



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 943

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	146 943	(44)	11.03.81 3 (51) C 07 C 47/06
(21)	AP C 07 C / 216 554	(22)	30.10.79
(31)	78/31 634	(32)	31.10.78 (33) FR

(71) siehe (73)

(72) Gauthier-Lafaye, Jean; Perron, Robert, FR

(73) Rhone-Poulenc Industries, Paris, FR

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd mittels Carbonylierung von Methanol in Gegenwart von Wasserstoff sowie in Gegenwart von Kobalt, eines ionischen Jodids und eines halogenhaltigen Promotors. Das Verfahren wird bei einer Temperatur von mindestens 165 °C und bei Gesamtdrücken von 50 bis 600 bar ausgeführt. Beispielsweise wird Methanol mit einem 1 : 1 CO/H₂-Gemisch in Gegenwart von COJ₂, KJ und CH₃J umgesetzt. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Acetaldehyd aus Methanol mit verbesserter Produktivität.

Titel der Erfindung:

Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd

Anwendungsgebiet der Erfindung:

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd mittels Carbonylierung von Methanol in Gegenwart von Wasserstoff.

10 Acetaldehyd ist eine Zwischenverbindung von großer Bedeutung in der chemischen Industrie. Er wird vor allem für die Herstellung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid benötigt ("Encyclopedia of Chemical Technology" KIRK - OTHMER, 3. Auflage, Bd. 1, Seiten 97 ff).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

15 Es gibt verschiedene technische Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd. Das heute am häufigsten angewandte Verfahren ist die unmittelbare Oxidation von Äthylen. Da dieser Kohlenwasserstoff jedoch aus Erdöl

gewonnen wird, kann es wirtschaftlicher werden, Ausgangsstoffe zu wählen, die aus Synthesegas erhalten werden, beispielsweise Methanol.

5 Die Verwendung von Methanol als Ausgangsmaterial für die Synthese von Produkten, die traditioneller Weise technisch aus Äthylen erzeugt werden, war und ist Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Diese Forschungsarbeiten sind im wesentlichen auf die Anwendung der Arbeitsweisen der Carbonylierung ausgerichtet, d.h.
10 der Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Methanol, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff.

Zahlreiche vergangene Arbeiten waren auf die Homologisierung des Methanols gerichtet, d.h. auf die Herstellung von Äthanol mittels Carbonylieren von Methanol.
15

Bekanntlich reagiert Methanol mit einem 1 : 1-Gemisch aus Kohlenoxid und Wasserstoff bei 185°C und unter 360 Atmosphären bzw. 353,7 bar in Gegenwart von Dikobaltoctacarbonyl. Unter diesen Bedingungen erhält
20 man ein Gemisch aus verschiedenen Produkten, das Äthanol jedoch mit relativ geringer Selektivität enthält (WENDER et al "Science" Bd 113, S. 206, 1951).

Andere Autoren haben gezeigt, daß wenn die Umsetzung zur Herstellung homologer Produkte bei 200°C unter 196,2 - 343,35 bar (200 - 350 Atmosphären) in Gegenwart von Kobaltdiacetat ausgeführt wird, die Ausbeute an Äthanol verbessert werden kann, wenn gleichzeitig in Gegenwart eines jodhaltigen Promotors (J₂
25

oder CH_3J) und eines CO-reichen Gasgemisches gearbeitet wird (BERTY et al. "Chem. Tech." Bd. 5, S. 260 bis 266, 1956).

5 Weitere Verbesserungen bei der Herstellung von Äthanol wurden erreicht durch Kombinieren des oben genannten Katalysatorsystems mit einer in Methanol löslichen Phosphorverbindung (FR-PS 1 341 840), mit Ruthenium- oder Osmiumhalogeniden (US-PS 3 285 948) oder mit einem tertiären Phosphin und einem Kohlenwasserstoff als
10 Lösungsmittel (FR-PS 2 314 166).

Diese Verfahren lassen sich aber nicht in industriellem Maßstab anwenden: Es wird keine hohe Selektivität für Äthanol erreicht und infolge dessen werden umfangreiche Anlagen benötigt, um die verschiedenen Komponenten des erhaltenen Gemisches voneinander zu trennen;
15 hierdurch wird ein solches Verfahren in nicht vertretbarer Weise wirtschaftlich belastet.

Ausgehend von diesen Kenntnissen haben andere Autoren sich mit der Herstellung von Acetaldehyd befaßt.
20 So ist bekannt, daß die Anwesenheit einer geringen Menge Kobalt, weniger als 2 mMol je Mol Methanol im Katalysatorsystem (Kobalt-Halogen) die Umwandlung von Methanol in Acetaldehyd begünstigt (US-PS 3 356 734).

