



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 151 301

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	151 301	(44)	14.10.81	Int. Cl. ³ 3 (51) C 07 C 31/08 C 07 C 29/16
(21)	AP C 07 C / 221 647	(22)	06.06.80	
(31)	79/15079	(32)	07.06.79	(33) FR

(71) siehe (73)

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

(73) Rhône-Poulenc Industries, Paris, FR

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

(54) Verfahren zur Herstellung von Athanol aus Methanol

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Homologen des Methanols. Das Verfahren besteht darin, daß die Carbonylierung von Methanol in Gegenwart von gleichzeitig Wasserstoff, Kobalt, Ruthenium, mindestens einem ionischen Halogenid und mindestens einem Alkylhalogenid bei einem Molverhältnis Ru/Co über 2 durchgeführt wird. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von Athanol.

221647 -1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Äthanol aus Methanol

Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Äthanol mittels Hydrocarbonylierung von Methanol in Gegenwart eines Kobaltkatalysators.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

- 10 Äthanol, ein gewerbliches Erzeugnis von großer Bedeutung, wurde in klassischer Weise mittels Fermentation verschiedener natürlicher Substanzen oder durch direkte oder indirekte Hydratation von Äthylen hergestellt. Zahlreiche Verfahren für die technische Synthese wurden entwickelt unter Einsatz von Äthylen, einem Erdölderivat. Seit einer Reihe von Jahren
15 beobachtet man nun einen zunehmenden Bedarf für Verfahren zur Synthese von chemischen Grundstoffen auf der Basis von nicht erdölgebundenen Ausgangsstoffen. Es besteht daher ein ständig stärker werdendes Interesse
20 für die Synthese von chemischen Produkten ausgehend von Synthesegas, dem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

In diesem Zusammenhang kommt dem Methanol, das durch Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt und

seinerseits mit Synthesegas in Gegenwart von Kobalt unter Bildung von Äthanol umgesetzt werden kann, eine ganz besondere Bedeutung zu.

Die Reaktion von Methanol mit Synthesegas im Hinblick
5 auf die Bildung von Äthanol, eine Reaktion, die auch
Homologisierung des Methanols genannt wird, war und
ist noch Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. So ha-
ben I. Wender und Mitarbeiter ("Science", Bd. 113, Sei-
te 206, 1951) gezeigt, daß Methanol mit einem äquimola-
10 ren Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei 185°C
unter 360 Atm.-Druck in Gegenwart von Dikobalt-
octacarbonyl reagiert. Unter diesen Bedingungen erhält
man ein Gemisch verschiedener Produkte einschließlich
Äthanol; die Selektivität für Äthanol ist mäßig. Die
15 Bedeutung dieser Arbeitsweise ist rein akademisch ge-
blieben, da die stündliche Leistung eines solchen Ka-
talyseators nicht befriedigt.

Andere Autoren (z.B. FR-PS 1 323 453) haben die Produk-
tivität für Äthanol erheblich verbessern können, indem
20 sie die Reaktion bei 400 bar und bei etwa 200°C in Ge-
genwart von gleichzeitig Kobaltacetat und Jod bei ei-
nem Molverhältnis $\text{CO}/\text{H}_2 = 0,5$ durchführten.

Die gleichen Autoren haben in der Folgezeit die Produk-
tivität bzw. Leistung noch weiter deutlich erhöht, in-
25 dem sie die Synthese von Äthanol aus Methanol und Syn-
thesegas unter den vorstehend genannten Bedingungen
ausführten unter Zusatz einer sehr kleinen Menge eines
Rutheniumhalogenids zu dem Katalysatorsystem auf der Basis
von Kobaltacetat und Jod (US-PS 3 285 948). In der Tat
30 werden die besten Ergebnisse mit etwa 0,05 bis 0,12 g Atom
Ruthenium auf 1 g Atom Kobalt erzielt; sie entspre-
chen Leistungen in der Größenordnung von 350 bis 400 g

Äthanol je Stunde und je Liter Reaktionsmedium sowie in der Größenordnung von 200 g Äthanol je Stunde und je Gramm Kobalt (siehe Beispiele 4, 7 und 12 der US-PS 3 285 948).

- 5 Die Möglichkeit der industriellen Ausnutzung eines derartigen Verfahrens wird aber beeinträchtigt durch den hohen Druck, der notwendig ist, um befriedigende stündliche Leistungen zu erzielen.

