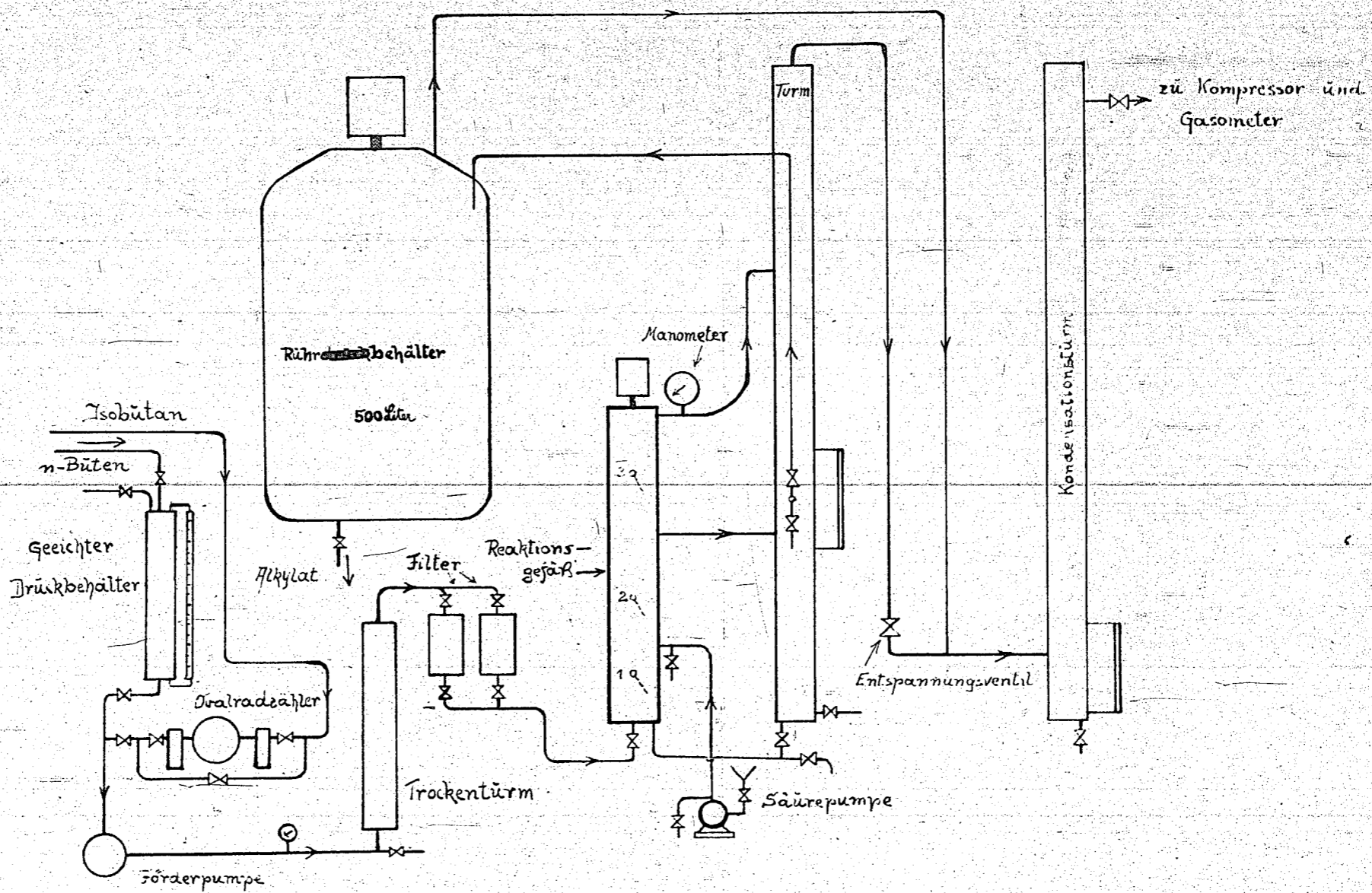


Schema der halbtechnischen Alkylierungsversuchsanlage in Op 195.

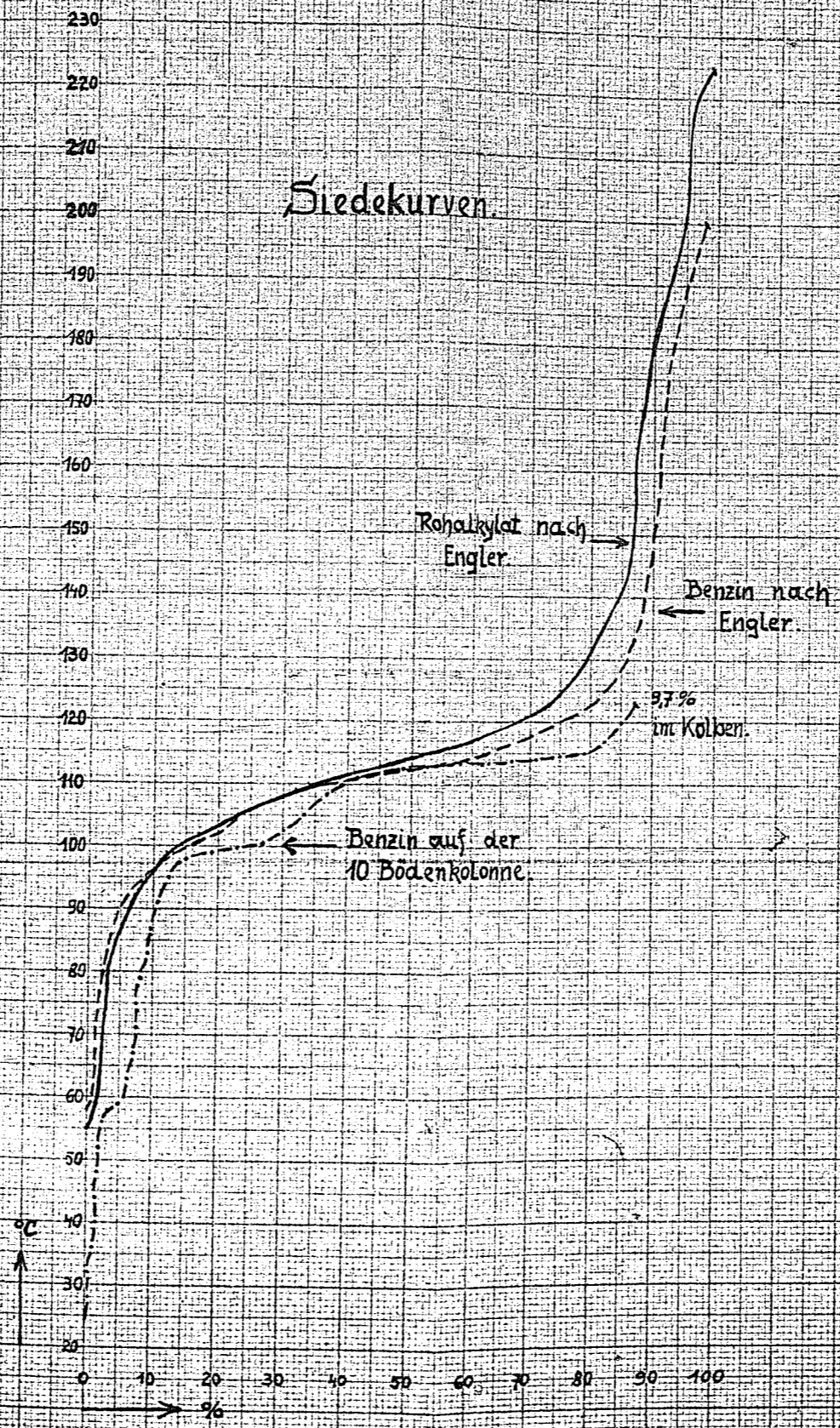
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.

1941 Ammoniak-Laboratorium
 Bümel.

DIN-Formel: A 4 (210x297)



Siedekurven



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Ammoniak-Laboratorium Oppau
Blümel.
1941.

DIN-Formal A 4 P (210 x 297 mm)

Ueber den Zusammenhang zwischen CO-Umsatz und Temperatur.

Es ist bekannt, daß an Kobaltkontakten die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen sich nach der Gleichung vollzieht:

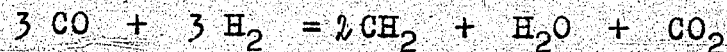


Als Ausgangsgasgemisch nimmt man deshalb eines, in dem die beiden Komponenten in dem Verhältnis $\text{CO}:\text{H}_2 = 1 : 2$ stehen.

Für Eisenkontakten wird die Umsetzungsgleichung meist angegeben:



Es zeigt sich allerdings ~~in der Praxis~~, daß die Umsetzung sich gar nicht an diese Formel hält und daß dem praktischen Verhalten vielmehr die Gleichung



weitgehend gerecht wird.

Es kann nun unter gewissen Umständen auch zweckmäßig sein, einen Eisenkontakt statt mit einem Gasgemisch $\text{CO}:\text{H}_2 = 2:1$ oder $1:1$ mit einem solchen des Verhältnisses $1:2$ zu fahren, wenn man dafür andere Vorteile, wie z.B. Geradkettigkeit des Produktes, wenig oder keine störende Nebenprodukte eintauscht.

Um für praktische Verhältnisse einen Vergleichsmaßstab zu haben, wurden nun für die verschiedenen Gasgemische und die dabei in erster Linie in Frage kommenden Umsetzungsgleichungen die g-Ausbeuten CH_4/cbm , der Kohlensäuregehalt im Abgas und die pro cbm Eingas gebildete Wassermenge berechnet.

I. Synthesegas $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$, Umsetzung $:\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ ($\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)

Eingasl 1	CO im Eingas	1 H ₂	CO-Verbrauch %	Liter	H ₂ -Verbr. Liter	im Abgas		pro cbm Eingas	
						Lit. CO	H ₂	g CH ₄	g H ₂ O
1000	333,3	666,7	10	33,3	66,6	300	600	20,8	26,8
			20	66,6	133,2	266,7	533,5	41,6	53,6
			30	100	200	233,3	466,7	62,4	80,4
			40	133,2	266,4	200	400	83,2	107,2
			50	166,7	333,3	166,7	333,3	104	134
			60	200	400	133,3	266,7	124,8	160,8
			70	233,2	466,4	100	200	145,6	187,6
			80	266,4	532,8	66,6	133,4	166,4	214,4
			90	300	600	33,3	66,7	187,2	241,2
			100	333,3	666,7	-	-	208	268

CO:H₂=1:1
 II. Synthesegas CO : H₂ = 1 : 2, Umsetzung (3 CO + 3 H₂ = 1 CH₄ + H₂O + CO₂)
 Eingas: 1000 Liter (333,3 Liter CO + 666,7 Liter H₂)

CO-Verbrauch %	H ₂ -Verbrauch Liter	H ₂ -Verbrauch Liter	im Abgas Liter			% CO Abgas	pro Cbm Eingas	
			CO	H ₂	CO ₂		g CH ₄	g H ₂ O
10	33,3	33,3	300	633,4	11,1	1,2	13,9	8,9
20	66,6	66,6	266,7	600	22,2	2,5	27,8	17,8
30	100	100	233,3	566,7	33,3	4,0	41,7	26,7
40	133,2	133,2	200	533,3	44,4	5,7	55,6	35,6
50	166,7	166,7	166,7	500	55,5	7,7	69,5	44,5
60	200	200	133,3	466,7	66,6	10,0	83,4	53,4
70	233,2	233,2	100	433,3	77,7	12,7	97,3	62,3
80	266,7	266,7	66,7	400	88,8	16,0	111,2	71,2
90	300	300	33,3	366,7	99,9	20,0	125,1	80,1
100	333,3	333,3	-	333,3	111,1	25,0	139,0	89,0

CO:H₂=2:1
 III. Synthesegas CO : H₂ = 1 : 2, Umsetzung CO:H₂= 2:1 (2CO + H₂= CH₄ + CO₂)
 Eingas: 1000 Liter (333,3 Liter CO + 666,7 Liter H₂)

10	33,3	16,65	300	650	16,7	1,7	10,4	-
20	66,6	33,3	266,7	633	33,3	3,6	20,8	-
30	99,9	50	233,3	617	50	5,6	31,2	-
40	133,2	66,6	200	600	66,6	7,7	41,7	-
50	166,7	83,3	166,6	584	83,3	10,0	52,0	-
60	200	100	133,3	567	100	12,5	62,5	-
70	233	116,6	100	550	116,6	15,2	73,0	-
80	266	133,3	66,7	533	133,3	18,2	83,2	-
90	300	150	33,3	517	150	21,4	93,7	-
100	333,3	166,7	-	500	166,7	25,0	104	-

Synthesegas CO : H₂ = 1 : 1

IV. Umsetzung CO : H₂ = 1 : 2 (CO + 2H₂ = CH₄ + H₂O)

Eingass : 1000 Liter (500 Liter CO + 500 Liter H₂)

CO Verbrauch %	Liter	H ₂ Verbrauch Liter	im Abgas Liter			% CO ₂ / Abgas	pro cbm Eingass	
			CO	H ₂	CO ₂		g CH ₄	g H ₂ O
10	50	100	450	400	--	--	31,25	40,2
20	100	200	400	300	--	--	62,5	80,4
30	150	300	350	200	--	--	93,75	120,6
40	200	400	300	100	--	--	125	160,8
50	250	500	250	---	--	--	156,25	200,8

V. Umsetzung CO : H₂ = 1 : 1 (3CO + 3 H₂ = 2 CH₄ + CO₂ + H₂O)

Eingass : 1000 Liter (500 Liter CO + 500 Liter H₂)

10	50	50	450	450	16,7	1,8	20,8	13,4
20	100	100	400	400	33,4	4,0	41,6	26,8
30	150	150	350	350	50	6,7	62,4	40,2
40	200	200	300	300	66,7	10	83,2	53,6
50	250	250	250	250	83,4	14,3	104	66,8
60	300	300	200	200	100	20	124,8	80,4
70	350	350	150	150	116,7	28	145,6	93,8
80	400	400	100	100	133,3	40	166,4	107,2
90	450	450	50	50	150	60	187,2	120,3
100	500	500	--	--	166,7	100	208	133,6

VI. Umsetzung CO : H₂ = 2 : 1 (2 CO + H₂ = CH₄ + CO₂)

Eingass : 1000 Liter (500 Liter CO + 500 Liter H₂)

10	50	25	450	475	25	2,6	15,6	--
20	100	50	400	450	50	5,55	31,2	--
30	150	75	350	425	75	8,83	46,8	--
40	200	100	300	400	100	12,5	62,4	--
50	250	125	250	375	125	16,7	78	--
60	300	150	200	350	150	21,4	93,6	--
70	350	175	150	325	175	26,9	109,2	--
80	400	200	100	300	200	33,3	124,8	--
90	450	225	50	275	225	40,9	140,4	--
100	500	250	--	250	250	50	156	--