Bei Durchführung der Carbonylierung von Methanol gemäß der Arbeitsweise der soeben genannten US-PS, bei
25 185°C unter einem Druck von 294,3 - 392,4 bar (300 bis 400 Atmosphären) bei einem Molverhältnis CO/H_2 von 1,4 während 2 h erhielt man in der Tat 130 g Acetaldehyd

je Liter Reaktionsmedium und je Stunde, bei einer Produktivität oder Leistung in der Größenordnung von 70 g Acetaldehyd je Stunde und je Gramm Kobalt, das an der Reaktion beteiligt ist, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das entstandene Dimethoxyäthan eine potentielle Quelle für Acetaldehyd ist.

Jüngere Arbeiten (JA-OSen 77/136111 und 77/133914) haben gezeigt, daß die mit Hilfe dieses Katalysatorsystems erreichten Ergebnisse merklich verbessert werden können, wenn das System (Kobalt, Jod) mit einer beträchtlichen Menge einer Phosphorverbindung oder einer Arsen-, Antimon- oder Wismuthverbindung kombiniert wird. Dennoch bleibt die Leistung des Verfahrens hinsichtlich Acetaldehyd, bezogen auf das beteiligte Kobalt, zu gering, als daß diese Verfahren technisch von Bedeutung werden konnten. Außerdem wird gemäß den bekannten Verfahren ein nicht vernachlässigbarer Teil des Methanols in Butanol, Butanal und Butenal umgewandelt, d.h. in Produkte, deren Nutzbarmachung oder Verwertung zu ungewiss ist und die die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigen, weil zusätzliche Trennstufen benötigt werden.

Ziel der Erfindung:

Es wurde nun ein Verfahren zur selektiven Carbonylierung von Methanol zu Acetaldehyd aufgefunden, ein Verfahren, das es ermöglicht, die vorgenannten Nachteile zu vermeiden.

Ziel der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Carbonylierung von Methanol in Gegenwart von Wasserstoff und Kobalt, welches ermöglicht, vor allem die stündliche Leistung an Acetaldehyd beträchtlich zu erhöhen, bezogen auf die an der Reaktion teilnehmenden Menge Kobalt und zwar praktisch ohne irgend einen Leistungsverlust hinsichtlich des Reaktionsvolumens.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die Untersuchungen, die zur vorliegenden Erfindung geführt haben, haben in überraschender Weise gezeigt, daß man Acetaldehyd, gegebenenfalls in der Form des entsprechenden Dimethylacetals erhalten kann, indem man auf Methanol ein Gemisch aus Kohlenoxid und Wasserstoff, das mindestens 25 Mol-% Wasserstoff enthält, bei einer Temperatur in der Größenordnung von mindestens 165°C in Gegenwart einer wirksamen Menge Kobalt, mindestens eines ionischen Jodids und mindestens eines halogenhaltigen Promotors einwirken läßt, wobei das Verhältnis von Anzahl der Mole Jodionen aus dem ionischen Jodid zur Anzahl Grammatome eingesetztes Kobalt mindestens 5 beträgt und die Anzahl Grammatome Halogen aus dem eingesetzten halogenhaltigen Promotor 0,1 bis 10 % der Anzahl Mole Jodionen J^- ausmacht. Bei dem halogenhaltigen Promotor handelt es sich insbesondere um eine Substanz in der das Halogen covalent gebunden ist (Halogenid).

Erfindungsgemäß wurde überraschend gefunden, daß bemerkenswerte Ergebnisse, ausgedrückt als Leistung oder Produktivität hinsichtlich Acetaldehyd erzielt werden können, durch die gleichzeitige Verwendung von

zwei Arten der oben genannten Promotoren, wobei das ionische Jodid in solcher Menge eingesetzt wird, daß das Verhältnis $J^-/Co \geq 5$ ist und dies bei einem sehr geringen Anteil an covalentem Halogenid.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren muß mindestens ein ionisches Jodid eingesetzt werden. Ionische Jodide im Sinne der Beschreibung sind mineralische bzw. anorganische oder organische Jodide, die einzeln oder im Gemisch miteinander zur Verwendung kommen können,
- 10 deren Kationen ausgewählt werden unter denen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, weiterhin Ammoniumkation, quaternäre Ammoniumkationen, Phosphoniumkationen und quaternäre Phosphoniumkationen sein können. Die genaue Beschaffenheit des Ammonium- oder Phosphoniumkations ist nicht von grundlegender
- 15 Bedeutung im Rahmen der vorliegenden Erfindung.

- Die Auswahl dieser Verbindungen richtet sich nach praktischen Gesichtspunkten wie Löslichkeit, Verfügbarkeit und bequeme Handhabung. In dieser Hinsicht eignen sich besonders gut quaternäre Ammoniumjodide, die
- 20 sich von niederen Trialkylaminen wie Trimethylamin, Triäthylamin oder Tributylamin ableiten oder die entweder Alkylarylaminen entsprechen wie Dimethylanilin oder tert. cyclischen Aminen wie N-Alkyl-Pyrrolidinen
 - 25 oder Piperidinen, N-Alkylhexamethylpiperidinen, Pyrrol, Pyridin, Alkylpyridinen, quaternisiert durch Behandlung mit Estern aus Jodwasserstoffsäure und aliphatischen Alkoholen. Die bis-quaternären Ammoniumjodide, abgeleitet beispielsweise von Tetraalkylendiaminen
 - 30 können ebenfalls im Rahmen der Erfindung verwendet werden.