Ziel der Erfindung:

- 10 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die bekannten Schwierigkeiten bei der Synthese von Äthanol aus Methanol zu überwinden.

- 15 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß es möglich ist, unter einem Gesamtdruck unterhalb 400 bar, bei einer befriedigenden stündlichen Produktivität und in Gegenwart eines Kobaltkatalysators Methanol mit Synthesegas zu Äthanol umzusetzen. Ein Ziel der Erfindung ist somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Hydrocarbonylierung von Methanol in Gegenwart von
20 gleichzeitig einer wirksamen Menge Kobalt, mindestens eines ionischen Halogenids, mindestens eines Alkylhalogenids und mindestens 2 gAtom Ruthenium je gAtom Kobalt.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

- 25 Die Untersuchungen, die zur vorliegenden Erfindung geführt haben, haben in sich bemerkenswerter Weise gezeigt, daß durch Zusatz eines ionischen Halogenids und eines Alkylhalogenids zu dem Katalysatorsystem auf der

Basis von Kobalt und Ruthenium in einem Verhältnis von Ru/Co über 2, die Aktivität dieses Systems beträchtlich gesteigert wird; hierdurch wird es möglich, die Umsetzung von Methanol mit Synthesegas zu Äthanol unter einem Gesamtdruck in der Größenordnung von etwa 250 bar auszuführen, bei einer insgesamt zufriedenstellenden stündlichen Produktivität bzw. Leistung.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert den Einsatz mindestens eines ionischen Halogenids. Als ionisches Halogenid werden hier die anorganischen (mineralischen) oder organischen Chloride, Bromide oder vorzugsweise Jodide bezeichnet, deren Kationen ausgewählt werden unter den Kationen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, der quaternären Ammonium- oder Phosphoniumkationen, der nachfolgend angegebenen allgemeinen Formeln (I) bis (III). In Formel (I) steht A für ein Stickstoff- oder Phosphoratom und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff oder vorzugsweise für organische Gruppen stehen, deren freie Wertigkeit von einem Kohlenstoffatom ausgeht und wobei ^{zwei} dieser Substituenten in beliebiger Kombination zusammen eine einzige zweiwertige Gruppe bilden können.

Im einzelnen können R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für lineare oder verzweigte Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Aalkylgruppen (beispielsweise Benzyl) oder für monocyclische Arylgruppen stehen, die höchstens 16 Kohlenstoffatome aufweisen und die gegebenenfalls mit 1 bis 3 Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können; zwei Substituenten R^1 bis R^4 können in beliebiger Kombination gegebenenfalls zusammen eine zweiwertige Gruppe bilden und zwar eine Alkylen- oder

Alkenylengruppe, die 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthält (beispielsweise die Tetramethylen- oder Hexamethylen-
gruppe) sowie gegebenenfalls ein oder zwei äthylenische Doppelbindungen, wobei diese Gruppe 1 bis 3 Al-
5 kylsubstituenten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen auf-
weisen kann.

In der Formel (II) bedeuten R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleiche oder unterschiedliche Substituenten und zwar Alkyl-
gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; einer der Sub-
10 stituenten R^7 oder R^8 kann außerdem für Wasserstoff
stehen; R^7 und R^8 können gegebenenfalls zusammen ei-
ne zweiwertige Alkylengruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoff-
atomen, beispielsweise Tetramethylen oder Hexamethy-
len sein; weiterhin können R^6 und R^7 oder R^8 zusammen
15 eine zweiwertige Gruppe bilden und zwar eine Alkyl-
oder Alkenylengruppe mit 4 Kohlenstoffatomen sowie
gegebenenfalls ein oder zwei äthylenischen Doppelbin-
dungen, wobei das Kohlenstoffatom dann Teil eines He-
terocyclus ist, um beispielsweise ein Pyridiniumkation
20 zu bilden.