+ 1/2 I

Synthesegas CO : H₂ = 2 : 1

VII. Umsetzung CO : H₂ = 1 : 1 (3 CO + 3 H₂ = 2 CH₄ + CO₂ + H₂O)
 Eingas : 1000 Liter (666,7 Liter CO + 333,3 Liter H₂)

CO-Verbrauch %	H ₂ -Verbrauch Liter	im Verbrauch Liter	im Abgas Liter			%CO ₂ / Abgas	pro cbm Eingas	
			CO	H ₂	CO ₂		g CH ₄	g H ₂ O
10	66,67	66,67	600	266,7	22,2	2,5	27,8	17,8
20	133,3	133,3	533,3	200	44,4	5,7	55,5	35,7
30	200	200	466,7	133,3	66,6	10	83,3	53,5
40	266,6	266,7	400	66,7	88,8	16	111	71,4
50	333,3	333,3	333,3	--	111	25	139	89,2

VIII. Umsetzung CO + H₂ = 2 : 1 (2 CO + H₂ = CH₄ + CO₂)
 Eingas : 1000 Liter (666,7 Liter CO + 333,3 Liter H₂)

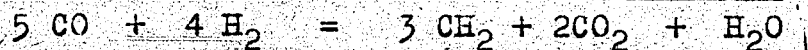
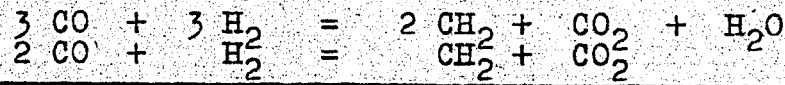
10	66,7	33,33	600	300	33,3	3,3	20,8	--
20	133,3	66,66	533,3	266,7	66,7	7,7	41,7	--
30	200	100	466,7	233,3	100	12,5	62,5	--
40	266,7	133,3	400	200	133,3	18,2	83,3	--
50	333,3	166,7	333,3	166,7	166,7	25	104	--
60	400	200	266,7	133,3	200	33,3	125	--
70	466,7	233,3	200	100	233,3	43,7	145,7	--
80	533,3	266,7	133,3	66,7	266,7	57,2	167	--
90	600	300	66,7	33,3	300	75	187,5	--
100	666,7	333,3	--	--	333,3	100	208	--

100	: 1	im Primärprod.	77	77	77	54	54	-	-
720	: 1		85	80	74	54	64	52	40
960	: 1		-	73	74	-	64	-	-
2400	: 1		-	68	59	-	50	-	-

Kommen wir nun auf unsere früheren Tabellen zurück, so besagt ihr wesentlicher Inhalt, daß, unter der Voraussetzung, daß sich die Umsetzung von CO + H₂ immer im selben Verhältnis d.h. nach der gleichen Gleichung vollzieht, für gleichen Co-Umsatz immer die gleichen Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen (und an CO₂ / Abgas und g H₂O/Ncbm erhalten werden müssen, unabhängig von Temperatur und Belastung. Daß der praktische Befund mit dieser Forderung einigermaßen in Einklang steht, zeigen folgende Zahlen, die aus den Kurven obiger Versuchsergebnisse abgelesen wurden.

Kontakt- belastung	Temp.	% CO-Umsatz	g fl.+feste KW/ cbm Sy.gas
Theorie	---	30	Umsetzung CO:H ₂ =1:1 62,4 Umsetzung CO:H ₂ =2:1 46,8
240 : 1	223	30	66
480 : 1	230	"	57
720 : 1	244	"	51
960 : 1	249	"	53
Theorie	---	40	Umsetzung CO:H ₂ = 1:1 83,2 Umsetzung CO:H ₂ = 2:1 62,5
240 :1	231	40	86
480 : 1	240	"	68
720 : 1	254	"	64

Sieht man zunächst einmal von den Ausbeutewerten für die schwächste Kontaktbelastung ab, so stimmen die übrigen Werte recht gut untereinander überein, zeigen aber beträchtliche Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Zahlen. Dies spricht dafür, daß die Umsetzungen nach anderen Gleichungen ablaufen. Rechnet man z.B. mit einer kombinierten Gleichung



so errechnet sich hieraus für einen 30 %igen CO-Umsatz eine Ausbeute von 56 g/Ncbm, wie es auch tatsächlich gefunden wird. Für einen CO-Verbrauch von 40% ergäbe sich 75 g/Ncbm, während die wirkliche Umsetzung aber nach der Gleichung $2 \text{ CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO}_2$ sich vollzieht. Beachtenswert ist aber, daß bei schwacher Kontaktbelastung die Umsetzung sich in dem gleichen CO:H₂-Verhältnis abspielt, wie es dem Kontakt angeboten wird.

Man kann nun hier gleich die Frage anschließen, wie steht es überhaupt mit der Umsetzung eines Synthesegases/ z.B. CO:H₂= 1:1? Wird dieses immer im gleichen Verhältnis umgesetzt oder ändert sich das auch z.B. mit der Temperatur? Mit Hilfe einer Faustregel, die man auch aus obigen Tabellen entnehmen kann, kann man diese Frage leicht beantworten.

Faustregel:

Wird das Synthesegas in dem gleichen Verhältnis umgesetzt, in dem es dem Kontakt angeboten wird, so ist angenähert

$$2 \times \%CO\text{-Umsatz} = g \text{ Ausbeute/Ncbm}$$

Ist dagegen das Umsetzungsverhältnis ein anderes, so ergeben sich andere Faktoren

Synthesegas CO : H ₂	Umsetzung im Verhältnis CO:H ₂	Faustregel
1 : 2	1 : 2	2 x CO-Umsatz & Ausbeute /Ncbm
	1 : 1	1,5x ----" ----
	2 : 1	1 x ----" ----
1 : 1	1 : 2	3 x ----" ----
	1 : 1	2 x ----" ----
	2 : 1	1,5x ----" ----
2 : 1	1 : 1	3 x ----" ----
	2 : 1	2 x ----" ----

Kehren wir nun wieder zu unserer Frage nach der Abhängigkeit des Umsetzungsverhältnisses von der Temperatur zurück, so brauchen wir nur für einen Fall bei verschiedenen Temperaturen den Quotienten aus Ausbeute/Ncbm und CO-Umsatz zu bilden. Diese Zahlen entnehmen wir z.B. unserer Tabelle ^K für die Belastung 720:1.

g Ausbeute/ Ncbm	220°	230°	240°	250°	260°	270°
	29	34	45	57	73	80
CO - Umsatz	13	19	25	36	45	56

Quotient : 2,2 1,8 1,8 1,6 1,6 1,4

Man erkennt also deutlich eine Abhängigkeit des Umsetzungsverhältnisses von der Temperatur. Je mehr die Temperatur ansteigt, umso mehr nähert sich das Umsetzungsverhältnis von anfangs CO:H₂ = 1:1 dem von CO&H₂ = 2:1. Von praktischer Bedeutung ist diese Erkenntnis für ein Stufenverfahren, bei dem man bei höherer Kontaktbelastung nicht die Temperatur beliebig hoch steigern kann, ohne Gefahr zu laufen, daß ein Gas ganz anderer Zusammensetzung den Ofen verläßt als vorne eingetreten war.

Das Verhältnis $\text{CO}:\text{H}_2$, in dem sich die Umsetzung vollzieht, ist nun aber scheinbar nicht nur von der Temperatur abhängig, sondern, so weit sich bis jetzt erkennen läßt, auch von der Art des Anfahrens. Während es bei Reproduktionsversuchen häufiger vorkam, daß selbst bei gleichem Kontakt zur Erzielung des gleichen CO -Umsatzes eine Temperaturverschiebung um einige Grad in Frage kam, trat bei der Untersuchung des genannten Kontaktes Fi 1263 bei einer Belastung von 240:1 und einem Synthesegas $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ eine erstaunlich große Differenz auf, die weit über das übliche zulässige Maß hinausging.

	210		220		225	230	235
	V. 508	V. 536	V. 508	V. 536	V. 508	V. 536	V. 508
% CO-Umsatz	10	40	25	47	28	69	55
g Ausbeute/ Ncbm	11	57	31	61	34	68	56
<u>g Ausb./Ncbm</u>	1,1	1,4	1,2	1,3	1,2	1,0	1,0
% CO-Umsatz							

Man erkennt mit Hilfe der Faustregel, daß der Versuch 508 das verwendete Synthesegas $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ im Verhältnis $\text{CO}:\text{H}_2 = 2:1$ umsetzt, während Versuch 536 dies erst bei höheren Temperaturen (ab 230°) tut nachdem der Kontakt zunächst das Gas im Verhältnis $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ umsetzte. Warum dieses eigenartige Verhalten eintritt, ist nicht geklärt. Es ist aber beachtenswert, daß der Versuch 508 mit Oelumlauflheizung gefahren wurde und sich also so benahm, wie der andere Versuch bei höherer Temperatur. Partielle Ueberhitzungen scheinen hier- trotz Oelumlaufl nicht ausgeschlossen, wofür auch andere Versuche in solchen Oefen sprechen. -

Zum Schlusse geben wir noch eine Tabelle über die Zusammensetzung des Primärproduktes und die Verschiebung der Siedegrenzen mit der Synthesetemperatur. Als Beispiel dienten Durchschnittswerte aus 5 Versuchen, die mit einer Belastung von 720 : 1 mit einem Synthesegas $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ gefahren wurden.

Siedegrenzen	220	230	240	250	260	270
- 195°	5	7	10	16	25	36
195 - 250°	2	4	6	9	12	13
250 - 320°	8	9	10	11	11	11
320 - 450°	15	18	20	21	21	19
450 $^\circ$	70	62	54	43	31	21
> 320°	85	80	74	64	52	40

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

Um für spätere Versuche Vergleichsmöglichkeiten zu haben, geben wir nachstehend noch Daten der Paraffinfraktion, die für die Oxydationsfähigkeit von Bedeutung sein können:

% - Olefingehalt

Kontaktbelastung	220°	230°	240°	250°	260°	270°
240 : 1	33	33	32	33	-	-
480 : 1	37	37	-	-	-	-
720 : 1	38	35	35	33	33	29
960 : 1	-	38	36	32	35	-
2400 : 1	-	38	37	39	-	-

% - Alkoholgehalt

240 : 1	20	17	9	5	-	-
480 : 1	26	22	-	-	-	-
720 : 1	23	11	12	12	5	4
960 : 1	-	20	15	8	3	-
2400 : 1	-	-	-	-	-	-

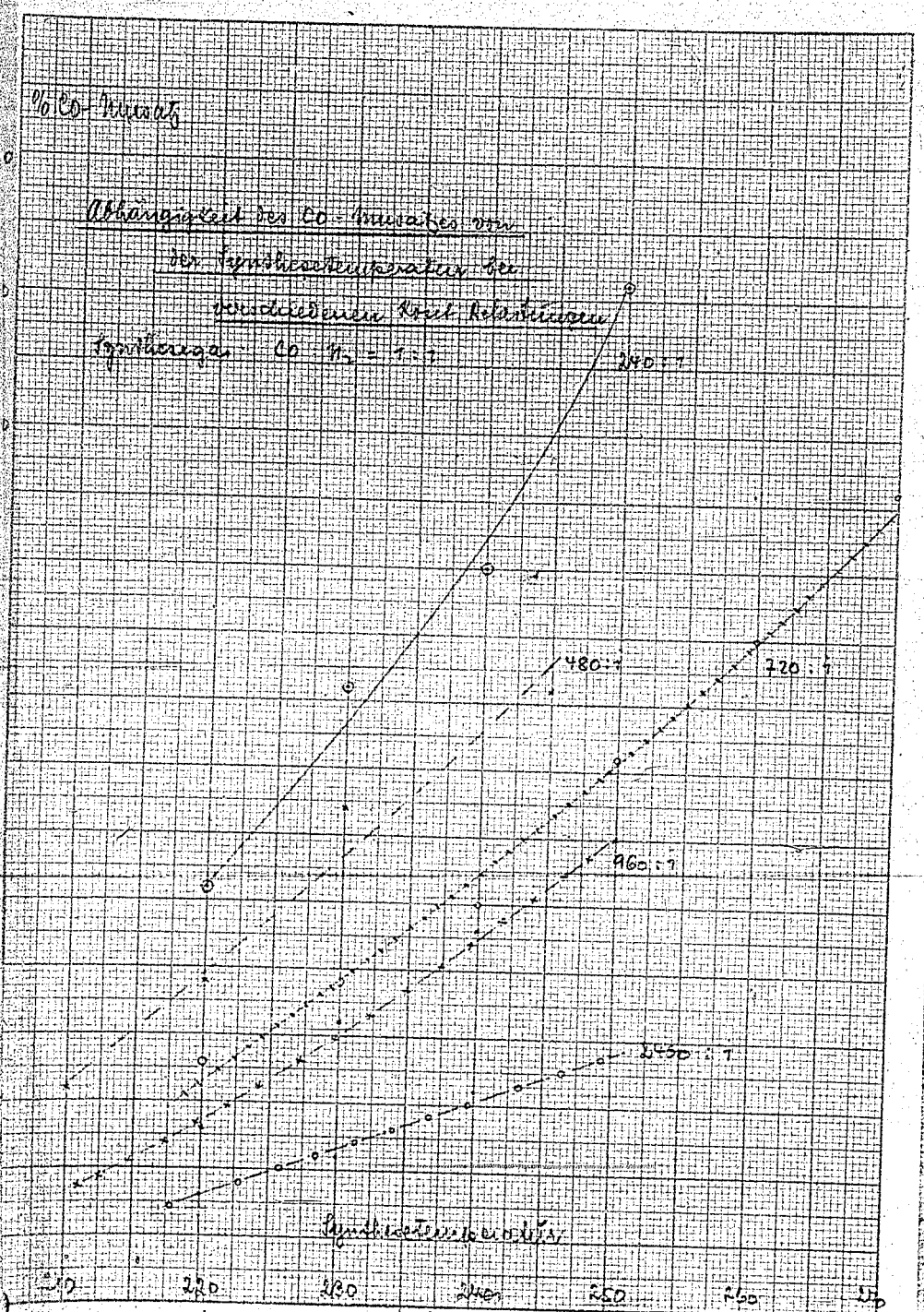
% - Geradkichtigkeit

240 : 1	79	84	80	82	-	-
480 : 1	74	82	79	-	-	-
720 : 1	81	78	80	75	76	67
960 : 1	-	82	78	-	-	-
2400 : 1	-	80	81	77	-	-

Um sich über die Leistungsfähigkeit unseres Eisen-Kupfer-Magnesiumoxyd-Kalium-Kieselgur-Kontaktes eine Vorstellung machen zu können, gebennd anschließend als letzte Tabelle die Raumzeitausbeuten in kg/Tag/Liter Kontaktraum, ausgerechnet auf Grund der Ausbeutezahlen von Seite 5. Es sei dabei daran erinnert, daß für Kobalt die entsprechende Zahl 0,32 ist. (Anleitung 100 : 1)

240 : 1	5,76 Cbm/Tag	0,32	0,51	0,59	0,64	-	-
480 : 1	11,52 "	0,48	0,67	-	-	-	-
720 : 1	17,28 "	0,50	0,59	0,78	0,99	1,2	1,4
960 : 1	23,05 "	0,23	0,62	0,99	1,22	-	-
2400 : 1	57,6 "	-	0,46	0,69	0,92	-	-

W.M.
15.5.42.