Erfindungsgemäß werden auch Phosphoniumjodide verwendet, die sich beispielsweise von leicht zugänglichen Triarylphosphinen wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Trixylylphosphin ableiten oder von
5 leicht zugänglichen Trialkylphosphinen wie Trimethylphosphinen, Tributylphosphin oder Tricyclohexylphosphin und die mit Alkyljodiden oder Aralkyljodiden quaternisiert worden sind. Die bis-quaternären Phosphoniumjodide, abgeleitet beispielsweise von den bis- α , ω
10 (Diphenylphosphino)-alkanen können ebenfalls im Rahmen der Erfindung Verwendung finden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Alkalijodide oder Erdalkalijodide verwendet, wie LiJ, NaJ, KJ, CsJ und CaJ_2 . Vorzugsweise verwendet man ein oder mehrere Alkalijodide und insbesondere
15 Natriumjodid oder Kaliumjodid.

Erfindungsgemäß soll das Verhältnis J^- / Co , wobei J^- aus dem ionischen Jodid stammt, mindestens 5 betragen. Zwar kann dieses Verhältnis innerhalb weiter
20 Grenzen schwanken, es erscheint jedoch nicht zweckmäßig, einen Wert in der Größenordnung 200 zu übersteigen. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis J^- / Co 10 oder mehr und insbesondere 20 oder darüber.

Erfindungsgemäß muß auch mindestens ein halogenhaltiger Promotor eingesetzt werden. Halogenhaltige Promotoren im Sinne der Beschreibung sind Chlor-, Brom- und vorzugsweise Jodkohlenwasserstoffe, d.h. Verbindungen, die durch Ersatz mindestens eines Wasserstoff-

atoms in einem nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden organischen Molekül durch Halogen entstanden sind, sowie andererseits jede Verbindung, die unter den Reaktionsbedingungen zum Auftreten eines

5 Methylhalogenids im Reaktionsmedium führen kann, insbesondere Cl_2 , Br_2 , HCl , HBr , HJ , CoBr_2 und CoJ_2 .

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß niedrigere Alkylchloride, Alkylbromide und Alkyljodide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül verwendet, wie Methyl-

10 bromid und Methyljodid oder Äthylbromid und Äthyljodid.

Vorzugsweise wird Methyljodid oder eine seiner möglichen Quellen ausgewählt unter der Gruppe Jod, Jodwasserstoffsäure und Kobaltjodid verwendet.

Die erfindungsgemäß durch den halogenhaltigen Pro-

15 motor hervorgerufene Wirkung ist auch bei geringem Gehalt in der Größenordnung von 0,1 g-Atom Halogen (nachfolgend X bezeichnet) auf 100 (Mol) Grammionen Jodid spürbar, d.h. für ein Verhältnis X/J^- in der Größenordnung von 0,1 %.

20 Der Wert von 10 % soll zweckmäßigerweise für dieses Verhältnis nicht überschritten werden, vor allem aus technologischen Gründen und insbesondere um die Korrosion der Vorrichtung einzuschränken.

Vorzugsweise wird mit einem Verhältnis X/J^- von 1

25 bis 8 % gearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart von Kobalt durchgeführt. Irgendeine Kobaltquelle, die mit dem Kohlenoxid im Reaktionsmedium unter Bildung einer Kobalt-Carbonylkomplexes eines Hydrogen-Kobalt-Carbonylkomplexes oder eines Kobalt-Carbonylatkomplexes, kann im Rahmen der Erfindung verwendet werden. reagiert,

Typische Kobaltquellen sind beispielsweise fein zerteiltes metallisches Kobalt, anorganische Salze wie Kobaltcarbonat, organische Salze insbesondere Salze einer Fettsäure. Es können auch die Kobaltcarbonyle, Hydrocarbonyle oder ihre Komplexe verwendet werden. Unter den Kobaltverbindungen, die sich für das erfindungsgemäße Verfahren eignen, seien im einzelnen Kobaltacetat und Kobaltformiat, Kobalthalogenide, insbesondere Kobaltjodid, und Dikobaltoctacarbonyl genannt.

Man arbeitet mit einer wirksamen Menge Kobalt. Allgemein ist diese Menge so bemessen, daß das Verhältnis von Anzahl Milligramm-Atome Kobalt zur Anzahl Mole Methanol ($\text{Co/CH}_3\text{OH}$) 0,01 bis 1 und vorzugsweise 0,05 bis 0,4 beträgt.

Das erfindungsgemäße Carbonylierungsverfahren wird vorzugsweise in flüssiger Phase ausgeführt. Da man meistens mit Methanol im Überschuß arbeitet, braucht allgemein kein zusätzliches Lösungsmittel verwendet werden, aber im Prinzip können solche Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Ester, Äther sowie

die Reaktionsprodukte natürlich zur Verwendung kommen.