In der Formel (III) haben R^5 und A^+ die oben angegebene Bedeutung, R^9 kann identisch mit R^5 sein und steht
für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder
für eine Phenylgruppe, n ist eine ganze Zahl von 1 bis
25 10 ($1 \leq n \leq 10$) und vorzugsweise eine ganze Zahl von 1
bis 6 ($1 \leq n \leq 6$). Beispiele für quaternäre Ammonium-
halogenide, die sich für die Durchführung des erfin-
dungsgemäßen Verfahrens eignen, sind

30 Tetramethylammonium-,
Triäthylmethylammonium-,
Tributylmethylammonium-,

- Trimethyl(n-propyl)ammonium-,
Tetraäthylammonium-,
Tetrabutylammonium-,
Dodecyltrimethylammonium-,
5 Benzyltrimethylammonium-,
Benzyldimethylpropylammonium-,
Benzyldimethyloctylammonium-,
Dimethyldiphenylammonium-,
Methyltriphenylammonium-,
10 N,N-Dimethyl-trimethylenammonium-,
N,N-Diäthyl-trimethylenammonium-,
N,N-Dimethyl-tetramethylenammonium-,
N,N-Diäthyl-tetramethylenammonium-,
N-Methylpyridinium-,
15 N-Äthylpyridinium- und
N-Methylpicoliniumchloride, -bromide und
vor allem -jodide.

Beispiele für quaternäre Phosphoniumhalogenide, die
sich ebenfalls für die Durchführung des erfindungs-
20 gemäßen Verfahrens eignen, sind

- Tetramethylphosphonium-,
Äthyltrimethylphosphonium-,
Trimethylpentylphosphonium-,
Octyltrimethylphosphonium-,
25 Dodecyltrimethylphosphonium-,
Trimethylphenylphosphonium-,
Diäthyltrimethylphosphonium-,
Dicyclohexyldimethylphosphonium-,
Dimethyldiphenylphosphonium-,
30 Cyclohexyltrimethylphosphonium-,
Triäthylmethylphosphonium-,

- Methyl-tri(isopropyl)phosphonium-,
 Methyl-tri(n-propyl)phosphonium-,
 Methyl-tri(n-butyl)phosphonium-,
 Methyl-tris(2-methylpropyl)phosphonium-,
 5 Methyltricyclohexylphosphonium-,
 Methyltriphenylphosphonium-,
 Methyltribenzylphosphonium-,
 Methyl-tris(4-methylphenyl)phosphonium-,
 Methyltrixylylphosphonium-,
 10 Diäthylmethylphenylphosphonium-,
 Dibenzylmethylphenylphosphonium-,
 Äthyltriphenylphosphonium-,
 Tetraäthylphosphonium-,
 Äthyl-tri(n-propyl)phosphonium-,
 15 Triäthylpentylphosphonium-,
 Äthyltriphenylphosphonium-,
 n-Butyl-tri-(n-propyl)phosphonium-,
 Butyltriphenylphosphonium-,
 Benzyltriphenylphosphonium-,
 20 (β-Phenyläthyl)dimethylphenylphosphonium-,
 Tetraphenylphosphonium-,
 Triphenyl(4-methylphenyl)phosphoniumchloride,
 -bromide und vor allem -jodide.

25 Die genaue Beschaffenheit des quaternären Ammonium-
 oder Phosphoniumkations ist nicht von entscheidender
 Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren. Die Aus-
 wahl dieser Verbindungen richtet sich nach praktischen
 Erwägungen wie Löslichkeit im Reaktionsmedium, Verfüg-
 barkeit und bequeme Handhabung.

30 Besonders gut eignen sich daher die quaternären Ammo-
 nium- oder Phosphoniumhalogenide, die entweder durch
 die Formel (I) wiedergegeben werden, in der ein belie-
 biger Rest R^1 bis R^4 unter den linearen Alkylgruppen mit

1 bis 4 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist, sowie durch die Formeln (II) oder (III), in denen R^5 (oder R^6) ebenfalls eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 5 Weiterhin werden solche Ammoniumhalogenide bevorzugt, deren Kationen der Formel (I) entsprechen, in der alle Gruppen R^1 bis R^4 lineare Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei mindestens drei dieser Substituenten untereinander gleich sind.
- 10 Unter den quaternären Phosphoniumhalogeniden werden weiterhin solche bevorzugt, deren Kationen der allgemeinen Formel (I) entsprechen, in der ein beliebiger Rest R^1 bis R^4 für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und die drei anderen Gruppen
- 15 untereinander gleich sind und für die Phenyl-, Toluy- oder Xylylgruppe stehen.

- Besonders gut geeignete ionische Halogenide für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die quaternären Phosphoniumjodide und insbesondere diejenigen, deren Kationen der allgemeinen Formel (I) entsprechen, in der einer der Substituenten R^3 bis R^4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und die drei anderen Gruppen gleich sind und für die Phenyl-, Toluy- oder Xylylgruppe stehen.
- 20

- 25 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Alkali- oder Erdalkalijodide wie LiJ, NaJ, KJ, CsJ, CaJ_2 und MgJ_2 eingesetzt. Vorzugsweise werden ein oder mehrere Alkalijodide und insbesondere NaJ oder KJ verwendet.