G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.

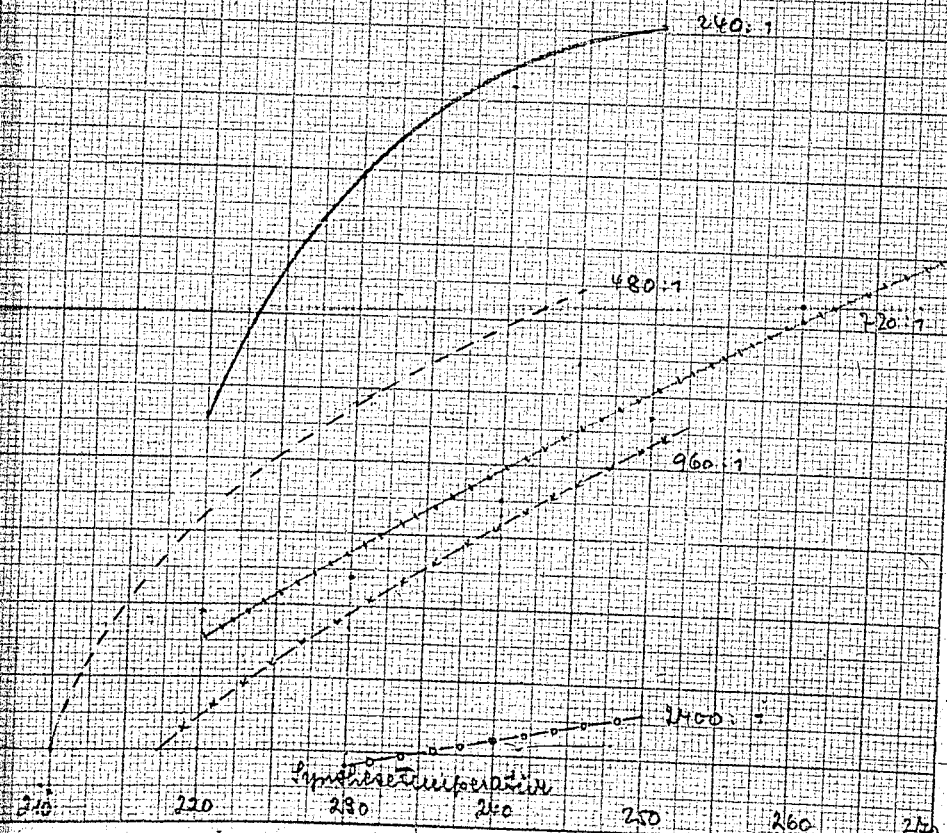
DIN-Format A 5 T (148 x 210 mm)

g Luft / Kubm

Abhängigkeit der abgesetzten Nm^3 von der

T_g -Temperatur bei wechselnder Kontakt-
belastungen

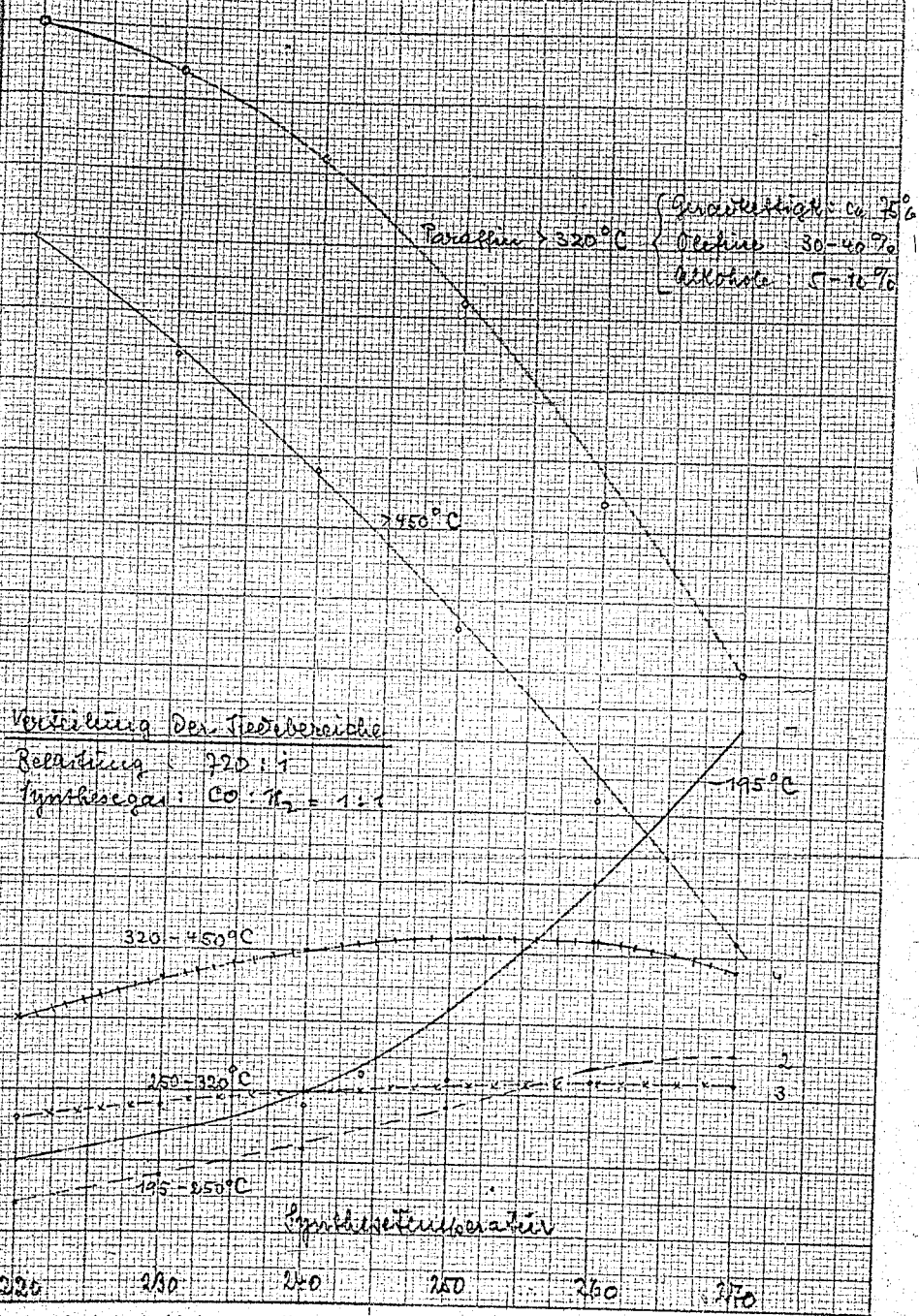
T_g -Gas CO_2 H_2 = 1:1



G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

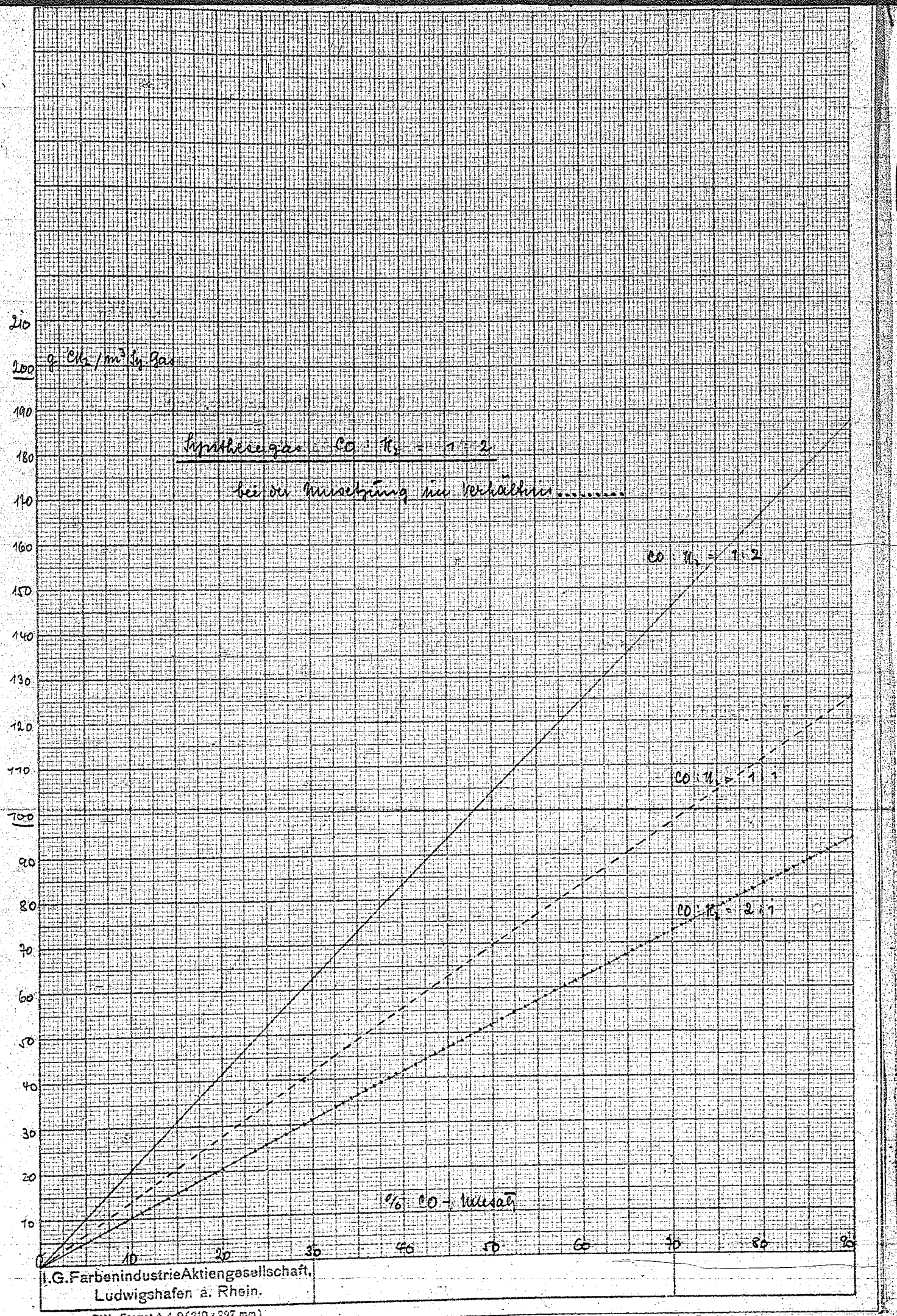
DIN-Format A 5 T (148 x 210 mm)