5 Es ist nicht notwendig, daß das Methanol zuvor gereinigt oder entwässert (getrocknet) wird. Man kann technisches Methanol einsetzen. Das zu Beginn verwendete Methanol kann bis zu 50 % Wasser und/oder Methylacetat enthalten.

10 Gleichermaßen können im Rahmen der Erfindung die halogenhaltigen Promotoren, ionischen Jodide und Kobaltverbindungen Handelsprodukte sein.

15 Erfindungsgemäß läßt man auf Methanol ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff einwirken. Es ist wesentlich, daß dieses Gemisch mindestens 25 Mol-% Wasserstoff enthält. Allgemein kann man Gemische mit bis zu 95 % Wasserstoff verwenden. Vorzugsweise werden Gemische mit 40 bis 80 % Wasserstoff eingesetzt. Das Gasgemisch kann Begleitstoffe wie beispielsweise Kohlendioxid, Sauerstoff, Methan und Stickstoff enthalten.

20 Bei der Reaktion muß ein Gesamtdruck von allgemein 50 bis 600 bar eingehalten werden. Vorzugsweise beträgt der Gesamtdruck 75 bis 350 bar und insbesondere 100 bis 320 bar.

25 Die Reaktionstemperatur beträgt mindestens etwa 165°C und kann beim Arbeiten ohne Lösungsmittel 240°C erreichen. Wird mit Lösungsmittel gearbeitet, was im Rahmen der vorliegenden Erfindung fakultativ ist, so kann die Temperatur bis auf 300°C ansteigen.

Vorzugsweise liegt die Reaktionstemperatur im Bereich von 180 bis 230°C.

Die folgenden Beispiele erläutern die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

5 Ausführungsbeispiele:

In den folgenden Beispielen werden folgende Abkürzungen und Kurzbezeichnungen verwendet:

	AcH	=	Acetaldehyd
	AcOMe	=	Methylacetat
10	AcOH	=	Essigsäure
	EtOH	=	Äthanol
	C ₄	=	alle Verbindungen mit 4 C-Atomen im Molekül, d.h. Butenal und/oder Butanal und/oder Butanol.
15	MeOMe	=	Dimethyläther (in die Reaktion rückführbares Produkt).

RR bedeutet für ein gegebenes Produkt das Verhältnis von Anzahl Mole in Betracht gezogenes Produkt, die während der Reaktion entstanden sind, zu Anzahl Mole
20 Methanol, das an der Reaktion beteiligt ist mit Ausnahme von RR (C₄) und RR (MeOMe), die das Zweifache des soeben definierten Verhältnisses sind.

$\sum$ RR ist die Summe aller RR für die Gesamtheit der Produkte, mit Ausnahme des Dimethyläthers.

Für alle nachfolgenden Beispiele gilt $\frac{RR(EtOH)}{\sum RR} < 1 \%$.

Vergleichsversuche (a bis e)

5 Eine erste Reihe von Vergleichsversuchen a, b und c wurde analog der nachfolgend für Versuch b beschriebenen Arbeitsweise ausgeführt.

In einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl Z 8 - CNDT 17-12 (Frz. Norm AFNOR), Inhalt 125 ml, wurden aufgegeben:

10 50 ml (1229 mMol) Methanol
0,042 g (0,29 mMol) Methyljodid
0,010 g (0,058 mg-At) Dikobaltoctacarbonyl.

15 Der Autoklav wurde verschlossen; dann wurde ein 1 : 1-Gemisch aus CO und H₂ bis zu einem Druck von 180 bar aufgepreßt. Die Schüttelvorrichtung wurde eingeschaltet und der Autoklav in etwa 25 min mit Hilfe eines Ringofens auf 200°C gebracht. Der Gesamtdruck im Autoklaven betrug darauf 250 bar und wurde durch periodisches Nachchargieren des CO/H₂-Gemisches bei 240 bis 20 254 bar gehalten. Nach 2 stündiger Reaktion bei der angegebenen Temperatur (Gesamtabsorption 56 bar des CO/H₂-Gemisches) wurden Heizung und Schüttelvorrichtung abgeschaltet, der Autoklav abgekühlt und entgast.

25 Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit 36 n Schwefelsäure angesäuert und darauf gaschro-

matographisch analysiert.

Die einzelnen Bedingungen sowie die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

5 Eine zweite Reihe von Vergleichsversuchen d und e wurde in der nachfolgend für Versuch d angegebenen Weise ausgeführt.

In einen Autoklaven aus gleichem rostfreiem Stahl wie vorher, Inhalt 250 ml, wurden aufgegeben:

10 100 ml (2437 mMol) Methanol
2 g (12 mMol) Kaliumjodid
0,020 g (0,117 mg-At) Dikobaltoctacarbonyl.

Der Autoklav wurde verschlossen und ein 1 : 1-Gemisch aus CO und H₂ bis zu einem Druck von 140 bar aufgedrückt.

