

BAG # 2463

30/4.03

100000334

10. MISCELLANEOUS
REPORTS

Kurzer Bericht über den Stand der Synthesenmit Kohlenoxyd.

BAG Target

2463 - 0/4. C3

Stand der Fettsäuresynthese:

Die Fettsäuresynthese wird z. Zt. mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als Katalysator durchgeführt. Druck 200 - 250 Atm. Temperatur 285-290°.

a) Diskontinuierliche Arbeitsweise:

Katalysatormengen : Es genügen katalytische Mengen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ um Umsätze bis zu 80% zu erreichen. Verwendet man jedoch etwa Mengen ^{bis} ~~zu~~ zu $\frac{1}{4}$ Mol, so steigt der Umsatz auf 95% d. Th. Das eingesetzte $\text{Ni}(\text{CO})_4$ verbleibt nicht ~~etwa~~ als NiSeife im Endprodukt. Der NiGehalt der Fettsäure beträgt etwa 0,02% d. s. 0,2% NiSeife. Diese können durch Rieseln bei gewöhnl. Druck bei Gegenwart von CO über einen Träger vollständig in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Fettsäure zerlegt werden.

b) Kontinuierliche Arbeitsweise:

Es wurde sowohl das Riesel- als auch das Sumpferfahren durchgeführt.

Trägerkatalysatoren hatten den Nachteil, dass an ihnen CO und H_2O -Dampf in CO_2 und Wasserstoff bei Gegenwart von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ umgewandelt wird und somit Hydrierung des Olefins eintrat, besonders beim Rieselverfahren.

Hier erwies sich das Sumpferfahren in Anlehnung an die diskontinuierliche Arbeitsweise unter Verwendung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als vorteilhaft. Als Verteiler wurden Raschigringe aus Kupfer gewählt. Der Kreisgasumlauf wurde ohne Temperaturgefälle geführt mit einem beheizten Ventil ^{Körper}.

Höchstaussbeute 52%, Mittel 40 - 45%.

Die Apparatur wird gegenwärtig völlig ausgekuppert, da die V_2A Kreisgasleitungen durch das fettsäuredampfhaltige Kreisgas stark korrodiert werden.

100000336

BAG Target

2463 - 0/4.C3

Zwecks Verbesserung der Durchmischung sind verschiedene Einsätze, wie Bamagböden und Glockenbodenkolonnen vorgesehen.

Das Verhältnis Olefin : Wasserdampf kann praktisch im molaren Verhältnis sein. Bei diskontinuierlicher Fahrweise wurden so noch Umsätze bis 70% erzielt, ein Beweis, dass Wasser auch in der Dampfphase gleich gut reagiert.

Der Durchsatz ist noch gering, er beträgt pro Tag 0,75 bis 1fache Menge pro 1 Reaktionsraum. Versuche zur Aktivierung, insbesondere durch Zusätze geringer Mengen Schwefel, sind im Gange.

Aufarbeitung:

Die Aufarbeitung des Fettsäure-Paraffingemisches, ersetzt durch Verseifung, Abtrennung des Hauptanteils des Paraffins und Vakuumwasserdampfdestillation der Seifenlösung. Die Entfernung des Paraffinanteiles gelang bis auf 0.5 - 1%.

100000337

-3-

BAG

Targ t

2463

- U/4. U3

Synthese der Essigsäure:

Nachdem wie im vergangenen Bericht niedergelegt, die Essigsäurebildung mit NiJ_2 in Gegenwart von Kupfer, Sb, Vd, Wo, Mo günstige Ergebnisse zeigte, wurde wie dort bereits angedeutet, anstelle von NiJ_2 , NiBr_2 als Katalysator angewandt.

Die Versuche wurden vorwiegend in kontinuierlicher Arbeitsweise nach dem Rieselfverfahren durchgeführt. Als Aktivatoren wurden W_4 und mit gutem Erfolg Sb angewendet.