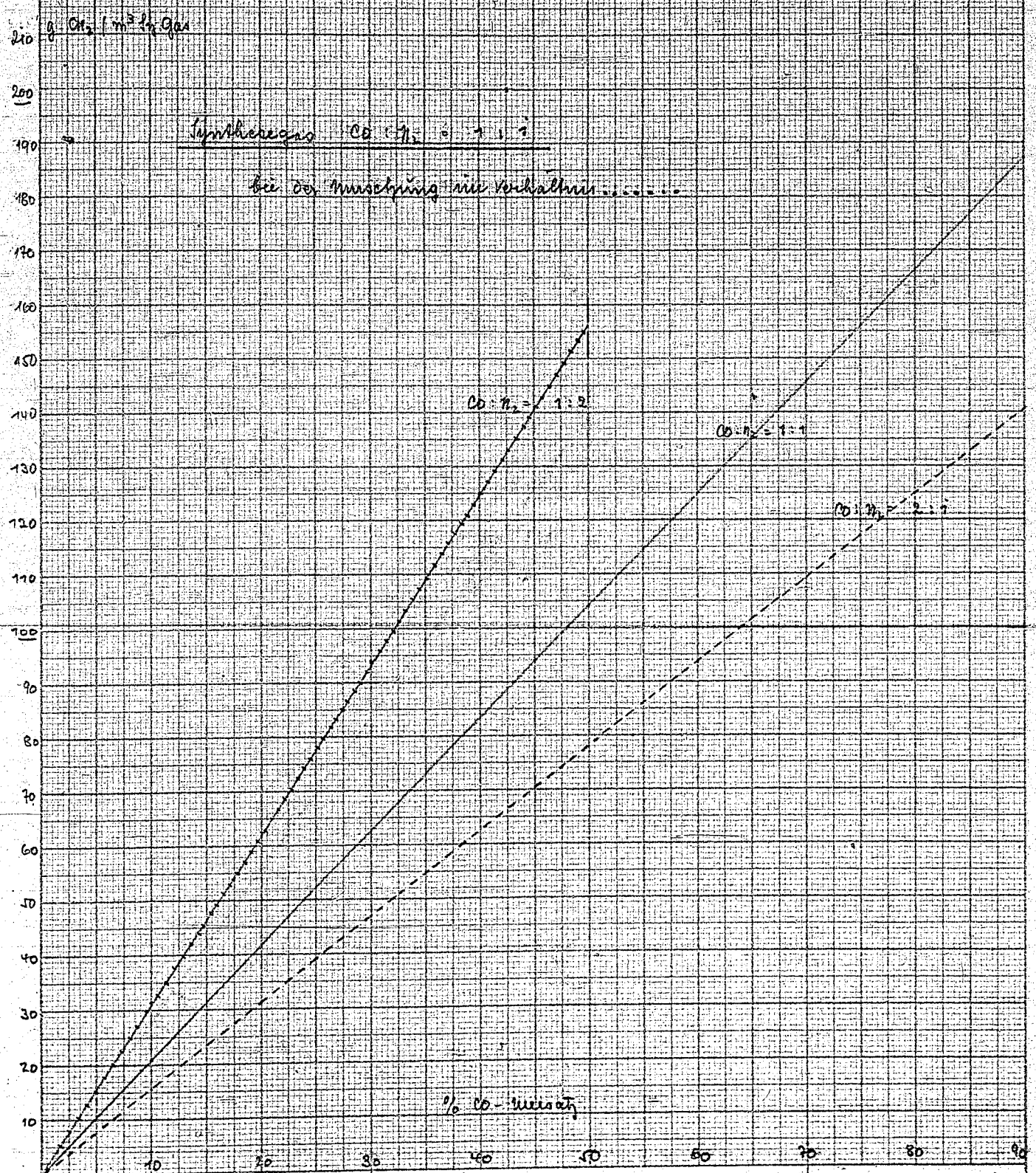
in Kilogramm



G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

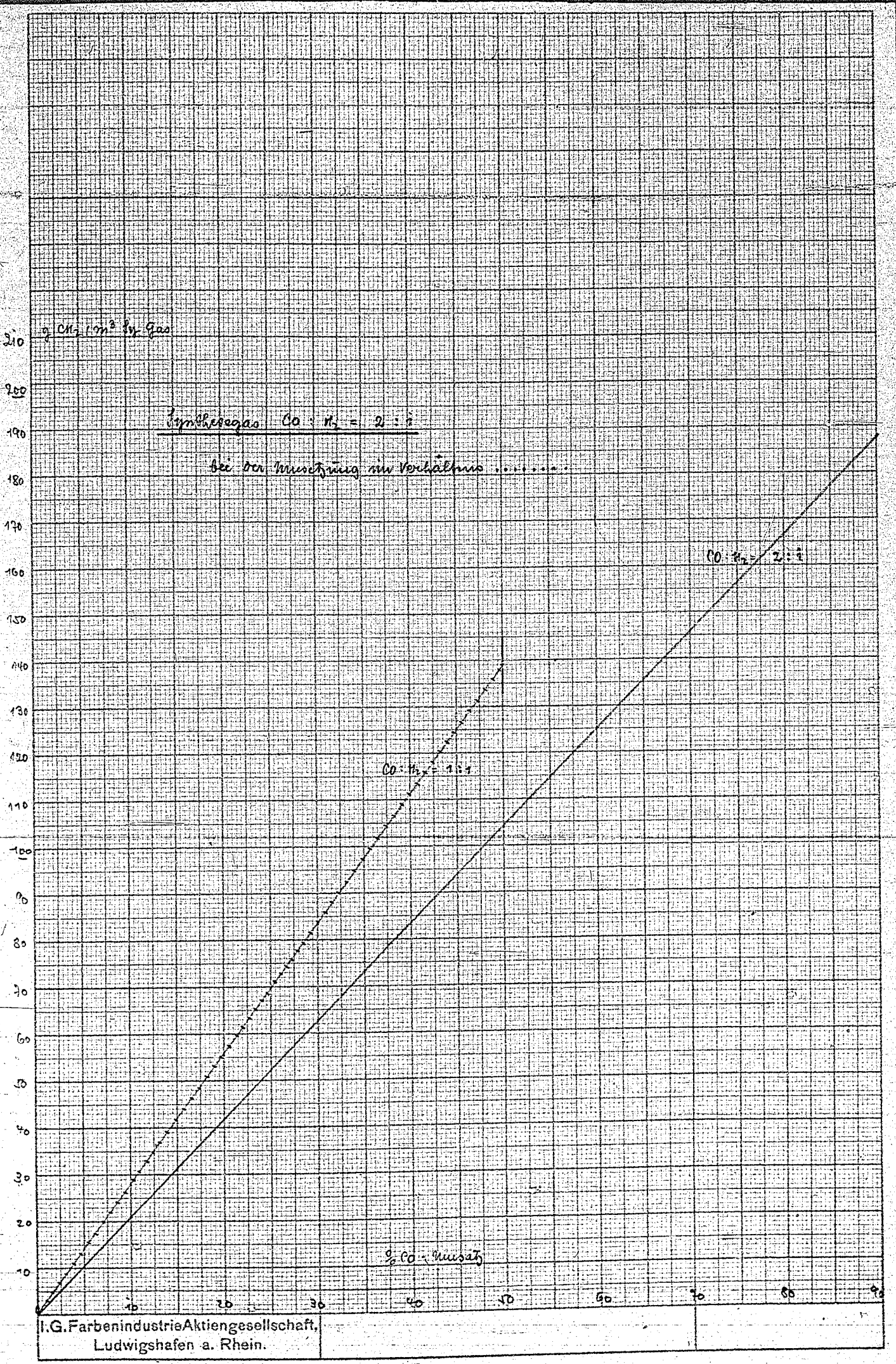
DIN-Format A 5 T (143 x 210 mm)





I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)



DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

B 467

Betr. Synthese der Fettsäureester und Fettsäuren durch Einwirkung
von Kohlenmonoxyd auf Olefine und Alkohol bzw. Wasser.

(2. Bericht)

Bericht der Herren Dr. KRÖPER
Dr. SCHLENK
Dr. PISTOR

vom 26. Februar 1942.

Herrn
Dr. Pistor
z. Verbleib

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN AM RHEIN.

Synthese der Fettsäureester und Fettsäuren durch
Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf Olefine uAlkohol bzw.Wasser.

(2. Bericht)

Bericht Dr.KRÖPER, Dr.SCHLENK und Dr.PISTOR
(August 1940 -- Dezember 1941)

26.2.1942.

Synthese der Fettsäureester und Fettsäuren durch
Einwirkung von Kohlenoxyd auf Olefine u. Alkohole bzw. Wasser.

(Zusammenfassender Bericht)

E i n l e i t u n g .

Im 1. Bericht war über die Entwicklung der Katalysatoren zur Synthese der Fettsäureester, die Ermittlung der günstigsten Reaktionsbedingungen und der dabei auftretenden Nebenreaktionen (Carbonsäuren aus Alkoholen) berichtet worden. Als beste Katalysatoren waren dort die Jodide der carbonylbildenden Metalle bzw. die Schwermetalljodide (CuJ und AgJ) im Gemisch mit diesen festgestellt worden. Dabei wurden ausschliesslich Katalysatoren ohne Träger verwendet, in diskontinuierlicher Arbeitsweise in Autoklaven. Die weiteren Arbeiten sollten Trägerkatalysatoren und jodfreie Katalysatoren entwickeln und das Verfahren kontinuierlich gestalten. Ferner sollten die Erfahrungen dieser Versuche in grossen Ansätzen erprobt und die Möglichkeit der Aufarbeitung mit dem gewonnenen Material versucht werden.

Die nachfolgende Übersicht bringt eine Zusammenstellung der ausgeführten Versuchsreihen.

A) Diskontinuierliche Arbeitsweise.

I. Fettsäureester.

- a) Kupferjodür mit R.Ni, Kupferjodür mit Ni auf Trägern (Kieselgel, Kieselstränge, Bimsstein, Tierkohle).
- b) Kupferbromür, Kupferchlorür und Kupfer(2)chlorid mit R.Ni.
- c) Silberjodid und R.Ni.
- d) Jod und Ni-Al-Cu-Legierungen.

II. Fettsäuren.

- a) Versuche mit CuJ und CuCl.

Katalysatoren mit Ni und CuJ bzw. Ni und CuCl auf Kieselsträngen mit und ohne Cr_2O_3 sowie Mn_2O_3 .

- b) Versuche mit NH_4Cl als Halogenspender in Verbindung mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Ni-Cu-Cr auf Kieselgel und -strängen, metall. Ni aus Carbonyl.

Einfluss von Fremdgasen auf Lebensdauer der Katalysatoren: CO_2 , H_2 oder Luft.

- c) Chlorkohlenwasserstoffe als Halogenspender in Verbindung mit Ni-Cu-Cr auf Kieselsträngen.

Beeinflussung der Reaktion durch Emulgatoren.

d) Fettsäuresynthese ohne Mitverwendung von Halogen als Aktivator.

Katalysatoren: Ni-acetat, Nickelmetall aus Carbyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Nickel auf Trägern.

e) Fettsäuresynthese mit anderen Metallen als Katalysatoren:

1.) W und Mo bei Gegenwart von CuJ.

2.) V und Sb bei Gegenwart von CuJ und Spuren Ni.

3.) Ni-amalgam.

4.) Ni-Al-Cu-Legierung.

f) Kobalt als Katalysator.

R.Co und CuJ, Co auf Träger mit CuJ,
CO-Ni-Cu-Cr auf Träger.
mit

g) Eisen und Eisenverbindungen als Katalysator.

Die vorangegangenen Versuche wurden mit Olefinen verschiedener Herkunft durchgeführt.

III. Synthese der Thioester.

IV. Synthese der Glykolester.

V. Nebenreaktion: Konvertierung des CO-Wasserdampfgemisches, Hydrierung, Oxoreaktion.

B) Versuche im 120 Ltr.-Autoklaven in grösserem Masstab.

Diese Versuche wurden mit einem Teil der unter A) erwähnten Katalysatoren unter ähnlichen Arbeitsbedingungen durchgeführt.

Ferner wurde die Abtrennung der unverseifbaren Anteile von den Fettsäuren in technischem Masstab untersucht.

C) Kontinuierliche Arbeitsweise.

Versuche im Rieselofen:

1.) mit jodhaltigen Katalysatoren zu Fettsäuren und Fettsäureester.

2.) mit NH_4Cl und Nickelkatalysatoren.

3.) mit Halogenkohlenwasserstoffen und Ni-Katalysatoren.

4.) Versuche ohne Halogen.

5.) Verwendung von Emulgatoren.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Verwendung von R.Ni und CuJ sowie von Ni und CuJ auf Trägern als Katalysatoren bei der Fettsäureestersynthese aus Olefinen, Alkohol und Kohlenoxyd ergab Umsätze von 80-85% (Höchstumsätze von 95%)¹⁾. Am besten erwiesen sich Kieselgel und Tierkohle als Träger. Die entsprechenden Versuche im 120 Ltr.-Autoklaven ergaben niedrigere Ausbeuten (70%). Die erforderlichen Nickelmengen (3 - 0,3%) sind gering²⁾.

Die Nebenreaktionen - Bildung freier Fettsäure und Carbonsäure sowie Carbonsäureester - konnten nicht beseitigt werden. Es entstanden stets 15-25% freie Fettsäuren, während 25-30% des angewandten Alkohols in Propionsäure umgewandelt wurden³⁾. Das CuJ zersetzte sich unter den Reaktionsbedingungen langsam unter Jodabgabe⁴⁾.

Die Anwendung von Legierungen mit der Zusammensetzung Ni-Al-Cu bei Gegenwart von J, mit dem Ziel, die Synthese unter Vermeidung von Ni-carbonyl durchzuführen, ergab nur sehr gute Umsätze bei den nicht carbonylfesten Legierungen. Es zeigten sich jedoch Unterschiede in der Carbonylbildung bei diesen Versuchen⁵⁾. Die Unterdrückung der Carbonylbildung brachte auch die Reaktion zum Stillstand.

Kupferbromür und Kupferchlorür mit R.Ni ergaben etwa die gleichen Umsätze wie die entsprechenden Versuche mit CuJ, doch erfolgt hier die Zersetzung noch schneller unter Kupferabscheidung⁶⁾. Silberjodid ergab geringere Umsätze.

Die Synthese der freien Fettsäuren durch Anwendung von Wasser anstelle von Alkohol kann durch Anwendung der gleichen Katalysatoren CuJ bzw. CuCl mit R.Ni oder CuJ und Ni auf Träger bei Anwendung etwas höherer Temperatur mit den gleichen Umsätzen (bis 95%) durchgeführt werden⁷⁾.

Ein weiterer Fortschritt war der Ersatz des Jods durch NH₄Cl als Halogenspender. Ammonchlorid ergab mit Ni, Ni(CO)₄ oder Ni auf Trägersubstanz teils mit Kupfer und Chromoxyd als Katalysator Umsätze von 72-92%⁸⁾.

-
- 1) Ber.Dr.KRÖPER, S.1-2 und Tab. 1-5.
 - 2) Ber.Dr.SCHLENK, S.2 und 3, Fig.1.
 - 3) Ber.Dr.KRÖPER, S.2; Ber.Dr.SCHLENK, S.3.
 - 4) Ber.Dr.SCHLENK, S.2.
 - 5) Ber.Dr.PISTOR, S.3 und Tab.
 - 6) Ber.Dr.KRÖPER, S.2 und 3, Tab.3 und 6.
 - 7) Ber.Dr.KRÖPER, S.3 und Tab. 7, 8 und 9.
 - 8) Ber.Dr.KRÖPER, S.4 und 5 und Tab. 10-16.

Die Versuche im 120 Ltr.-Autoklaven zeigten auch bei diesen Katalysatoren niedrigere Umsätze.⁹⁾

Fremdgase (CO_2 und H_2) brachten keine Verlängerung der Lebensdauer des Katalysators¹⁰⁾, die durch Luft stark verkürzt wird. Durch Zusatz geringer Mengen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kann die alte Wirksamkeit wieder erreicht werden¹¹⁾.

Es zeigte sich, dass die Fettsäuresynthese auch ohne Halogen nur mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oder Ni-metall mit guten Umsätzen durchgeführt werden kann¹²⁾. Die Reaktion verläuft ohne Halogen etwas träger. Es wurden jedoch Umsätze von 70-95% erzielt. Ni-metall ergibt geringere Ausbeuten als $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Die entsprechenden Versuche im 120 Ltr.-Autoklav liegen noch darunter, sind aber noch nicht einwandfrei durchzuführen gewesen¹²⁾.

Andere carbonylbildende Metalle, wie Mo und W, ergeben mit CuJ gleichfalls gute Umsätze¹³⁾.

Ebenso verhalten sich die Metalle der 5. Gruppe des period. Systems (Antimon und Vanadin), die bei Gegenwart von CuJ und Spuren Nickel Umsätze bis zu 88% ergeben¹⁴⁾.

Organisch gebundenes Ni und Ni-amalgam waren als Katalysatoren schlecht, ebenso Kobalt, das in gleicher Weise wie Ni auch mit CuJ angewandt wurde (Höchstumsatz 42%)¹⁵⁾.

Ebenso wenig eignet sich Eisen und die Eisenverbindungen als Katalysatoren.

Die Thio- und Glykolester waren nur in schlechter Ausbeute darstellbar.

Die Nebenreaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ist abhängig von der anwesenden Ni- und H_2O -Menge. Bei Anwendung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und wenig Wasser in Abwesenheit oberflächenaktiver Stoffe tritt nur geringe Konversion auf. Die CO- und H_2O -Anlagerung läuft der Hydrierung und möglichen Oxoreaktion voraus, wie sich aus der Untersuchung der nicht in Fettsäure umgesetzten Olefinanteile ergab¹⁶⁾.

Die Versuche im 120 Ltr.-Autoklaven ergaben stets um etwa 15-20% niedrigere Ausbeuten als in den entsprechenden Kleinversuchen.

-
- 9) Ber., Dr. SCHLENK, S. 2 und 3, Tab. 1 und 2.
10) Ber., Dr. KRÖPER, S. 5 und Tab. 13.
11) Ber., Dr. KRÖPER, S. 5 und Tab. 15.
12) Ber., Dr. SCHLENK, S. 3; Ber., Dr. KRÖPER, S. 5 und 6 und Tab. 19-21.
13) Ber., Dr. KRÖPER, S. 7 und Tab. 18.
14) Ber., Dr. KRÖPER, S. 7 und Tab. 17 und 18.
15) Ber., Dr. KRÖPER, S. 8 und Tab. 25.
16) Ber., Dr. KRÖPER, S. 9-10 und Tab. 19-21, 27, 30 und 31.

Die Ursache hierzu liegt wohl an der Durchmischung. Eine entsprechende Änderung des Rührers muss noch erprobt werden¹⁷⁾.