15 Die Schüttelvorrichtung wurde eingeschaltet und der Autoklav in einem Ringofen auf 200°C gebracht. Der Gesamtdruck im Autoklaven betrug darauf 255 bar. Dieser Druck wurde durch periodisches Nachchargieren des CO/H₂-Gemisches bei 248 bis 255 bar gehalten. Nach 90 min
20 langer Reaktion bei der angegebenen Temperatur (Gesamtabsorption 42 bar CO/H₂-Gemisch) wurden Heizung und Schüttelvorrichtung abgeschaltet. Der Autoklav wurde abgekühlt und entgast. Das Reaktionsgemisch wurde dann wie oben angegeben aufgearbeitet und analysiert.

Die einzelnen Bedingungen und die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

T A B E L L E 1 - Vergleichsversuche

Versuch	Co/CH ₃ OH	ionisches Jodid		halogenhaltiger Promotor		Σ RR
		Art	J ⁻ /Co	Art	X/Co	
a ⁽⁺⁺⁾	0,047	-	0	-	0	0
b	0,047	-	0	CH ₃ J	5	6
c	0,047	-	0	CH ₃ J	100	9,4
d	0,048	K J	102	-	0	4,2
e	0,049	(1)	97	-	0	5,6

(++) Versuch durchgeführt bei Gesamtdruck 270 bar

(1) = $[(CH_3)(C_4H_9)_3 P] J$

Fortsetzung Tabelle 1

Versuch	Ac H			MeOMe	Nebenproduk- te $\frac{RR}{\sum RR}$ (%)	
	$\frac{RR}{\sum RR}$ (%)	Leistung		R R %	C ₄	AcOH + AcOMe
		g/h x l	g/h x Co *			
a(++)	-	0	0	0	-	-
b	94	30	440	5,1	-	6
c	94	47	680	16	0	6
d	92,5	28,0	405	0,7	2	5,5
e	91	36,6	531	0,9	-	9

* Leistung angegeben in g AcH entstanden je g
Kobalt beteiligt und je Stunde

Beispiele 1 bis 10

Diese Beispiele erläutern die Verwendung von verschiedenen ionischen Jodiden.

5 Es wurde analog der für Vergleichsversuch d beschriebenen Arbeitsweise verfahren.

Folgende Bedingungen wurden eingehalten:

10 Gemisch CO/H₂ = 1 : 1
Temperatur etwa 200°C
Gesamtdruck 250 bar
Kobaltquelle Co₂ (CO)₈
Co/CH₃OH 0,045 bis 0,05, wenn nicht anders angegeben.
Halogenhaltiger Promotor : CH₃J

15 Die einzelnen Bedingungen sowie die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

T A B E L L E 2 - Beispiele 1 - 10

Bei- spiel	ionisches Jodid		X/J ⁻ %	Zeit min	ΣRR %
	Art	J ⁻ /Co			
1	NaJ	107	4,9	90	20,8
2	KJ	102	4,8	90	17,6
3	LiJ	102	4,8	90	19,7
4	CsJ	102	4,8	90	15,6
5(α)	Ca J ₂	93	5,9	40	13,6
6	NH ₄ J	102	2,5	30	4,2
7	$\underline{I}(\text{CH}_3)(\text{nC}_4\text{H}_9)_3 \text{ N-7 J}$	97	2,5	45	10,1
8	$\underline{I}(\text{CH}_3)(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \text{ P-7 J}$	99	5,0	90	18,9
9(β)	$\underline{I}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 \text{ P-7 J}$	95	2,5	45	12,1
10	$\underline{I}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{ P-7 J}$	95	2,5	45	12,2

(α) : Co/CH₃OH = 0,148

(β) : Cyclohexylgruppe

Fortsetzung Tabelle 2

Bei- spiel	AcH			Me-O-Me	
	RR / Σ RR %	Leistung g/h x 1 g/h x Co(*)		RR	Σ RR (%)
1	85	126	1900	3,3	3
2	87	109	1560	3	1,6
3	84	118	1710	2,7	3,9
4	87	97	1370	3,2	1,9
5 (α)	69	150	710	1,3	21,5
6	84	75	1100	3,6	-
7	90	130	1830	1,4	-
8	85	114	1650	4	2,0
9 (β)	86	148	2040	1,7	-
10	86	150	2060	1,6	-

(*) : siehe Tabelle 1

Beispiele 11 bis 13

Diese Beispiele erläutern die Verwendung von verschiedenen halogenhaltigen Promotoren.

5 Es wurde wie für Vergleichsversuch b beschrieben gearbeitet.

Folgende Bedingungen wurden eingehalten:

10 Gemisch CO/H₂ mit 50 Mol-% H₂
Temperatur: 200°C
Gesamtdruck: 250 bar
Reaktionsdauer: 40 min
Kobaltquelle: Co₂(CO)₈, Co/CH₃OH = 0,144
ionisches Jodid: KJ, J⁻/Co = 34
halogenhaltiger Promotor: X/J⁻ = 5,8 %.

