmittels, das sowohl Azetylen als auch Wasser löst, bei Temperaturen von 80—200° C und Drucken über 30 Atm. zu Produkten, die mindestens 60% freie Bernsteinsäure enthalten, in neutralem bis saurem Medium kondensiert, und daß man aus den erhaltenen Produkten die Bernsteinsäure isoliert.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lösungsmittel für Azetylen und Wasser verwendet wird, das unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weder mit Azetylen noch mit Kohlenmonoxyd in Gegenwart von Wasser reagiert.

2. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß in Gegenwart eines Überschusses an Lösungsmittel, bezogen auf Wasser, gearbeitet wird.

3. Verfahren nach dem Unteranspruch 2, 5 dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen Lösungsmittel und Wasser größer als 2, vorzugsweise zwischen 3 und 15 liegt.

4. Verfahren nach Patentanspruch, 10 durch gekennzeichnet, daß als Katalysator eine Kobaltcarbonylverbindung verwendet wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch und 15 Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die Reaktionsapparatur eine Kobaltverbindung eingetragen wird, die sich unter den Reaktionsbedingungen in eine Kobaltcarbonylverbindung umwandelt.

6. Verfahren nach Patentanspruch und 20 Unteransprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Kobalt-okta-carbonyl verwendet wird.

7. Verfahren nach Patentanspruch und 25 Unteransprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel ein gesättigtes Keton, in welchem Wasser mindestens teil-

weise in der Wärme löslich ist, verwendet wird.

8. Verfahren nach Unteranspruch 7, da- 30 durch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Azeton verwendet wird.

9. Verfahren nach Unteranspruch 7, da- durch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Methyläthylketon verwendet wird.

10. Verfahren nach Patentanspruch und 35 Unteransprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel ein Ätheroxyd verwendet wird.

11. Verfahren nach Patentanspruch und 40 Unteransprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Dioxan verwendet wird.

12. Verfahren nach Patentanspruch, da- 45 durch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen zwischen 100 und 120° C gearbeitet wird.

13. Verfahren nach Patentanspruch, da- durch gekennzeichnet, daß man bei Drucken von 150—250 Atm. arbeitet.

14. Verfahren nach Patentanspruch, da- 50 durch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlicher Weise durchgeführt wird.

Lonza Elektrizitätswerke und
Chemische Fabriken Aktiengesellschaft
(Gampel)