Erfindungsgemäß soll das Molverhältnis X^-/Co , wobei X^- aus dem ionischen Halogenid stammt, mindestens 5 betragen. Es ist nicht wünschenswert, daß dieses Verhältnis den Wert 200 übersteigt. Sehr zufriedenstellende Ergebnisse werden bei einem Verhältnis X^- zu Co in der Größenordnung von 10 bis 100 erzielt.

Beim Verfahren nach der Erfindung muß ebenfalls mindestens ein Alkylhalogenid eingesetzt werden, d.h. eine Verbindung der allgemeinen Formel RX , in der X für ein Chlor-, Brom- oder vorzugsweise Jodatom steht und R eine Alkylgruppe mit maximal 16 Kohlenstoffatomen ist. Natürlich können die Methylhalogenide, die ursprünglich in das Reaktionsmedium eingebracht werden, in situ, ausgehend von Methanol (Ausgangsverbindung) und Halogenen und Halogenverbindungen wie Cl_2 , Br_2 , J_2 , HCl , HBr , HJ , $CoBr_2$, CoJ_2 , $RuCl_3$ und RuJ_3 gebildet werden. Anders gesagt ein Teil oder die Gesamtmenge des für die Durchführung des Verfahrens benötigten Methylhalogenids kann ausgehend von den oben definierten Vorläufern gebildet werden.

Wird als Halogenverbindung eine Kobalt- oder Rutheniumverbindung eingesetzt, so kann diese ein Vorläufer nicht nur für das Methylhalogenid sein sondern auch ein Vorläufer für den (oder die) Metallkatalysator(en). In diesem Falle ist es besonders vorteilhaft, außerdem ursprünglich ein Alkylhalogenid und/oder einen Vorläufer für das Methylhalogenid einzusetzen, der sich von den in Rede stehenden Metallhalogeniden unterscheidet.

Vor allem werden beim erfindungsgemäßen Verfahren niedere Alkylchloride, -bromide und -jodide eingesetzt mit

1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül, beispielsweise Methylbromid und Methyljodid sowie Äthylbromid und Äthyljodid.

- 5 Vorzugsweise wird mit Methyljodid und/oder einem seiner potentiellen Quellen wie Jod, Jodwasserstoff, Kobaltjodid und Rutheniumjodid gearbeitet.

- 10 Erfindungsgemäß soll das Molverhältnis X/Co, wobei X aus dem Alkylhalogenid stammt, mindestens 2 betragen. Es ist nicht wünschenswert, für dieses Verhältnis den Wert 100 zu übersteigen, vor allem aus technologischen Gründen, insbesondere um die Gefahr der Korrosion der Vorrichtung zu mindern. Gute Ergebnisse werden für ein Verhältnis X/Co in der Größenordnung von 10 bis 50 erreicht.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart von Kobalt ausgeführt. Jede beliebige Kobaltquelle kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden, die mit Kohlenoxid im Reaktionsmedium unter Bildung von Kobaltcarbonylkomplexen reagiert.

- 20 Typische Kobaltquellen sind beispielsweise fein verteiltes metallisches Kobalt, anorganische Salze wie Kobaltcarbonat, organische Salze, insbesondere fettsaure Salze. In Frage kommen weiterhin die Kobaltcarbonyle, Kobalhydrocarbonyle oder ihre Komplexe. Zu den
25 Kobaltderivaten, die sich für die Durchführung des Verfahrens eignen, gehören Kobaltacetat und Kobaltformiat, weiterhin Kobalthalogenide, insbesondere Kobaltjodid und Dikobaltoctacarbonyl.

- 30 Gearbeitet wird mit einer wirksamen Menge Kobalt. Allgemein beträgt diese Menge 0,1 bis 100 und vorzugswei-

se 0,5 bis 50 mgAtom Kobalt je Liter Reaktionsmedium.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren muß ebenfalls Ruthenium vorhanden sein. Die Form, in der das Ruthenium eingesetzt wird, ist nicht von entscheidender Bedeutung. Man kann metallisches Ruthenium in fein verteilter Form einsetzen oder Rutheniumverbindungen wie RuCl_3 , RuJ_3 , RuO_2 , $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

- Je gAtom Kobalt, das an der Reaktion beteiligt ist, soll mindestens 2 gAtom Ruthenium eingesetzt werden.
- 10 Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Ruthenium zu Kobalt bei 5 oder darüber und Werte über 20 bringen keinen weiteren Nutzen.