15 Die einzelnen Bedingungen sowie die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

T A B E L L E 3 - Beispiele 11 - 13

Beispiel	halogenhaltiger Promotor	Σ RR in %
11	C_2H_5Br	15,1
12	C_2H_5J	15,8
13	CH_3J	16,3

NB = In diesen Versuchen wurden keine C_4 -Verbindungen beobachtet.

Fortsetzung Tabelle 3

Bei- spiel	AcH			Me-O-Me
	$\frac{RR}{\sum RR}$ in %	Leistung		RR in %
		g/h x l	g/h x l (*)	
11	91	225	1090	1,3
12	91	230	1110	1,2
13	90	240	1160	1,4

(*) Siehe Tabelle 1

Beispiele 14 bis 17

Diese Beispiele erläutern das Arbeiten bei unterschiedlichen Gesamtdrücken.

5 Es wurde wie im Vergleichsversuch b verfahren, unter folgenden Bedingungen:

Temperatur = 200°C

Reaktionsdauer = 40 min

Kobaltquelle: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}/\text{CH}_3\text{OH} = 0,047$

ionisches Jodid: KJ , $\text{J}^-/\text{Co} = 207$

10 halogenhaltiger Promotor: CH_3J , $\text{X}/\text{J}^- = 2,8 \%$.

Die einzelnen Bedingungen und die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4

T A B E L L E 4 - Beispiele 14 - 17

Beispiel	Gesamtdruck (bar)	H ₂ Mol-%	Σ RR (%)
14	300	44,5	10
15	250	47	9,2
16	225	54	7,3
17	300	56	9,6

NB = In diesen Versuchen wurden keine C₄-Verbindungen beobachtet.

Fortsetzung Tabelle 4

Bei- spiel	AcH			MeOMe	C ₄
	$\frac{RR}{\Sigma RR}$ (%)	Leistung g/l x h g/h x Co (*)		RR %	$\frac{RR}{\Sigma RR}$ (%)
14	89	144	2080	1,6	-
15	89	130	1890	1,6	-
16	92	109	1580	1,6	-
17	93	146	2100	1,8	-

(*) = siehe Tabelle 1

B e i s p i e l 18

Es wurde analog Vergleichsversuch d gearbeitet. Auf-
gegeben wurden 1,22 Mol Methanol, 50 ml Tetraäthylen-
glykol-dimethyläther (Tetraglym), 0,35 mg-Atom Kobalt
5 in Form von CoJ_2 , 12 mMol KJ und 0,70 mMol CH_3J . Die
nach 20 min erreichte Reaktionstemperatur betrug 200°C
bei einem Gesamtdruck von 250 bar. Der Wasserstoffge-
halt des Gasgemisches machte 50 Mol-% aus. Nach 90 min
10 langer Reaktion wurden 390 g Acetaldehyd je Stunde und
je Gramm Kobalt gewonnen, mit einer Selektivität ($\text{RR}/\Sigma\text{RR}$) von 83 %.

ΣRR betrug 27,4 % und es wurden wenig C_4 -Verbin-
dungen beobachtet ($\text{RR} / \Sigma\text{RR} = 6 \%$). •

B e i s p i e l 19

15 Es wurde analog Vergleichsversuch d gearbeitet un-
ter Vorlage von 2,44 Mol Methanol, 0,35 mg-Atom Kobalt
in Form von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 12 mMol KJ und 0,70 mMol CH_3J .
Die nach 20 min erreichte Reaktionstemperatur betrug
200°C bei einem Gesamtdruck von 250 bar; der Wasser-
20 stoffgehalt des Gasgemisches machte 50 Mol-% aus. Nach
40 min langer Reaktion wurden 1280 g Acetaldehyd je
Stunde und je Gramm Kobalt erhalten, mit einer Sele-
ktivität von 87 %.

ΣRR ist gleich 19 %; es wurden praktisch keiner-
25 lei C_4 -Verbindungen beobachtet ($\text{RR}/\Sigma\text{RR} \leq 1 \%$).

Beispiel 20

Es wurde analog Vergleichsversuch d gearbeitet mit
2,44 Mol Methanol, 0,181 mg-Atom Kobalt in Form von
Co₂ (CO)₈, 12 mMol KJ und 0,7 mMol CH₃J. Die nach 20
5 min erreichte Reaktionstemperatur betrug 200°C bei ei-
nem Gesamtdruck von 260 bar; der Wasserstoffgehalt des
Gasgemisches machte zunächst 60, dann 50 Mol-% aus.
Nach 40 min langer Reaktion wurden 2090 g Acetaldehyd
je Stunde und je Gramm Kobalt erhalten, mit einer Se-
10 lektivität von 91,5 %.

ΣRR ist gleich 15,2 %; es wurden praktisch keiner-
lei C₄-Verbindungen beobachtet.