Die Abtrennung der unverseifbaren Anteile von den Fettsäuren musste infolge der andersartigen Struktur der Fettsäuren nach dem an sich bekannten Oppauer Verfahren erneut in technischem Massstab geprüft werden.

Die Vortrennung liess sich bis auf 6-8% Olefinanteile in der Fettsäure durchführen¹⁸⁾. Die weitere Abtrennung im Hochdruckverdampfer ist noch in Bearbeitung.

Die kontinuierliche Arbeitsweise im Rieselverfahren ergab bisher nicht die Umsätze der diskontinuierlichen Arbeitsweise (Höchstumsatz 67%) bei der Darstellung der Ester und Fettsäuren. Die Versuche zeigten auch hier, dass die Reaktion ohne Jod wesentlich träger verläuft und $Ni(CO)_4$ der eigentliche Katalysator ist¹⁹⁾.

Es erweist sich deshalb als notwendig, $Ni(CO)_4$ im Kreisgas mitzuführen. Infolge der unterschiedlichen Dampfdrücke²⁰⁾ der Reaktionsteilnehmer muss das Kreisgas auf Reaktionstemperatur beheizt werden. Über die Ergebnisse mit dieser Versuchsanordnung²¹⁾ wird demnächst berichtet.

Weitere Arbeitsrichtung:

Entwicklung der kontinuierlichen Arbeitsweise im Sumpf- oder Rieselverfahren.

Verarbeitung von Synthese-Olefinen.

Vollkommene Abtrennung des Unverseifbaren von den Fettsäuren im Hochdruckverdampfer.

Krüper

- 17) Ber. Dr. SCHLENK, S. 3.
18) Ber. Dr. SCHLENK, S. 4-5, Fig. 2
19) Ber. Dr. KRÜPER, S. 11-13, Abb. 1 und 3-7a.
20) Ber. Dr. KRÜPER, S. 13-16.
21) Ber. Dr. KRÜPER, Abb. 2.

Synthese der Fettsäureester und Fettsäuren.

(Bericht Dr. KRÖPER vom August 1940 bis Dezember 1941)

Im letzten Bericht waren als Katalysatoren hauptsächlich Nickeljodid und -bromid sowie metallisches Nickel in Verbindung mit Schwermetalljodiden ohne Träger in diskontinuierlicher Arbeitsweise zur Synthese der Fettsäureester beschrieben. Als Ausgangsmaterial wurde vorwiegend Oktadecylen verwendet.

Die weiteren Arbeiten sollten sich auf die Entwicklung der jodfreien Katalysatoren, sowie der Trägerkatalysatoren und der diskontinuierlichen Arbeitsweise erstrecken.

A) Diskontinuierliche Versuche.

I. Fettsäureester.

a) Kupferjodid als Katalysator.

1.) Ohne Träger mit CuJ als Katalysator bei Gegenwart von Raney-Nickel konnten Ausbeuten bis zu 93% erreicht werden. Eine Steigerung der CuJ -Menge über 1,2% (ber. auf Olefin) bringt keine Steigerung der Ausbeuten mit sich, sondern eher eine Verschlechterung.¹⁾ Der Zusatz von Sauerstoff in geringen Mengen beeinflusst die Reaktion nicht, auch nicht bei Gegenwart von V_2O_5 .²⁾

Bei 60% der Versuche lagen die Umsätze zwischen 82 - 93,5%. Ni-phosphat³⁾ und CuJ ergibt nur sehr geringe Umsätze. Ni-borat³⁾ ergibt mit CuJ einen Umsatz von 82%. Das Ni-borat wird unter Bildung von $Ni(CO)_4$ zersetzt. Jodsäure wird unter Jodausscheidung zersetzt und ergibt einen Umsatz von 78% (Wirkung von NiJ_2).

Die Bildung von freier Fettsäure neben Ester konnte nicht verhindert werden. Bei Verwendung von Äthanol liegt das Verhältnis von Fettsäureester zu Fettsäure etwa zwischen

-/-

1) Tab. 1 und 2.
2) Tab. 2, Vers. 1274 und 1275.
3) Tab. 1, Vers. 1165 und 1169.

Bericht Dr. Kröper

86-78% : 14-25%. Bei Verwendung von Methanol etwa umgekehrt. Die Nebenreaktion der Bildung von Propionsäure bzw. Propionester lag in der Grössenordnung von 25-30% des angewandten Alkohols, davon waren nur etwa 10% in Form freier Säure vorhanden.

2.) CuJ und Ni auf Träger aufgebracht.

Bringt man CuJ und Ni auf Trägersubstanzen auf, so zeigt sich, dass die Ausbeuten etwa die gleichen sind.

Bei Verwendung von Kieselsträngen betragen die besten Umsätze 70-95%, jedoch mit starken Schwankungen. Ein Zusatz von Zn hatte keine aktivierende Wirkung⁴⁾. Mit fallendem Ni-Gehalt verringert sich der Umsatz⁵⁾. Kieselgel bewährte sich besser als Trägersubstanz, ebenso Tierkohle⁶⁾. Es wurden Ausbeuten zwischen 80-95% erreicht. Verwendet man CuJ auf Kieselgel bei Gegenwart von R.Ni, so erhält man schlechtere Umsätze⁷⁾. Bimsstein ergab eindeutig schlechtere Ausbeuten, es entstand jedoch fast reiner Ester und wenig freie Propionsäure⁸⁾.

Das Verhältnis von Fettsäureester zu freier Fettsäure blieb etwa das gleiche wie bei den Versuchen ohne Trägersubstanz. Das gleiche gilt für die Bildung von Propionsäure bzw. Propionsäureäthylester[†]). Die Versuche in kleinen Schüttelbomben (in den Tabellen: angewandte Menge 75 g) ergaben stets schlechtere Umsätze als in Rollbomben. Bei mehrmaliger Verwendung von Kupferjodür zeigte sich, dass dieses allmählich an Jod verarmte⁹⁾.

Bei diesen Versuchen wurde eine Reaktionstemperatur von 270° und Drucke von etwa 200 Atm. angewandt.

b) Kupferbromür.

Auch mit Kupferbromür¹⁰⁾ wurden Ausbeuten bis 90% erreicht, wobei allerdings die Hauptmenge des CuBr unter Ausscheidung von metallischem Kupfer zersetzt wurde.

-/-

4) Tab. 4, Vers.1344.
5) Tab. 4, Vers.1360.
6) Tab. 4.
7) Tab. 4, Vers.1064, 1069, 1087, 1109.
8) Tab. 5, Vers.1223.
9) Tab. 3, Vers.1341.
10) Tab. 3.

+) (S.a.Ber.Dr.SCHLENK, S.3)

c) Kupferchlorür als Katalysator.

CuCl mit R.Ni ohne Träger¹¹⁾.

Es wurden etwa die gleichen Umsätze erzielt, wie bei Verwendung von CuJ (Höchstausbeute: 89,3%). Die Anwendung von Methanol führte zu den gleichen Ergebnissen wie Äthanol. Der grösste Teil des Kupferchlorürs war jedoch unter Bildung von metallischem Kupfer zersetzt. Das Verhältnis von Fettsäureester zu Fettsäure betrug etwa 83:17% bei Verwendung von Methanol¹²⁾.

d) Silberjodid.

Die Verwendung von Silberjodid¹³⁾ in Verbindung mit R.Ni führte zu etwas schlechteren Umsätzen (50-78%). Silberjodid scheint jedoch etwas stabiler zu sein.

Die in obigen diskontinuierlichen Versuchen erprobten Katalysatoren von CuJ und CuCl mit Ni auf Träger wurden zur Synthese von Estern auch in Rieselöfen ausprobiert. (Siehe Teil II).

II. Synthese der freien Fettsäure.

Die günstigen Ergebnisse bei der Synthese der Ester mit Metallcarbonylen waren der Anlass, das Verfahren auf die Darstellung der freien Säuren zu übertragen.

a) CuJ und CuCl.

1.) Versuche mit Oktadeoylen¹⁴⁾.

Sowohl mit CuJ und R.Ni wie mit den entsprechenden Katalysatoren, welche CuJ und Ni auf Kieselsträngen enthalten, wurden Umsätze bis zu 95% erreicht.

Die Reaktionstemperatur wurde auf 285-290° erhöht. Es wurden stets 100 Atm.CO aufgepresst und die Bombe dann auf Reaktionstemperatur erhitzt, sodass bei 290° der Druck etwa 200 Atm.CO beträgt. Der Partialdruck des Wasserdampfes bei dieser Temperatur beträgt 76 Atm., sodass sich ein Druck von ca. 276 Atm. einstellen musste,^{+) falls keine CO-Aufnahme er-}

-/-

11) Tab. 6.
12) Tab. 6, Vers. 1279.
13) Tab. 2.
14) Tab. 7.

+) ohne Berücksichtigung der Bildung von Ni(CO)₄ und Löslichkeit,

folgt. Bei geringem Jodgehalt waren die Umsätze schlecht¹⁵⁾. Zusatz von Na-Seife der "Oktadecylen-Fettsäure" ergab eine Verschlechterung des Umsatzes¹⁶⁾.

2.) Versuche mit Crackolefin¹⁵⁾

CuJ und Ni auf Kieselsträngen.

Anstelle von Oktadecylen wurde später ausschliesslich Crackolefin verwendet. Die Umsätze sind sowohl auf das eingesetzte Öl wie auf die in diesem Öl enthaltenen Olefine berechnet, sie bewegten sich in gleicher Höhe wie bei Oktadecylen. Höchstumsätze 90-95%. Mit niederem CO-Druck erfolgt nur geringe CO-Aufnahme¹⁷⁾. Der Zusatz von Cr_2O_3 (0,7%) brachte keine Steigerung der Ausbeute. Der Werkstoff des Autoklaven war ohne Einfluss auf den Umsatz.

CuCl und Ni.

CuCl auf Kieselsträngen mit R.Ni sowie CuCl und Ni auf Kieselsträngen ergaben gute Umsätze an Fettsäuren, teilweise bis 86 und 94%. Bei wiederholter Verwendung des Katalysators sank dessen Aktivität, welche wieder durch Zugabe von Ni und Cl erreicht wurde¹⁸⁾.

Auch CuCl_2 mit R.Ni ergab einen Umsatz von 75%¹⁹⁾.

b) Ersatz des Jods durch NH_4Cl .

Die günstigen Ergebnisse bei Verwendung von CuCl und R.Ni legten den Gedanken nahe, mit Cu und Ni in Gegenwart halogenhaltiger Stoffe, wie NH_4Cl und Halogenkohlenwasserstoffen, die Katalyse auszuführen. Ni und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ergeben sowohl mit und ohne Zusatz von Cu günstige Umsätze (72-89%)²⁰⁾ mit NH_4Cl .

Bei den Versuchen mit Trägerkatalysatoren wurde der Zusatz von Cu trotzdem beibehalten, um eine Fixierung des Halogens und eine Stabilisierung der katalytischen Wirksamkeit zu erreichen. Die Haltbarkeit der Katalysatoren ist abhängig von der vorhandenen Nickelmenge. Die Art des Trägers ist im wesentlichen ohne Einfluss auf den Umsatz, soweit es sich um Kieselstränge und

15) Tab. 7, Vers. 1377, 1379.

16) Tab. 7, Vers. 1400.

17) Tab. 8, Vers. 1427.

18) Tab. 9, Vers. 1448, 1456, 1480-1489, 1496.

19) Tab. 9, Vers. 1461.

20) Tab. 10.

Kieselgel handelt.

Bei etwa 4maliger Verwendung sinkt die Ausbeute rasch ab; durch Zufuhr von etwa 2% $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (ber. auf Olefin, entsprach ca. 0,7% Ni) kann die Ausbeute konstant gehalten werden²¹⁾. Man kann Kupfer auch allein auf den Träger verwenden und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zusetzen²²⁾.

Wird der gleiche Versuch mehrmals mit 2% $\text{Ni}(\text{CO})_4$ versetzt, so kann die Ausbeute bis auf 92% gesteigert werden.²³⁾ Daraus ergibt sich, dass eine Führung des gasförmigen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Kreisgas beim kontinuierlichen Verfahren zu praktisch quantitativen Ausbeuten führen muss.

Die Einwirkung von Fremdgasen ergab folgendes Bild:

Bei Zusatz von CO_2 (10%) zum Kohlenoxyd tritt ein Abfall der katalytischen Wirksamkeit nach 6maliger Verwendung des Katalysators ein. Das gleiche Bild ergibt die Mitverwendung von Wasserstoff (10%). Hingegen sinkt bei Verwendung von nur 5% Luft im $\text{CO} = 1\%$ Sauerstoff der Umsatz ^{schon} nach zweimaliger Verwendung fast auf 0.²⁴⁾

Zugabe von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ergibt praktisch wieder die alte Wirksamkeit. Die Vermeidung von Sauerstoff und sauerstoffhaltigem Wasser ist also wichtig.

- e) Der Ersatz von NH_4Cl durch Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Hexachloräthan, brachte etwa die gleichen Ergebnisse wie die Verwendung von NH_4Cl . Die Wirkung der Katalysatoren nahm jedoch schneller ab.

Die Verwendung von ca. 3% Ammoniumseife (aus Crackolefin-Fettsäure und NH_3 ²⁵⁾) beeinflusste die katalytische Wirksamkeit weder in günstigem noch in schlechtem Sinne.

- d) Synthese der Fettsäure ohne Halogenzusatz.

Beim weiteren Arbeiten zeigte es sich, dass bei der Synthese der freien Fettsäure das Halogen vermieden werden kann.⁺ Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen verläuft die Synthese der Fettsäureester in Abwesenheit von Halogen wesentlich träger. Schon beim

21) Tab. 10, 11, 12 und 14.

22) Tab. 15.

23) Tab. 12, Vers. 1617, 1622, 1625, 1627, 1696, 1701, 1710;
Tab. 14, Vers. 1714, 1720, 1726.

24) Tab. 15.

25) Tab. 16.

+) (S.a. Ber. Dr. SCHLENK, S. 3)

Ersatz des Jods durch Chlor erhält man bei der Ester-Synthese wesentlich schlechtere Umsätze²⁶⁾. Wahrscheinlich bildet sich bei der Synthese der freien Fettsäure in Gegenwart von Wasser fettsaures Nickel, welches dann die Rolle des Katalysators übernimmt. Die Bildung von fettsaurem Nickel ist beim wasserfreien Arbeiten, z.B. in Alkohol, wesentlich geringer.

Die besten Katalysatoren sind die gleichen, wie bei Verwendung von NH_4Cl , sodass die katalytische Wirksamkeit des letzteren nur wenig ins Gewicht fällt.