- Das erfindungsgemäße Carbonylierungsverfahren wird vorzugsweise in flüssiger Phase ausgeführt. Da meistens mit Methanol in Überschuß gearbeitet wird, ist meist der gleichzeitige Einsatz eines zusätzlichen Lösungsmittels überflüssig; im Prinzip können aber derartige Lösungsmittel zum Einsatz kommen, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Ester, Äther sowie die Reaktionsprodukte.
- 15
- 20

Für das erfindungsgemäße Verfahren braucht das Methanol nicht zunächst gereinigt oder entwässert zu werden. Es kann mit technischem Methanol gearbeitet werden.

- Gemäß dem vorliegenden Verfahren läßt man auf Methanol ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff einwirken. Es ist wesentlich, daß dieses Gemisch zumindest 25 Mol-% Wasserstoff enthält. Allgemein können Gemische mit bis zu 95 Gew.-% Wasserstoff verwendet werden. Vorzugsweise wird mit Gemischen gearbeitet, die
- 25

40 bis 80 % Wasserstoff enthalten. Das Gasgemisch kann Verunreinigungen bzw. Begleitstoffe enthalten, wie Kohlendioxid, Sauerstoff, Methan und Stickstoff.

- 5 Die Reaktion wird unter einem Gesamtdruck von allgemein 50 bis 400 bar durchgeführt. Vorzugsweise beträgt dieser Druck 100 bis 350 bar.

- 10 Die Reaktionstemperatur beträgt mindestens etwa 180°C und kann 240°C erreichen, wenn ohne Lösungsmittel gearbeitet wird. Wird in Gegenwart eines (zusätzlichen) Lösungsmittels gearbeitet, so kann die Temperatur 300°C erreichen. Vorzugsweise wird im Temperaturbereich von 200 bis 240°C gearbeitet.

- 15 Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. Als "realisierbares" Äthanol wird die Gesamtmenge an freiem oder in Form von Äthern oder Estern gebundenem Äthanol bezeichnet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

- 20 In einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl Z8 - CNDT 17-12 (Norm AFNOR), Inhalt 250 ml, wurden 95 ml Methanol, 5 ml Wasser, 521 mg Methyljodid (3,67 mMol), 1,8 g Natriumjodid (12 mMol), 0,127 mgAtom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl und 0,657 mgAtom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl vorgelegt. Der Autoklav wurde verschlossen und ein äquimolares Gemisch aus CO und H₂ bis zu einem Druck von 140 bar aufgepreßt. Dann wurde die Schüttelvorrichtung eingeschaltet und der

5 Autoklav in etwa 25 min auf 215°C gebracht. Der Druck im Autoklaven betrug dann 210 bar und wurde ^{durch}periodisches Nachchargieren eines 1/2 Gemisches aus CO und H₂ bei 220 bis 260 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 1 h 15 min bei der angegebenen Temperatur wurden Heizung und Schüttelvorrichtung abgestellt, der Autoklav abgekühlt und entgast. Das Reaktionsgemisch wurde verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

10 Es enthielt 15,2 g Äthanol, 4,48 g Methyläthyläther und 0,88 g Diäthyläther.

Die Produktivität, bezogen auf das realisierbare Äthanol, betrug 160 g/h und je Liter sowie 2100 g je Stunde und je Gramm Kobalt.

15 Die nachfolgenden Versuche wurden zum Vergleich durchgeführt.

Vergleichsversuch a

Beispiel 1 wurde in Abwesenheit von Trirutheniumdodecarbonyl wiederholt. Es wurde kein Äthanol erhalten.

Vergleichsversuch b

20 Beispiel 1 wurde in Abwesenheit von Dikobaltoctacarbonyl wiederholt und der Druck durch periodisches Nachchargieren eines äquimolaren Gemisches aus CO und H₂ bei 220 bis 260 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 1 h 30 min wurden 1,63 g Äthanol und 0,83 g
25 Methyläthyläther erhalten.