Beispiel 21

Es wurde analog Vergleichsversuch d gearbeitet aus-
15 gehend von 2,44 Mol Methanol, 0,118 mg-Atom Kobalt in
Form von Co₂(CO)₈, 12 mMol KJ und 0,23 mMol CH₃J. Die
Reaktionstemperatur wurde nach 20 min erreicht und be-
trug 200°C bei einem Gesamtdruck von 250 bar. Der Was-
serstoffgehalt des Gasgemisches machte 50 Mol-% aus.
20 In 90 min langer Reaktion wurden 1350 g Acetaldehyd je
Stunde und je Gramm Kobalt erhalten, mit einer Sele-
ktivität von 91 %.

ΣRR ist gleich 14,5 %; es wurden praktisch keiner-
lei C₄-Verbindungen beobachtet.

Beispiel 22

5 Analog Vergleichsversuch d wurden 2,44 Mol Methanol, 0,35 mg-Atom Kobalt in Form von CoJ_2 , 11,3 mMol KJ und 0,7 mMol CH_3J zur Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur wurde nach 20 min erreicht und betrug 200°C bei einem Gesamtdruck von 265 bar. Der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches machte 50 Mol-% aus. In 40 min langer Reaktion wurden 1260 g Acetaldehyd je Stunde und je Gramm Kobalt erhalten mit einer Selektivität von 87 %.

10 ΣRR ist gleich 18,6 %; es wurden praktisch keinerlei C_4 -Verbindungen beobachtet.

Beispiel 23

15 Es wurde analog Vergleichsversuch d gearbeitet ausgehend von 2,44 Mol Methanol, 0,136 mg-Atom Kobalt in Form von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 12 mMol KJ und 0,70 mMol CH_3J . Die Reaktionstemperatur, erreicht nach 20 min, betrug 200°C bei einem Gesamtdruck von 200 bar; der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches machte zunächst 45 Mol-% und dann 50 Mol-% aus. In 40 min langer Reaktion wurden
20 1980 g Acetaldehyd je Stunde und je Gramm Kobalt erhalten, mit einer Selektivität von 91 %.

ΣRR ist gleich 10,9 %; es wurden praktisch keinerlei C_4 -Verbindungen beobachtet.

Beispiel 24

Es wurde analog Vergleichsversuch b gearbeitet ausgehend von 1,233 Mol Methanol, 0,117 mg-Atom Kobalt in Form von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 12 mMol KJ und 0,23 mMol CH_3J . Die
 5 nach 20 min erreichte Reaktionstemperatur betrug 200°C bei einem Gesamtdruck von 250 bar; der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches machte 50 Mol% aus. In 40 min langer Reaktion wurden 1300 g Acetaldehyd je Stunde und je Gramm Kobalt erhalten, mit einer Selektivität von
 10 89,5 %.

ΣRR ist gleich 12,3 %; es wurden praktisch keine C_4 -Verbindungen beobachtet.

Beispiel 25

Unter Anwendung der Arbeitsweise aus Vergleichsversuch b wurden 1,25 Mol Methanol, 0,175 mg-Atom Kobalt in Form von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 6 mMol KJ und 0,34 mMol CH_3J vorgelegt. Die nach 20 min erreichte Reaktionstemperatur betrug 160°C bei einem Gesamtdruck von 250 bar. Der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches machte 50 Mol-% aus.
 15 In 40 min langer Reaktion wurden 450 g Acetaldehyd je Stunde und je Gramm Kobalt mit einer Selektivität von
 20 83 % erreicht.

ΣRR ist gleich 6,9 %; beobachtet wurden praktisch keinerlei C_4 -Verbindungen.

B e i s p i e l 26

Es wurde analog Vergleichsversuch d gearbeitet ausgehend von 2,44 Mol Methanol, 0,38 mg-Atom Kobalt in Form von CoCO_3 , 12 mMol KJ und 0,7 mMol CH_3J . Die Reaktionstemperatur, erreicht nach 20 min, betrug 200°C bei einem Gesamtdruck von 250 bar; der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches machte 50 Mol-% aus. In 40 min langer Reaktion wurden 1100 g Acetaldehyd je Stunde und je Gramm Kobalt erreicht mit einer Selektivität von 88 %.

ΣRR ist gleich 16,7 %; beobachtet wurden praktisch keinerlei C_4 -Verbindungen.

B e i s p i e l 27

Es wurde analog Vergleichsversuch d gearbeitet, ausgehend von 2,44 Mol Methanol, 0,117 mg-Atom Kobalt in Form von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 11,6 mMol $[(\text{CH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}] \text{ J}$ und 0,116 mMol CH_3J . Die nach 20 min erreichte Reaktionstemperatur betrug 200°C bei einem Gesamtdruck von 250 bar. Der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches machte 50 Mol-% aus. In 90 min langer Reaktion wurden 880 g Acetaldehyd je Stunde und je Gramm Kobalt erzielt mit einer Selektivität von 91 %.

ΣRR ist gleich 9,4 %; es wurden praktisch keinerlei C_4 -Verbindungen beobachtet.