- 1.) Ni-acetat eignet sich ganz ausgezeichnet als Katalysator und ergibt etwa 89% Umsatz²⁷⁾.
- 2.) Ni-metall aus Carbonyl in Mengen von 4% ergibt sehr schwankende Umsätze (Höchstumsatz 91%, mittlere Umsätze zwischen ca. 50-70%²⁸⁾.
- 3.) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Mengen von 4,0% (= 1% Ni-metall auf das Olefin berechnet) zeigt zwar ebenfalls starke Schwankungen; doch liegen hier die Ausbeuten schon wesentlich höher, obwohl der Zusatz von Ni gegenüber den Versuchen mit Nickel nur etwa 25% beträgt.²⁹⁾ Bei 21 Versuchen mit 4% $\text{Ni}(\text{CO})_4$ lagen bei 4 Versuchen die Umsätze zwischen 87,5 - 99% (effektiv 85 bis 97%), bei 5 Versuchen zwischen 70-83%, bei 6 Versuchen zwischen 50-70%, für den Rest darunter.
- 4.) Auch mit Ni auf Träger (Kieselgel) mit Cu und Chrom wurden gute Umsätze erzielt (Höchstausbeute 90%)³⁰⁾. Bei mehrmaliger Verwendung sank der Umsatz, konnte aber durch Zusatz von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (2%) wieder verbessert werden. Es ist auffallend, dass auch mit Träger-Katalysatoren, obwohl sie in grösserer Menge angewandt wurden, etwa 4% Ni auf Olefin berechnet, trotz besonders grosser Oberfläche^{die Umsätze} im Durchschnitt niedriger lagen als bei den Versuchen mit der um 75% geringerer Ni-carbonylmenge. Auffallend ist die grosse Menge CO_2 und H_2 im Restgas, was auf eine starke Konvertierung deutet. Bei Verwendung von Carbonylnickel zeigt sich dieselbe Erscheinung. Im Gegensatz hierzu sind die CO_2 -Mengen und H_2 -Mengen bei Verwendung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ geringer. Die überwiegende Menge H_2 gegenüber CO_2 bei den Versuchen mit Träger-Katalysatoren und Carbonyl-

26) Tab. 24.

27) Tab. 18, Vers. 1746.

28) Tab. 19.

29) Tab. 20.

30) Tab. 21.

+) (wird im Grossversuch noch geprüft).

nickel erklärt sich durch Wasserstoffentwicklung aus Wasser, Nickel und Fettsäure.

Auch hier zeigte der Zusatz von Wasserstoff und Luft keinerlei Einfluss auf den Umsatz sowohl bei Ni-metall aus Carbonyl als auch bei Nickel auf Trägermaterial³¹⁾.

Die neuesten Beobachtungen zeigen, dass blanke Metalloberflächen die Konvertierung von CO und H₂O durch Ni(CO)₄ praktisch verhindern, während im Gegensatz hierzu Glasoberflächen die Abscheidung von Ni bedingen und Konvertierung herbeiführen. Metalle, wie z.B. Kupfer, scheinen die Zersetzung des Ni(CO)₄ zu verhindern. Über diese Versuche wird demnächst berichtet.

e) Fettsäure-Synthese mit anderen Metallen.

Wolfram und Molybdän ergeben auch mit CuJ in Abwesenheit von Ni nur geringe Esterumsätze mit Äthanol³²⁾. Mit Wasser wurde hingegen ein Umsatz zu Fettsäure von 70% erzielt³²⁾. Es scheinen Spuren Ni notwendig zu sein, um die Reaktion zu katalysieren.

Auch Vanadin ergibt mit CuJ aus Crackolefin und Wasser Umsätze von 88%³³⁾. Sobald jedoch die Wirksamkeit des Kupferjodürs nachlässt, geht auch der Umsatz zurück. Auch hier scheinen Spuren Ni notwendig zu sein.

Ebenso verhält sich Antimon, mit dem Umsätze bis zu 75% erzielt wurden³⁴⁾.

Über die entsprechenden Versuche mit Wismut wird demnächst berichtet.

Die Versuche mit Nickelamalgam und CuJ ergeben nur mässige Umsätze³⁵⁾.

Ebenso ergibt organisch gebundenes Ni nur geringe Umsätze³⁶⁾.

Versuche mit einer Ni-Legierung in Pulverform, über deren Verwendung in dem anliegenden Bericht von Dr. PISTOR noch näher berichtet wird, ergaben mit NH₄Cl als Halogenquelle nur 29% Umsatz³⁷⁾.

- 31) Tab. 22 und 23.
32) Tab. 18.
33) Tab. 17.
34) Tab. 18, Vers. 1845.
35) Tab. 26.
36) Tab. 3.
37) Tab. 14.

f) Versuche mit Kobalt.

Versuche mit R.Co anstelle von Raney-Nickel in gleichen Mengenverhältnissen mit CuJ führten zu wesentlich niedrigeren Umsätzen (ca. 15-20%) sowohl bei der Synthese der Ester als auch der freien Säure³⁸⁾.

Der Zusatz von R.Ni steigerte diese Umsätze. Eine Aktivierung des Ni konnte aber nicht beobachtet werden. Ebenso schlecht erwiesen sich die Träger-Katalysatoren mit Kobalt und CuJ³⁹⁾.

Verwendet man anstelle von CuJ Ammonchlorid und Träger-Katalysatoren oder Kobaltpulver, so sind die Ausbeuten gleichfalls sehr niedrig³⁹⁾.

Lediglich ein Kobalt-Bimsstein-Katalysator ergab mit CuJ einen Umsatz von 42%⁴⁰⁾.

Kobalt erweist sich als Katalysator für die Fettsäure-Synthese wesentlich schlechter als Nickel. Bei der Synthese der freien Fettsäure ist auch die leichtere Löslichkeit des Kobalts zu Kobaltseifen nachteilig.

g) Versuche mit Eisen.

Metallisches Eisen mit CuJ⁴¹⁾ ergibt nur geringe Umsätze. Bei Gegenwart von R.Ni sind die Umsätze höher. Es sieht aber so aus, als ob geringe Eisenmengen die katalytische Wirkung des Nickels wesentlich beeinträchtigen. Immerhin konnte mit Silberjodid, R.Ni und Eisen als Katalysator ein Umsatz von 81% erreicht werden⁴²⁾. Auch Eisen setzt sich mit Fettsäuren leicht zu Eisen-seifen um.

- h) Es wurden ausser Crackolefinen aus Braunkohlenparaffin auch ein Crackolefin aus TTH-Paraffin sowie Primärolefine von Dr.MICHAEL und Dr.DUFTSCHMID nach dem Verfahren zu Fettsäuren umgesetzt⁴³⁾. Sobald diese Olefine in grösseren Mengen zur Verfügung stehen, sollen die daraus erhaltenen Fettsäuren auf ihre Eignung als Seifenfettsäuren geprüft werden.

38) Tab. 25, Vers.1361, 1364.
39) Tab. 25, Vers.1392, 1394, 1403.
40) Tab. 26, Vers.1433, 1459.
41) Tab. 26, Vers.1355, 1376, 1154, 1164, 1199, 1208, 1224.
42) Tab. 26, Vers.1142.
43) Tab. 29.

III. Thioester.

Auch Mercaptane lassen sich mit CO an Olefine zu Thioestern von Fettsäuren anlagern⁴⁴⁾. Die Isolierung gelang nicht einwandfrei. Doch liess sich die Anwesenheit von Thioestern aus VZ- und S-Gehalt der höhersiedenden Fraktionen sicher errechnen. Die Anlagerung gelang sowohl katalytisch mit R.Ni und CuJ, wie auch stöchiometrisch mit Ni(CO)₄ und NiJ₂ bzw. Eisessig.

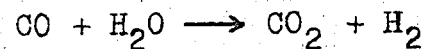
IV. Ester mehrwertiger Alkohole.

Glykole bilden mit CO und Olefinen sowohl im stöchiometrischen als auch im katalytischen Verfahren die Ester und Halbest. (Tab.29)

V. Nebenreaktionen.

a) Konvertierung CO + H₂O.

Beim Arbeiten mit Wasser tritt eine Nebenreaktion auf die Konvertierung des CO-Wasserdampfgemisches zu CO₂ und H₂⁺)



ein. Bei der Estersynthese war schon das Auftreten von Wasserstoff durch Dehydrierung von Alkohol beobachtet worden.

Die Frage der Vermeidung dieser Reaktion war praktisch zunächst bei Verwendung trägerfreier Katalysatoren (Ni und Ni(CO)₄) ziemlich einfach zu lösen. Verwendet man nämlich nur einen geringen Überschuss über die für den stöchiometrischen Umsatz notwendige Wassermenge, so findet man nur Spuren oder sehr geringe Menge CO₂ in den Restgasen bei den diskontinuierlichen Versuchen⁴⁵⁾. Der Wasserstoffgehalt ist bei allen Versuchen stets höher als der Gehalt an CO₂, ein Beweis dafür, dass durch Auflösung von Nickel in Fettsäure Wasserstoff entsteht. Bei Verminderung des H₂O-Überschusses geht die Bildung dieser Wasserstoffmengen zurück (Spuren bis etwa 3%).

Anders verhält es sich, sobald man metallisches Nickel oder Trägerkatalysatoren verwendet, z.B. Ni auf Kieselgel, NiCu auf Kieselgel und NiCuCr auf Kieselgel⁴⁶⁾. Selbst Ni(CO)₄ in Gegenwart hochaktiver Stoffe fördert die Konvertierung. Der Einfluss der Wassermenge ist dabei ohne Einfluss. (Versuchsergebnisse werden im nächsten Bericht referiert).

44) Tab. 29.

45) Tab. 20, Vers.1944, 1948, 1949, 1950/1952.

46) Tab. 21 und 19.

+) Siehe Ber.Dr.PISTOR "Synthese der Adipinsäure aus CO und Tetrahydrofuran".

Es wurde auch das Verhalten von Ni-metall aus Carbonyl und $Ni(CO)_4$ gegenüber Wasser und Wasser-Kohlenoxyd untersucht⁴⁷⁾.

Carbonylnickel ergibt mit Wasser sowohl mit und ohne CO Kohlensäure und Wasserstoff. Da ohne CO-Zufuhr die Bildung von CO_2 eintritt, ist wohl anzunehmen, dass im Carbonylnickel noch CO gebunden ist. Raney-Nickel liefert unter gleichen Bedingungen nur Wasserstoff⁴⁸⁾. Die Menge des Wasserstoffs ist überwiegend, was auf Bildung von Nickelhydroxyd aus Ni und Wasser zurückzuführen ist. Es ist auch anzunehmen, dass Hydrierungsprodukte von CO entstehen.

$Ni(CO)_4$ in Gegenwart von CO und Wasser zeigt geringe Konvertierung. Diese Beobachtung wurde auch bei den Olefinversuchen gemacht.

$Ni(CO)_4$ in Gegenwart von CO ohne Wasser konvertiert stark. Ohne CO-Druck zersetzt sich Nickelcarbonyl zu metallischem Nickel, welches die Konvertierung bedingt.

Zur Vermeidung der Konvertierung muss also die Anwesenheit von metallischem Nickel möglichst vermieden werden. Diese Beobachtungen, über die schon Seite 6 und 7 berichtet wurde, konnten bei den in diesem Bericht beschriebenen kontinuierlichen Versuchen noch nicht verwertet werden.

b) Einfluss des Wasserstoffs auf die Reaktion.

Hydrierung⁴⁹⁾.

Austräge mit viel Wasserstoff, sowohl aus der Konvertierung stammend als auch absichtlich zugesetzt, wurden auf hydrierte Olefinanteile untersucht. Es zeigte sich, dass eine Hydrierung beim diskontinuierlichen Arbeiten nicht, oder nur in sehr geringem Umfange eintritt. Der aus dem isolierten, nichtumgesetzten Olefin-Paraffingemisch errechnete Olefingehalt ergänzt sich mit dem umgesetzten Teil zu 90-95%⁵⁰⁾, so dass man nur mit einer geringen Hydrierung zu rechnen hat.

Oxoreaktion.

Der entstehende Wasserstoff kann mit dem überschüssigen CO und dem Olefin unter Bildung von Aldehyden reagieren.

47) Tab. 27.

48) Tab. 27, Vers. 1883.

49) Tab. 28.

50) Tab. 30 und 31. In diesen Tabellen sind eine Reihe von Versuchen nochmal zusammengefasst um diejenigen Olefinanteile zu erfassen, welche durch Nebenreaktionen verloren gehen.

Die Berechnung des nichtumgesetzten Olefins aus der J.Z. dürfte jedoch diese Vermutung widerlegen. Die Carbonylzahlen der isolierten Fettsäuren sowie Olefin-Paraffinanteile sind gering (5-15% Aldehyd). Die höheren Carbonylzahlen der Destillationsrückstände der zurückgewonnenen Olefinanteile sind auf Sauerstoffeinwirkung bei der Verseifung und Destillation zurückzuführen. Bei Verwendung ausgesprochen konvertierend wirkender Katalysatoren kann jedoch die Oxoreaktion sehr bedeutend sein, vermutlich können dabei auch direkt die entsprechenden Alkohole entstehen. Versuche dieser Richtung werden im nächsten Bericht beschrieben.

B) Kontinuierliche Versuche.

a) Apparatur.

Die Versuche zur kontinuierlichen Herstellung der Fettsäuren durch Anlagerung von CO und H₂O an Olefine sollten in einem 6 Ltr. Rieselofen vorgenommen werden (s. Abb. I). Auf der Zeichnung sind 2 Rieselöfen gleichen Aufbaus dargestellt.

Olefin und Wasser werden durch je eine Nockenpumpe, CO aus einer Ringleitung unter 200 Atm. über Vorheizer dem Ofenkopf zugeführt. Die Reaktionskomponenten werden über den Katalysator geführt. Am unteren Ende sammelt sich das Reaktionsprodukt in einem gekühlten Abscheider, von welchem das Abgas über einen Kühler abzweigt. Aus dem Sammelabscheider gelangt das Produkt in einen Messabscheider, welcher für sich über den Abgaskühler entspannt werden kann. Das Reaktionsprodukt wird über ein zweites Messgefäß zur Entfernung von Ni(CO)₄, Alkohol oder H₂O in eine Destillierkolonne gedrückt.

Beide Öfen sind so hintereinander geschaltet, dass sowohl Abgas als auch Reaktionsprodukt über einen der beiden Öfen drucklos geleitet werden kann, um auch die geringsten Mengen Nickel aus Nickelcarbonyl oder fettsaurem Nickel zurückzugewinnen. Dabei geht das aus dem Messabscheider austretende Produkt über ein Schauglas in den drucklosen Ofen. Das im Abgasabscheider sich ansammelnde Kondensat wird ebenfalls über den drucklosen Ofen geleitet.

Die Beheizung erfolgt elektrisch, die Thermomessung im Ofen durch ein vierteiliges Thermolement. Ofen, Abscheider und Leitungen sind sämtlich aus V₂A.

b) Katalysatoren.

Es wurden die in diskontinuierlichen Bombenversuchen erprobten Katalysatoren angewandt, sowohl auf die Darstellung der Ester als auch der freien Fettsäuren.

