



AUSGEGEBEN AM
24. MÄRZ 1927

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

— № 442 125 —

KLASSE 12^o GRUPPE II
(B 109965 IV/12^o*)

1251

L. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Herstellung organischer Säuren.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 10. Juni 1923 ab.

Es wurde gefunden, daß organische Säuren aus Alkoholen, insbesondere aus Methylalkohol, hergestellt werden können, indem man Kohlenoxyd zweckmäßig unter Druck auf Alkohole in Dampfform einwirken läßt. Erhöhung der Temperatur und Anwendung von Katalysatoren erhöhen die Ausbeute bzw. Reaktionsgeschwindigkeit.

Man hat zwar schon Kohlenoxyd unter Druck auf Alkohole in flüssiger Form einwirken lassen, dabei jedoch nur Formiate der betreffenden Alkohole erhalten. Als wirksamer Katalysator hat sich bei diesem Verfahren nur Natrium erwiesen, das in dem betreffenden Alkohol als Alkoholat zur Auflösung gebracht ist.

Demgegenüber gelingt es bei dem vorliegenden Verfahren, höhere organische Säuren in freier bzw. gebundener Form aus niederen Alkoholen, insbesondere aus Methylalkohol, zu gewinnen, und es lassen sich durch Wahl verschiedenartiger Katalysatoren und Änderung der Reaktionstemperatur verschiedene Reaktionsprodukte erzeugen. Beispielsweise erhält man beim Überleiten eines Gemisches von Methylalkoholdampf und Kohlenoxyd bei erhöhtem Druck und etwa 400° über einen Eisenmangankontakt ein öliges Produkt, das verschiedene Säuren, insbesondere Buttersäure und Valeriansäure, in freier oder gebundener Form enthält.

Beispiel 1.

Ein Gemisch von Methylalkoholdampf und Kohlenoxyd wird unter einem Druck von 100 Atm. bei 380° über einen Alkali, Chrom und Molybdän enthaltenden Kontakt geleitet. Es scheidet sich in der Vorlage ein Produkt ab, das zur Hauptsache aus verschiedenen Fettsäuren in Form von Estern besteht und dessen Hauptmenge bei 30 bis 90° siedet.

Analog verläuft die Reaktion bei Verwendung anderer Kontakte, insbesondere solcher, die wasserabspaltend wirken bzw. derartig wirkende Bestandteile enthalten. An Stelle von Methylalkohol und Kohlenoxyd oder auch des ersteren allein kann auch Methylformiat verwendet werden, das bekanntlich ein Einwirkungsprodukt von Kohlenoxyd auf Methylalkohol darstellt.

Die Reaktionsbedingungen lassen sich in weiten Grenzen ändern. Läßt man z. B. die Reaktion bei 420° stattfinden, so erhält man ein Gemisch, dessen Hauptmenge bei 70 bis 150° siedet; bei noch höherer Reaktionstemperatur entstehen noch höher siedende Produkte.

Das Verfahren führt auch beim drucklosen Arbeiten zum Ziel, allerdings mit entsprechend verminderter Geschwindigkeit. Wird beispielsweise ein aus Methylalkoholdampf und Kohlenoxyd bestehendes Gas-

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Gustav Wietzel und Dr. Rudolf Wietzel in Ludwigshafen a. Rh.

dampfgemisch bei 500° über einen aus Barium- und Kaliumcarbonat bestehenden Kontakt geleitet oder dem Lichte einer Quecksilberlampe ausgesetzt, so scheidet das
 5 den Kontaktraum verlassende Gasdampfgemisch beim Abkühlen eine Flüssigkeit ab, die neben unverändertem Methylalkohol Methylformiat und höhermolekulare Produkte enthält.

Beispiel 2.

10 Methylalkohol wird bei 140° und einem Druck von 500 Atm. zusammen mit Kohlenoxyd über einen Titansäurekontakt geleitet. In der Vorlage scheiden sich große Mengen
 15 niedrigsiedender Ester, z. B. Methylacetat, neben unverändertem Methylalkohol ab.

Beispiel 3.

20 Ein Gemisch von Äthylalkoholdampf und Kohlenoxyd, das frei von Eisencarbonyl ist, wird bei 400° unter einem Druck von 200 Atm. über einen Katalysator geleitet, der

aus einem innigen Gemenge von Zinkoxyd, Chromoxyd und Manganoxyd besteht und sich in einem mit Kupfer gefütterten Hoch-
 25 druckrohr befindet. Beim Abkühlen erhält man größere Mengen sauerstoffhaltiger Produkte, deren Siedepunkt zu einem kleinen Teil unter dem des angewandten Alkohols, größtenteils aber zwischen 100 und 250° und
 30 darüber liegt. Neben unverändertem Alkohol und Wasser enthält das Produkt verschiedene höhere Alkohole, Ester und Säuren. Statt Äthylalkohol kann man auch Gemische von Äthyl- und Methylalkohol zur Anwen-
 35 dung bringen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung organischer Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man
 40 auf Alkohole in Dampfform Kohlenoxyd, zweckmäßig unter erhöhtem Druck bei erhöhter Temperatur und unter Anwendung von Katalysatoren, einwirken läßt.