Beispiel 28

Es wurde analog Vergleichsversuch b gearbeitet, ausgehend von 1,24 Mol Methanol, 0,175 mg-Atom Kobalt in Form von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 6 mMol KJ und 0,34 mMol CH_3J . Die
5 Reaktionstemperatur, nach 20 min erreicht, betrug 180°C , bei einem Gesamtdruck von 250 bar; der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches machte 50 Mol-% aus. In 40 min
langer Reaktion wurden 860 g Acetaldehyd je Stunde und je Gramm Kobalt erzielt, mit einer Selektivität von
10 87 %.

ΣRR ist gleich 12,7 %; beobachtet wurden praktisch keinerlei C_4 -Verbindungen.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd mittels Umsetzen von Methanol mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, wobei Wasserstoff mindestens 25 Mol-% ausmacht, bei einer Temperatur in der Größenordnung von mindestens 165°C in Gegenwart einer wirksamen Menge Kobalt, g e k e n n z e i c h n e t
5 dadurch, daß man in Gegenwart mindestens eines ionischen Jodiäts und mindestens eines halogenhaltigen Promotors arbeitet, das Kation des ionischen Jodiäts auswählt aus der Gruppe ^{der} Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sowie Ammonium- und quaternäre Ammoniumionen oder Phosphonium- und quaternäre Phosphoniumionen, ein Verhältnis J^-/Co (in Gramm-Atomen) von 5 oder darüber ein-
10 hält und bei einem Verhältnis X/J^- (in Gramm-Atomen), in welchem X ein Halogenatom aus dem halogenhaltigen Promotor darstellt, von 0,1 bis 10 % einhält.
2. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß man in flüssiger Phase arbeitet.
- 20 3. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Verhältnis X/J^- 1 bis 8 % ausmacht.
4. Verfahren nach Punkt 1 oder 3, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das ionische Jodid aus
25 der Gruppe der Alkali- und Erdalkalijodide ausgewählt wird.
5. Verfahren nach Punkt 4, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man das ionische Jodid aus

der Gruppe Li-J, Na-J, KJ, Cs-J und CaJ_2 auswählt.

6. Verfahren nach Punkt 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis J^-/Co gleich oder größer 10 ist.
- 5 7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet durch, daß das Verhältnis J^-/Co 20 bis 200 ausmacht.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 oder 3, gekennzeichnet durch, daß man den halogenhaltigen Promotor aus der Gruppe der Alkylchloride, Alkylbromide und Alkyljodide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül auswählt.
- 10 9. Verfahren nach Punkt 1 oder 3, gekennzeichnet durch, daß man den halogenhaltigen Promotor aus der Gruppe molekulares Chlor, Brom, Jod und den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren auswählt.
- 15 10. Verfahren nach Punkt 1 oder 3, gekennzeichnet durch, daß man den halogenhaltigen Promotor aus der Gruppe, bestehend aus Kobaltbromid und Kobaltjodid, auswählt.
- 20 11. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet durch, daß man als halogenhaltigen Promotor Methyljodid einsetzt.
- 25 12. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet durch, daß man als halogenhaltigen Promotor

molekulares Jod oder Jodwasserstoffsäure einsetzt.

13. Verfahren nach Punkt 10, g e k e n n z e i c h -
n e t dadurch, daß man als halogenhaltigen Promotor
Kobaltjodid einsetzt.
- 5 14. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h -
n e t dadurch, daß die im Medium vorhandene Menge
Kobalt 0,01 bis 1 mg-Atom Kobalt je Mol Methanol aus-
macht.
- 10 15. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h -
n e t dadurch, daß die Reaktionstemperatur 180 bis
230°C ausmacht.
16. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h -
n e t dadurch, daß der Gesamtdruck 50 bis 600 bar,
vorzugsweise 75 bis 350 bar, ausmacht.
- 15 17. Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd durch
Einwirken-lassen in flüssiger Phase auf Methanol eines
Gemisches aus H_2 und CO_2 , das mindestens 25 Mol-% H_2
enthält bei einer Temperatur von 180 bis 230°C unter
einem Gesamtdruck von 75 bis 350 bar in Gegenwart von
20 0,01 bis 1 mg-Atom Co je Mol CH_3OH , in Gegenwart eines
Alkalijodids, wobei J^-/Co 20 bis 200 ausmacht, und in
Gegenwart von Methyljodid, wobei CH_3J/J^- 1 bis 8 Mol-%
beträgt.
- 25 18. Verfahren nach Punkt 4 oder 17, g e k e n n -
z e i c h n e t dadurch, daß als ionisches Jodid NaJ
oder KJ eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Punkt 14 oder 17, g e k e n n -
z e i c h n e t dadurch, daß je Mol Methanol 0,05
bis 0,3 mg-Atom Kobalt vorhanden sind.

5 20. Verfahren nach Punkt 16 oder 17, g e k e n n -
z e i c h n e t durch einen Gesamtdruck von 100 bis
320 bar.

21. Verfahren nach Punkt 1 oder 17, g e k e n n -
z e i c h n e t dadurch, daß der Anteil Wasser-
stoff 40 bis 80 Mol-% ausmacht.