- 1.) CuJ und Ni auf Kieselsträngen.
- 2.) Nickel-, Kupfer-, Chrom-Katalysatoren bei Gegenwart von NH_4Cl .
- 3.) Nickel-, Kupfer-, Chrom-Katalysatoren bei Gegenwart von Halogenkohlenwasserstoffen.
- 4.) Nickel-, Kupfer-, Chrom-Katalysatoren ohne Halogen.
- 5.) Versuche zur Verbesserung des Umsatzes durch Verwendung von Emulsionen, Olefin und Wasser mit Ammoniumseife der Reaktionsfettsäure als Emulgator.
- 6.) CuJ auf Strängen und kontinuierliche Zufuhr von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Jod. (Synthese der Ester).

c) Ergebnisse.

Aus den in Abb. III - VIIa graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ist folgendes ersichtlich:

- 1.) In keinem Falle wurden die in diskontinuierlicher Arbeitsweise erhaltenen Umsätze erreicht, sowohl bei der Herstellung der Ester als auch der freien Säuren. Die Umsätze sind ferner sehr schwankend und meistens nur bei Beginn des Versuches höher. (Höchstausbeuten 68%).
- 2.) Der Umsatz fällt rapid ab, wenn eine Verarmung des Nickelcarbonylgehaltes des Umsetzungsproduktes und damit des Katalysators bzw. des Reaktionsgases eintritt, oder aber, wenn man die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Zufuhr verringert oder einstellt⁵¹⁾. Bei Vermehrung der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Zufuhr tritt sofort Ausbeutesteigerung ein.
- 3.) Alle Versuche mit Jodiden oder Jodzusatz ergeben höhere Umsätze zu Fettsäure, ein Beweis für die katalytische Wirkung

51) Abb. 3, Vers. T₂A₂, T₅A₁, T₃A₁, T₅A₂.
Abb. 4, Vers. T₉A₂.
Abb. 5, Vers. T₁₀A₁ ($\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Zufuhr).
Abb. 7 und 7a, Vers. T₁₃A₂, T₁₅A₁.

des Jods. Bei Abnahme des Jodgehaltes im Katalysator tritt sofort eine Verringerung des Umsatzes ein. Die Höchstausbeuten mit NH_4Cl oder CH_2Cl_2 als Halogenspender sind etwa 33%, ohne Halogen⁵²⁾ 33%.

- 4.) Zur Aufrechterhaltung der Wirksamkeit des Katalysators war stets die Zufuhr von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ notwendig.
- 5.) Versuche, das Öl-Wassergemisch in Emulsionsform zuzuführen, scheiterten an der Instabilität der Emulsionen bei den hohen Temperaturen. Die Emulsionen wurden so hergestellt, dass dem Olefin ca. 6% Fettsäure, wie sie bei der Reaktion anfällt, zugesetzt wurden. Die Hälfte der Fettsäure wurde mit Ammoniak neutralisiert, wobei die nötige Wassermenge mittels eines Hösch-Rührers einemulgiert wurde.
- 6.) Die Herstellung der Katalysatoren ist in Tabellen 32-35 beschrieben.

d) Auswertung der Ergebnisse bei den kontinuierlichen Versuchen.

Die Ursachen für die niedrigen Umsätze dürften in folgenden Tatsachen ihre Erklärung finden:

Die Dampfdrucke der Reaktionskomponenten bei der Reaktionstemperatur sind sehr verschieden:

$$p \text{ Olefin } 285 \text{ ca. } 2 \text{ atü ; } p \text{ H}_2\text{O } 285 \text{ } 76 \text{ atü.}$$

Es ist anzunehmen, dass die zugeführte Wassermenge sehr rasch über den Katalysator nach dem kälteren Teil der Apparatur (Abscheider) abwandert. Aus dem Sättigungsdruck des Wassers von 76 atü und des Olefins von 2 atü bei 290° ergibt sich, dass bei einem Rauminhalt des Ofens von 5 Ltr. ca. 180 g Wasser und 33 g Olefin in Dampfform vorhanden sein können, wie aus folgender Berechnung hervorgeht.

Versuche ohne Kreisgas.

Temp.	p.H ₂ O	T	g H ₂ O/l	200-p	Vol/Mol.CO	g H ₂ O/Mol CO
290°	75,92	563	36,09	124,1	0,382	13,8
20°	0,0238	293	2,065	200,0	0,124	0,255
	p.Öl					g Olefin/ Mol CO
290°	2,0					ca. 2,52

52) Abb. 7, Vers. T_{15A1}.

-/-

$$\text{Vol/Mol CO } V = 22,4 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{1,03}{200-p}$$

$$\text{Vol. von 1 Mol CO bei } 290^\circ = 0,382 \text{ Ltr.}$$

Bei einem Ofeninhalte von 5 Ltr. sind demnach bei 290° enthalten:

$$5 / 0,382 = 13,1 \text{ Mol CO.}$$

Diesen sind beigemischt

$$13,8 \cdot 13,1 = 181 \text{ g H}_2\text{O} \text{ und}$$

$$2,52 \cdot 13,1 = 33 \text{ g Olefin.}$$

Der Zulauf an Öl betrug 150-400 cm^3 ,
der Zulauf an Wasser 50-150 cm^3 pro Stunde (vereinzelte bis
30 cm^3).

Es ergibt sich daraus, dass das zugeführte Wasser in einer gewissen Zeiteinheit bereits als Dampf über den Kontakt nach dem gekühlten Teil der Apparatur gewandert und auskondensiert ist, während das Öl langsam über den Kontakt rieselt. Kurze Berührungsdauer ^{im} Gegensatz zum Versuch in der Bombe: Dauernde Berührung.

Die Anwendung von Kreisgas brachte keine Besserung, da die Wanderung des Wasser- und Öldampfes nach dem kalten Teil der Apparatur noch rascher erfolgte (Abb. 4, T₈A₁). Zum Vergleich seien die entsprechenden Verhältnisse in einer Rollbombe erläutert:

$$\begin{aligned} \text{bester Ansatz: } & 300 \text{ cm}^3 \text{ Öl (ca. 1 Mol) freier Raum in der} \\ & \text{Bombe } 600 \text{ cm}^3 \\ & 36 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O (2 Mol).} \end{aligned}$$

Das Wasser ist hierbei vorwiegend in flüssiger Phase vorhanden und mit dem in flüssiger Phase befindlichen Öl dauernd in Berührung.

$$\text{Vol von 1 Mol CO bei } 200 \text{ atü und } 20^\circ = 0,124 \text{ Ltr.}$$

$$20 \text{ Ltr./Std. enthalten demnach } 20/0,124 = 161 \text{ Mol/Std.;}$$

darin sind

$$\text{Ni(CO)}_4: \text{ Partialdruck bei } 20^\circ \text{ } 0,4 \text{ Atm.} = 0,33 \text{ Mol} = 56 \text{ g}$$

$$\text{H}_2\text{O: Bei } 290-20^\circ = (13,8 - 0,26) \cdot 161 = 2180 \text{ g/h H}_2\text{O.}$$

Bei 290° hat das Olefin einen Dampfdruck von mindestens 2 Atm.
d.h. 1 Mol CO bei 290° enthält ungefähr 2,5 g Öl (Mol. Gew. 250)
also bei $290-20^\circ$ und 20 Ltr. Kreisgas = $2,5 \cdot 161 = 405$ g Öl.

Bei 290° wurden also mit 20 Ltr. Kreisgas bei 200 Atm. Gesamtdruck etwa 2180 g Wasser und 405 g Öl pro Stunde nach dem gekühlten Abscheider geführt, sofern dem heissen Teil des Ofens die beiden Komponenten bis zum Sättigungsdruck zugeführt werden.

Daraus ist klar ersichtlich, dass Wasser, welches theoretisch in einer Menge von 7,2 % des Öles benötigt wird, schneller über den Katalysator geführt wird.

Bei einem Ofenquerschnitt von ca. 14 cm² errechnet sich eine Gasgeschwindigkeit von

$$\frac{20\,000}{3\,600 \cdot 14} = 0,4 \text{ cm/sec.}$$

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass mit einer Kreisgasmenge von nur 20 Ltr./h bei 200 Atm. und 290° die zugeführten Öl- und Wassermengen nur in Dampfphase über den Katalysator nach dem Abscheider geführt wurden.

Dem Partialdruck des Nickelcarbonyls entsprechend, musste sich dieses dauernd im Kreisgas befinden, sofern nicht die Gegenwart von Öl eine Veränderung der Dampfdrucke bedingt.

Um die Wirkung der unterschiedlichen Tensionen der Reaktionsteilnehmer auszugleichen, muss das Kreisgas auf die Temperatur des Ofens aufgeheizt werden. Bei einem grösseren Ofenaggregat müsste die Reaktionswärme durch einen in der Kreisgasleitung befindlichen Kühler abgeführt werden.

Man erreicht damit, dass über den Katalysator dauernd Öl rieselt, während darüber ein Gasgemisch konstanter Zusammensetzung, bestehend aus CO, Wasser, Olefin und Ni(CO)₄ (dem eigentlichen Katalysator) geführt wird.

Das im Abgas enthaltene Ni(CO)₄ wird in einem Abscheider durch thermische Zersetzung drucklos auf einem Träger in Ni und CO zerlegt. Nach einiger Zeit wird das Abgas über einen zweiten Abscheider geleitet, während man das unter 200 atü stehende Frischgas über den ersten Abscheider leitet und das niedergeschlagene Nickel wieder als Ni(CO)₄ dem Ofen zuführt.

Da bei der Betrachtung der Versuche in Rollbomben schwer zu entscheiden ist, ob die Reaktion besser im Riesel- oder im Sumpferfahren auszuführen sei, wurde ^{in einer neuen Apparatur} die Möglichkeit beider "Fahrweisen" vorgesehen. Es ist ferner möglich, die Flüssig-

keit im Kreislauf durch einen Injektor über den Katalysator rieseln zu lassen. Durch den Injektor wird das im Ofen befindliche Gasgemisch im gleichen Sinne über eine Kreisgasleitung ohne zusätzliche Pumpe umgewälzt.

Über die Ergebnisse mit dieser Versuchsanordnung⁵³⁾ wird später berichtet.

Zusammenfassung.

Es wurden Träger-Katalysatoren zur Synthese der Fettsäureester entwickelt, mit dem Ziel, diese für kontinuierliche Arbeitsweise zu verwenden. Ihre Wirksamkeit erwies sich gleich gut wie CuJ oder CuJ mit R.Ni ohne Träger. Es wurden Umsätze bis zu 95% erzielt. Dabei wurde festgestellt, dass die Synthese der freien Fettsäure ebenso glatt verläuft wie die der Ester.

Ferner wurde anstelle von Jod, NH_4Cl und Halogenkohlenwasserstoffe angewandt.

Es zeigte sich schliesslich, dass die Reaktion auch ohne Halogen allein in Gegenwart von carbonylbildenden Metallen durchführbar ist. Auch die Metalle der 8. und 5. Gruppe ergaben mit CuJ beachtenswerte Ausbeuten.

Die diskontinuierlichen Versuche ergaben keine befriedigenden Resultate weder in der Höhe der Ausbeute, noch in der Lebensdauer der Katalysatoren.

Die schlechten Ergebnisse sind zum Teil auf die durch die unterschiedlichen Tensionen bedingten Unterschiede der Verweilzeit der Reaktionskomponenten auf dem Katalysator zurückzuführen, zum anderen Teil darauf, dass die Versuche in der Bombe in flüssiger Phase, im Turm jedoch in Gasphase durchgeführt wurden. Hinzu tritt noch die Nichtmischbarkeit der 3 Phasen CO , H_2O und Olefin. Die Apparatur musste deshalb umgebaut werden.

Eindeutig wurde festgestellt, dass $\text{Ni}(\text{CO})_4$ der eigentliche Katalysator ist. Ni und Ni auf Träger ergaben schlechtere Umsätze und als Nebenreaktion die Konversion $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, welche bei $\text{Ni}(\text{CO})_4$ praktisch ausbleibt.

53) Abb. 2.

Zuletzt wurde festgestellt, dass $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei Gegenwart von Metalloberflächen (Kupfer, V_4A) ausgezeichnete Umsätze ohne Nickelabscheidung und Konvertierung ergibt.

Kuiper

Z.B. S.Z. der reinen Fettsäure 262.
 Olefingehalt des Crackolefins berechnet aus J.Z. = 85,5 %.
 S.Z. bei 100%igem Umsatz $262 \cdot 0,85 = 223$.
 S.Z. des Umsetzungsproduktes = 182.
 Umsatz (ber. auf Olefin) = $\frac{182 \cdot 100}{223} = 81,5 \%$.
 Umsatz (ber. auf Öl) = $\frac{182 \cdot 100}{262} = 69,5 \%$.

In den Tabellen sind die effektiven Umsätze von Olefin in Fettsäure angegeben durch gravimetrische Ermittlung der Fettsäuren und deren Umrechnung auf Olefin.

In den Tabellen 8-29 bedeuten die angegebenen Umsätze den Gehalt des umgesetzten Öles an Fettsäure bzw. den Gehalt des in diesem Öl enthaltenen Olefins an Fettsäure nach der Umsetzung. Die effektiven Umsätze sind bei den hohen und niederen Umsetzungen etwa um 2% niedriger, bei den mittleren Ausbeuten um etwa 4-5%. Man kann die angegebenen Umsätze mit folgender Formel auf die effektiven Umsätze umrechnen:

$$\% \text{ des Öles (bzw. des Olefins)} = \frac{\% \text{ Fettsäure} \cdot \text{Faktor}}{\% \text{ Fettsäure} \cdot \text{Faktor} + \% \text{ Öl (bzw. Olefin) unverändert}}$$

(% unverändert = 100 - Umsatz)

Als Vergleichswerte bei den angegebenen Versuchen genügen jedoch die angegebenen Umsätze bzw. Ausbeute %.

Berechnung des nichtumgesetzten Olefins.

In den nichtumgesetzten Paraffin-Olefinanteilen wird die Jodzahl bestimmt.

Beispiel:

Das Umsetzungsprodukt wird neutralisiert und die 50%ige alkoholische Lösung mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt. Aus der Seifenlösung isoliert man die Fettsäuren a. Die unverseifbaren Anteile b haben z.B. die Jodzahl JZ_b .

Daraus errechnet sich angewandte Ölmenge

$$a \cdot f = \text{Olefin umgesetzt}$$

$$b = \text{Olefin unverändert} + \text{Paraffin}$$

$$a \cdot f + b$$

Darin Olefin (a + f + b). % Olefin = Gesamtolefinmenge.