Vergleichsversuch c

Beispiel 1 wurde wiederholt mit lediglich 0,117 mgAtom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl. Es wurden 6 g Äthanol und 2,15 g Methyläthyläther erhalten. Die Produktivität an realisierbarem Äthanol betrug lediglich 55 g/h x l.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet und 0,118 mgAtom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl, 0,94 mgAtom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl, 12 mMol Kaliumjodid, 4,67 mMol Methyljodid und 100 ml Methanol vorgelegt. Die Temperatur betrug 205°C und der Druck im Autoklaven wurde durch periodisches Nachchargieren eines 2 : 3-Gemisches aus CO und H₂ zwischen 220 und 250 bar gehalten. In einstündiger Reaktion wurden 15,1 g Äthanol und 7,33 g Methyläthyläther erhalten. Die Produktivität an realisierbarem Äthanol betrug 210 g/hxl sowie 3000 g/h und je Gramm Kobalt.

Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet und 3 mMol Natriumjodid, 6,8 mMol Methyljodid, 95 ml Methanol, 5 ml Wasser, 2,64 mgAtom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl und 0,48 mgAtom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl vorgelegt. Die Reaktionstemperatur betrug 215°C und der Druck im Autoklaven wurde durch periodisches Nachchargieren eines 1 : 2-Gemisches aus CO und H₂ zwischen 145 und 155 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurden 4,15 g Äthanol und 2,9 g Methyläthyläther erhalten. Die Pro-

duktivität betrug 130 g/h x l und 450 g/h x g Kobalt.

Beispiel 4

Es wurde wie oben gearbeitet unter Vorlage von 100 ml Methanol, 0,128 mgAtom Kobalt in Form von Kobaltjodid, 1,66 mgAtom Ruthenium in Form von Rutheniumjodid und 12 mMol Kaliumjodid. Die Reaktionstemperatur betrug 205°C und der Druck im Autoklaven wurde durch periodisches Nachchargieren eines äquimolaren Gemisches aus CO und H₂ zwischen 180 und 250 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 40 min erhielt man 11,2 g Äthanol und 7,7 g Methyläthyläther. Die Produktivität an realisierbarem Äthanol betrug 270 g/h x l sowie 3600 g/h x g Kobalt.

Beispiel 5

Es wurden 3,58 mMol Methyljodid, 90 ml Methanol, 10 ml Wasser, 12 mMol Natriumbromid, 0,66 mgAtom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl und 0,132 mg-Atom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl vorgelegt.

Die Reaktionstemperatur betrug 215°C und der Druck im Autoklaven wurde durch periodisches Nachchargieren eines 1 : 2-Gemisches aus CO und H₂ zwischen 230 und 250 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 40 min wurden 5,24 g Äthanol und 1,9 g Methyläthyljodid erhalten. Die Produktivität an realisierbarem Äthanol betrug 100 g/h x l sowie 1300 g/h x g Kobalt.

Beispiel 6

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet und 12 mMol

Lithiumjodid, 3,85 mMol Butylbromid, 0,117 mg-Atom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl, 0,66 mg-Atom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl, 90 ml Methanol und 10 ml Wasser vorgelegt. Die Reaktionstemperatur betrug 225°C; der Druck im Autoklaven wurde durch periodisches Nachchargieren eines 1 : 2-Gemisches aus CO und H₂ zwischen 200 und 235 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 40 min wurden 10,4 g Äthanol und 0,5 g Methyläthyläther erhalten. Die Produktivität an realisierbarem Äthanol betrug 170 g/h x l sowie 2500 g/h x g Kobalt.

Beispiel 7

Es wurde die allgemeine Arbeitsweise wie oben eingehalten und 95 ml Methanol, 5 ml Wasser, 0,126 mg-Atom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl, 0,66 mg-Atom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl, 1,5 mMol Natriumjodid und 3,46 mMol Methyljodid vorgelegt.

Die Reaktionstemperatur betrug 215°C; der Druck im Autoklaven wurde durch periodisches Nachchargieren eines Gemisches aus CO und H₂ zwischen 220 bis 260 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurden 11,7 g Äthanol und 5,45 g Methyläthyläther erhalten. Die Produktivität an realisierbarem Äthanol betrug 330 g/h x l sowie 4400 g/h x g Kobalt.