Das unveränderte Olefin errechnet sich aus

$$\frac{b \cdot JZ_b}{JZ_{\text{Olefin}}} = \text{Olefin unverändert in \%} = \frac{\text{Olefin unverändert} \cdot 100}{\text{Gesamtolefin}}$$

Das umgesetzte Olefin errechnet sich, wie oben angegeben, aus der S.Z. des Umsetzungsproduktes oder aus

$$a \cdot f \cdot \frac{\% \text{ Umsatz ber. auf Olefin}}{\% \text{ Umsatz ber. auf Öl}} = \frac{a \cdot f \cdot 100}{\text{Gesamtolefin}}$$

Datum	Versuch Nr.	Olefin	Katalysator Zusammensetzung / Menge	Zusätze %	Alkohol g	Höchst- druck Atm.	Temp. C	Dauer Stdn.	Olefin in Fettsäure oder Ester umgesetzt %	Fettsäure vorhanden		entstandene Säure aus angew. Alko- hol, ber. als Alkohol %	entstandener Ester aus Alkohol, ber. als Alkohol %	Werkstoff des Abb- klaven	Bemerkungen
										als % Ester	als % Fett- säure				
Cu - Äthan-1 - P.NI.															
11. 9.40	1077	C ₁₈ (250 g)	CuJ (18,7 g) RNI (12,5 g)		90 Ae.	200	270	35	82,0			4,2			
23. 9.40	1085	C ₁₈ (250 g)	CuJ (18,7 g) RNI (12,5 g)		90 Ae.	200	270	35	82,0			4,2	28,2	V ₂ A	
7.10.40	1130	C ₁₈ (500 g)	CuJ (37,4 g) RNI (25,0 g)		180 Ae.	200	270	35	75,0			6,6	58,0	V ₄ A	
10.10.40	1133	C ₁₈ (250 g)	CuJ (18,7 g) RNI (12,5 g)		90 Ae.	200	270	37	88,0	85,9	14,1			V ₂ A	
21.10.40	1160	C ₁₈ (250 g)	CuJ (18,7 g) RNI (12,5 g)		90 Ae.	200	270		93,5	86,4	13,6	2,1	26,5	V ₂ A	
23.10.40	1165	C ₁₈ (250 g)	CuJ (18,7 g) Ni-Phos-(12,0 g) phat B 422 a		90 Ae.	200	270	36	5,0					V ₂ A	
24.10.40	1169	C ₁₈ (500 g)	CuJ (37,4 g) RNI (25,0 g)		180 Ae.	200	270	17	78,6					V ₄ A	
24.10.40	1170	C ₁₈ (250 g)	CuJ (18,7 g) Ni-Borat(20,0 g)		90 Ae.	200	270	36	82,0	88,0	12,0			V ₂ A	
28.10.40	1180	C ₁₈ (500 g)	CuJ (37,4 g) RNI (25,0 g)	Luft	180 Ae.	200	265	29	44,0					V ₄ A	
5.11.40	1194	C ₁₈ (500 g)	CuJ (37,4 g) RNI (25,0 g)	Luft	190 Ae.	200	290	19	69,0	65,0	35,0			V ₄ A	

Datum	Versuch Nr.	Olefin	Katalysator		Zusätze %	Alkohol g	Höchst- druck Atm.	Temp. °C	Dauer Stdn.	Olefin in Fettsäure oder Ester umgesetzt %	Fettsäure vorhanden		entstandene Säure aus angew. Alko- hol, ber. als Alkohol %	entstandener Ester aus Alkohol, ber. als Alkohol %	Werkstoff des Auto- klaven	Bemerkungen
			Zusammensetzung	Menge							als % Ester	als % Fett- säure				
<u>CuJ - Äthanol - RNI.</u>																
26.11.40	1244	C ₁₈ (250 g)	CuJ (30,0 g)	RNI (25,0 g)		90	200	270	36	93,4	71,0	29,0			V ₄ A	
30.11.40	1249	C ₁₈ (250 g)	CuJ (37,4 g)	RNI (25,0 g)		90	200	270	36	62,5			15,2	7,4	Cu	
3.12.40	1255	C ₁₈ (250 g)	CuJ (37,4 g)	RNI (25,0 g)		90 Me.	200	270-280	13	82,5	20,0	80,0	22,5	12,3	Cu	
9.12.40	1274	C ₁₈ (250 g)	CuJ (18,7 g)	RNI (12,5 g)	5 g V ₂ O ₅ 5 % Luft	90 Ae.	200	250-260	29	63,5	77,7	22,3			N ₈	
9.12.40	1275	C ₁₈ (250 g)	CuJ (18,7 g)	RNI (12,5 g)	5 g V ₂ O ₅ 5 % Luft	90 Ae.	200	260-280	44	79,0	75,0	24,0			V ₂ A	
17. 1.41	1314	C ₁₆ (250 g)	CuJ (37,7 g)	RNI (25,0 g)		90 Ae.	200	270-280	36	92,2			14,0		"	
17. 1.41	1315	C ₁₈ (250 g)	CuJ (37,4 g)	RNI (25,0 g)		90 Ae.	200	270	36	86,3					"	
28. 1.41	1325	C ₁₈ (250 g)	CuJ (3,0 g)	RNI (25,0 g)		90 Ae.	200	270	16	90,5	70,0	30,0			"	
13. 9.40	1391	C ₁₂ (250 g)	CuJ (3,0 g)	RNI (12,5 g)		90 Ae.	200	270	32	60,0	52,5	47,5			Cu	
<u>Jodsäure.</u>																
31.10.40	1187	C ₁₈ (75 g)	RNI (4,0 g)		2 g Jodsäure	20	200	270	36	78,0					V ₂ A	
<u>AgJ + RNI + Äthanol.</u>																
28. 8.40	1058	C ₁₈ (250 g)	AgJ (23,0 g)	RNI (12,5 g)		90 Ae.	200	270	12	55,8					V ₄ A	
5.11.40	1195	C ₁₈ (250 g)	AgJ (1,0 g)	RNI (25,0 g)		90 Ae.	200	270	35	77,5	87,4	12,6			"	
15.11.40	1215	C ₁₈ (250 g)	AgJ (1,0 g)	RNI (25,0 g)		90 Ae.	200	270	4	51,0	65,6	34,4	14,5		"	

Datum	Versuch Nr.	Olefin	Katalysator Zusammensetzung / Menge	Zusätze %	Alkohol g	Höchst- druck Atm.	Temp. °C	Dauer Stdn.	Olefin in Fettsäure oder Ester umgesetzt %	Fettsäure vorhanden		entstandene Säure aus angew. Alko- hol, ber. als Alkohol %	entstandener Ester aus Alkohol, ber. als Alkohol %	Werkstoff des Auto- klaven	Bemerkungen
										als % Ester	als % Fett- säure				
<u>Cu Br + R Ni.</u>															
26. 9.40	1098	C ₁₈ (250 g)	CuBr (18,7 g) RNi (12,5 g)		90 Ae.	200	270	36	77,5					N ₈	
27. 9.40	1102	C ₁₈ (250 g)	CuBr (18,7 g) RNi (12,5 g)		90 Ae.	200	270	35	90,0	69,0	31,0			N ₈	
24. 9.40	1091	C ₁₈ (75 g)	CuBr (3,0 g) RNi (4,0 g)		25 Ae.	200	270	36	46,0					V ₂ ^A	
<u>Organisch gebundener Nickel.</u>															
2. 5.41	1446	Crackolefin (400 g)	5 g Ni Aminophenolat		150 Ae.	211	270	20	5,0					V ₄ ^A	Hofer, J. Z. des Olefins 114
5. 5.41	1453	" (400 g)	"		150 Ae.	210	270	20	5,0					"	" " " 114
30. 5.41	1520	" (250 g)	5 g Ni Br Methylbenzoxazol		90 Ae.	202	285	18	22,0					"	" " " 114
31. 5.41	1523	" (250 g)	"		90 Ae.	200	270	24	5,0					"	" " " 114
<u>CuJ und Ni auf Kiesolsträngen.</u>															
28. 9.40	1108	C ₁₈ (75 g)	J 5,5 % Cu 4,6 % Ni 15,7 % } 38,5 g K ¹ str.		25 Ae.	200	270	36	10,5					V ₂ ^A	
16.11.40	1218	C ₁₈ (250 g)	J 5,5 % Cu 4,6 % Ni 15,7 % } 65 g K ¹ str.		90	200	276	36	46,0					Cu	
16.11.40	1226	C ₁₈ (250 g)	J 3,0 % Cu 2,3 % Ni 10,4 % } 65 g K ¹ gal		90	200	270-278	36	70,0					Cu	
26.11.40	1241	C ₁₈ (250 g)	J 4,0 % Cu 2,7 % Ni 11,3 % } 65 g K ¹ str.		90	200	270-279	36	86,0					Cu	
12.12.40	1280	C ₁₈ (250 g)	CuJ auf Stränge vernickelt } 65 g		90	200	270	36	95,0	11,5	88,5			Cu	
3. 2.41	1341	C ₁₈ (250 g)	Ni 11,2 % Cu 3,4 % J 3,7 % } 60 g K ¹ str.		90	200	270	36	71,5			1,5	36,0	V ₂ ^A	Kat. gebr. 3,3 % J

Datum	Versuch Nr.	Diefin	Katalysator Zusammensetzung / Menge	Zusätze %	Alkohol g	Höchst- druck	Temp. °C	Dauer Stdn.	Diefin in Fettsäure oder Ester umgesetzt %	Fettsäure vorhanden		entstandene Säure aus angew. Alko- hol, ber. als Alkohol %	entstandener Ester aus Alkohol, ber. als Alkohol %	Werkstoff des Auto- klaven	Bemerkungen
										als % Ester	als % Fett- säure				
<u>CuJ und Ni auf Kieselsträngen.</u>															
8. 2.41	1344	C ₁₈ (250 g)	Ni 4,2 % } Cu 1,3 % } 60 g J 1,8 % } K ¹ str. Zn 0,2 % }		90 Ae.	200	270	36	35,0			1,9	21,0	V ₂ A	
17. 2.41	1353	C ₁₈ (250 g)	Ni 10,6 % } Cu 3,1 % } 60 g J 4,5 % } K ¹ str.		90 Ae.	200	270	10	48,8					"	
21. 2.41	1360	C ₁₈ (250 g)	Cu 0,3-0,5% } J 2,0 % } 60 g Ni ca. 2,0 % } K ¹ str.		90 Ae.	200	270-280	11	17,0					"	
<u>CuJ auf Kieselgel + R Ni.</u> <u>CuJ Ni auf Kieselgel.</u>															
4. 9.40	1064	C ₁₈ (500 g)	Cu 4,2 % } J 5,8 % } 250 g K ¹ gel	25 g RNi	180 Ae.	200	270	36	32,0					V ₄ A	
6. 9.40	1069	C ₁₈ (75 g)	wie 1064, 38,5 K ¹ gel	4 g RNi	27 Ae.	200	270	61	20,0					V ₂ A	
23. 9.40	1087	C ₁₈ (75 g)	Cu 4,2 % } J 5,8 % } 38,5 g K ¹ gel	4 g RNi	27 Ae.	200	270	36	43,0					V ₂ A	
30. 9.40	1109	C ₁₈ (75 g)	wie 1087		25 Ae.	200	270	36	50,0					V ₂ A	
3. 10.40	1122	C ₁₈ (250 g)	Cu 4,6 % } Ni 15,9 % } 65 g J 6,8 % } K ¹ gel		90 Ae.	200	270	37	87,5			4,5	10,8	V ₂ A	
10. 10.40	1135	C ₁₈ (75 g)	wie 1122, 20 g K ¹ gel		27 Ae.	200	270	36	49,0					V ₂ A	
11. 10.40	1136	C ₁₈ (75 g)	wie 1122, 20 g K ¹ gel		27 Ae.	200	270	36	25,0					"	
16. 10.40	1151	C ₁₈ (250 g)	wie 1122, 65 g K ¹ gel	nicht pulv.	90 Ae.	200	270	36	70,0					"	
22. 10.40	1162	C ₁₈ (250 g)	wie 1122, 65 g K ¹ gel		90 Ae.	200	270	36	56,0			0,26	23,0	"	
28. 10.40	1179	C ₁₈ (250 g)	Ni 18,2 % } Cu 0,7 % } 60 g K ¹ gel J 2,4 % }		90 Ae.	200	270	36	75,0					"	
31. 10.40	1183	C ₁₈ (250 g)	" " 60 g K ¹ gel		90 Ae.	200	270	36	82,5	83,4	16,6	32,5	35,5	"	
11. 11.40	1206	C ₁₈ (250 g)	" " 60 g K ¹ gel		90 Ae.	200	275-280	6	95,0	50,0	50,0			"	
12. 11.40	1207	C ₁₈ (250 g)	" " 60 g K ¹ gel	nicht red.	90 Ae.	200	270-279	14	sehr gering					"	
13. 11.40	1212	C ₁₈ (250 g)	" " 60 g K ¹ gel		90 Ae.	200	270-279	13	93,0	42,0	58,0			"	

TABLE OF CONTENTS

MICROFILM REEL: 5939-10

1. Peroptan, a synthetic gasoline for aviation fuel is the condensation product of n-propyl chloride with isobutane. The condensation is made in the presence of aluminum chloride and gives a branched, 7-carbon atom hydrocarbon for fuel purposes for air craft engines.

Peroptan is claimed to be made in 90 per cent theoretical yield and to have an octane number of at least 98.

The propyl chloride used in the synthesis of peroptan is made from liquid chlorine and liquid propane in the presence of light.

Peroptan has a boiling range of 80 to 180° centigrade.

Peroptan is said to be equal in octane reading to the gasoline produced by the alkylation process as practiced in Germany.

2. Preparation of di-n-ketone peroxide.
3. Graphite peroxide (C₂O).
4. Conference on gas manufacturing in Ludwigshafen:

Dehydrogenation of n-butane

Dehydrogenation of isobutane

Catalyst preparation

Butylene concentration

Isomerization of n-butane.

Alkylation of isobutane with various olefins

BF₃ and HF catalysts

Alkylation of benzene

Polymer gasolines

5. Recovery of propylene by catalytic stepwise dehydrogenation of butane-propane mixtures.
6. Summary of a conference on gas manufacture at Leuna covering same topics as No. 4 above.

7. Isomerization of n-butane of alumina chloride.
8. A series of papers on carbon monoxide hydrogen reaction to alcohols and carbons.
9. Experiments with iron catalysts for the Fischer-Tropach reaction.
10. Method for the removal of fog, soot, and dust from gases. Patent memorandum for filter devices.
11. Research on GM and combustible insulating materials and explosiveness of GM with Iporka, Desmosit and T. Kohle.
12. An extensive survey of syntheses using acetylene as starting material.
13. Preparation of high anti-knock gasoline by the alkylation of isobutane with butene-1, pilot-scale plant.
14. Synthesis of fatty acid esters and fatty acids by the action of carbon monoxide with olefins and alcohols, and olefins and water.

REEL H

Identical with Roll G above.

July 31, 1945.

CAPTURED
OF TECHN
ON FUELS

D GERMAN
HNICAL DO
LS AND LU

N MICROFIL
DOCUMENTS
LUBRICANTS

REEL

PHOTOGRAPH

NAVY DEPT

19 JUNE

REEL 5

ENDS
GRAPHED BY
DEPARTMENT
NE 1946
5939-10