25 Beispiel 8

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet und 12 mMol Tetraäthylammoniumjodid, 3,57 mMol Methyljodid, 0,126 mgAtom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl, 0,66 mgAtom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl,

- 90 ml Methanol und 10 ml Wasser vorgelegt. Die Temperatur betrug 220°C; der Druck im Autoklaven wurde durch periodisches Nachchargieren eines 1 : 2-Gemisches aus CO und H₂ zwischen 210 und 260 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 40 min wurden 11,5 g Äthanol und 3,40 g Methyläthyläther erhalten. Die Produktivität an realisierbarem Äthanol betrug 220 g/h x l und 3000 g/h x g Kobalt.

Beispiel 9

- 10 Analog Beispiel 1 wurden 1,3 mgAtom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl, 0,12 mgAtom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl, 90 ml Methanol, 10 ml Wasser, 3,64 mMol Methyljodid und 6 mMol Natriumjodid vorgelegt. Der Autoklav wurde verschlossen und ein
- 15 1 : 2-Gemisch aus CO und H₂ bis zu einem Druck von 140 bar aufgepreßt. Nach Einschalten der Schüttelvorrichtung wurde der Autoklav auf 215°C gebracht. Dann betrug der Druck im Autoklaven 220 bar und wurde durch periodisches Nachchargieren des Gemisches aus CO und
- 20 H₂ zwischen 220 und 260 bar gehalten. Unter diesen Bedingungen wurde nach einer Reaktionszeit von 1 h 15 min 14,1 g Äthanol und 4,8 g Methyläthyläther erhalten. Die Produktivität für realisierbares Äthanol betrug 150 g/h x l sowie 2100 g/h x g Kobalt.

25 Beispiel 10

- Beispiel 7 wurde wiederholt mit der doppelten Menge Natriumjodid. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden 13,2 g Äthanol sowie 5,10 g Methyläthyläther erhalten. Die Produktivität für realisierbares Äthanol betrug
- 30 350 g/h x l und 4700 g/h x g Kobalt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Äthanol aus Methanol durch Umsetzen von Methanol mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in flüssiger Phase bei einer Temperatur von mindestens 180°C unter einem Gesamtdruck von 50 bis 400 bar in Gegenwart von Kobalt und Ruthenium, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Verfahren ausgeführt wird in Gegenwart mindestens eines ionischen Halogenids, dessen Kation aus der Gruppe der Alkalikationen, Erdalkalikationen und quaternären Ammonium- sowie quaternären Phosphoniumionen ausgewählt ist und in Gegenwart mindestens eines Alkylhalogenids, daß das Molverhältnis X^-/Co , wobei X^- aus dem ionischen Halogenid stammt, 5 oder mehr beträgt und das Molverhältnis X/Co , wobei X aus dem Alkylhalogenid stammt, 2 oder mehr beträgt und das Molverhältnis Ru/Co über 2 liegt.

2. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Alkylhalogenid ausgewählt wird aus der Gruppe der Alkylchloride, Alkylbromide und Alkyljodide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül.

3. Verfahren nach Punkt 2, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Alkylhalogenid ein Methylhalogenid ist.

4. Verfahren nach Punkt 3, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Methylhalogenid ganz oder teilweise in situ erzeugt wird, ausgehend von mindestens einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus

molekularem Chlor, molekularem Brom und molekularem Jod, den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren sowie Kobaltbromid und Kobaltjodid und Rutheniumbromid und Rutheniumjodid.

- 5 5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, g e -
k e n n z e i c h n e t dadurch, daß als Kation des
ionischen Halogenids ein Alkalikation oder ein Erd-
alkalikation gewählt wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, g e -
k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das ionische
Halogenid ein Jodid ist.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, g e -
k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Alkylha-
logenid ein Alkyljodid ist.
- 15 8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, g e -
k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Verhältnis
 X^-/Co zwischen etwa 10 und 100 liegt.
- 20 9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, g e -
k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Verhält-
n i s X/Co zwischen 10 und 50 liegt.
10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, g e -
k e n n z e i c h n e t dadurch, daß die Kobalt-
konzentration 0,1 bis 100, vorzugsweise 0,5 bis 50
mg-Atom je Liter Reaktionsmedium beträgt.
- 25 11. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 10, g e -
k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Molverhält-
n i s Ru/Co 5 bis 20 beträgt.

12. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 11, g e -
k e n n z e i c h n e t dadurch, daß der Gesamt-
druck 100 bis 350 bar beträgt.

13. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 12, g e -
5 k e n n z e i c h n e t dadurch, daß die Temperatur
200 bis 240°C beträgt.

Hierzu 1 Seiten Formeln

53 651

Formelblatt