Die Ausbeuten nach dieser Arbeitsweise mit NiBr_2 und Sb auf Trägern liegen bei 15 - 30% freier Essigsäure und 20 - 35% Essigsäuremethylester im Austrag. Der Umsatz liegt tiefer, weil die Vermehrung durch CO -Eintritt und Methanolverluste in CO und H_2 nicht berücksichtigt sind (Entstehung von Kohlenwasserstoffen.) Diese Verluste betragen z.Zt. bei diskontinuierlicher Arbeitsweise in V_4A -Bomben durchschnittlich zwischen 5-10%, in der Rieselapparatur zwischen 10-30%.

Gesamtdruck in der Apparatur beträgt 280 - 300 Atü, Temperatur 295 - 300°. Durchsatz etwa 1fach pro Tag und Kontaktvolumen. Neuere Versuche ergaben eine Steigerung des Durchsatzes auf das 3 fache bei gleicher Ausbeute.

Neue Arbeitsrichtung:

Weitere Steigerung des Durchsatzes

Verminderung des Methanol-Verlustes

Rückgewinnung des NiBr_2

Versuche mit FeBr_2 anstelle von NiBr_2

Versuche zur Aktivierung der Reaktionsgeschwindigkeit, anstelle von Antimon, andere Metalle

BAG Target

2463 - 0/4. C3

Adipinsäuresynthese:

I. Nickelhalogenide

1. Diskontinuierliche Versuche

a) Nickeljodid

niedrigste Jodkonzentration 0,25% (in der Platinbombe).

Valeriansäurebildung nicht verhindert

Steigerung der Jodkonzentration bis 3% bringt Verbesserung des Umsatzes

weitere Steigerung verbessert nicht mehr, erhöht jedoch die Valeriansäurebildung

niedrigste Reaktionstemperatur 220°

Aktivierung durch Wismutverbindungen

Steigerung der Ni(CO)₄menge bringt keine Verbesserung

basische Zusätze bzw. J in Form von NaJ mit dem Ziel, entstehenden Jodwasserstoff abzufangen und dadurch die Valeriansäurebildung (deren Entstehung durch Reduktion des intermediär entstehenden Valerolaktons mit HJ erklärt wird) zu verhindern, führten nicht zum Ziel.

Zusätze: saures Na-adipinat, primäres Na-Phosphat

Jod in Form von Jodat brachte kein brauchbares Ergebnis.

b) Nickelchlorid- und bromid.

~~Nickelchlorid ergibt nur sehr geringe Mengen Adipinsäure, besser verhält sich das Bromid, welches auch durch BiSalze aktiviert wird, jedoch entsteht sehr viel Valeriansäure~~

Schwefelverbindungen aktivieren nicht verwendet man anstelle Tetrahydrofuran δ -Valerolakton als Ausgangsmaterial, so ergeben sich mit NiBr₂ oder Brombenzol in Gegenwart von Ni(CO)₄ gute Umsätze, jedoch vorwiegend in Form von Valeriansäure

BiF₃ erwies sich als guter Aktivator für die Nickelhalogenide, infolge seiner Schwerlöslichkeit wurde es, auf Träger aufgebracht, für die kontinuierliche Arbeitsweise verwendet.

Versuche mit CuCl.Cu, bzw. CuCl.NH₄Cl.Cu als Katalysatoren in Abwesenheit von Nickel erbrachten keine Ergebnisse.

c) Kontinuierliches Arbeiten.

Zur Vermeidung der Korrosion bei Verwendung der Nickelhalogenide wurden Einsätze aus Rotosilrohren verwendet.

a) Die Versuche mit SeNiJodid wurden unter Verwendung von Quarzringen, Tonscherben und mit BiF_3 getränkten Tonscherben als Verteiler durchgeführt.

Einigermassen befriedigend waren die Versuche mit Quarzringen als Verteiler bei einer Menge von 2% NiJ . Der Eisengehalt der Austräge ging von 2% auf etwa 0,05% zurück.

Eine Verminderung der harzartigen Bestandteile trat nicht ein.

Schwierigkeiten bestanden in der ^{Bruch}Druckgefahr des Rohres und Verstopfung in der Reaktionszone

BiF_3 erbrachte keine Beschleunigung

Neue Versuche werden mit NiBr_2 und Trägerkatalysatoren (NiBi bzw. Bi auf Kieselsträngen) ausgeführt ohne Einsatzrohre.

Ein mit Platin- sowie Tantal ausgekleideter Ofen sind im Bau. In diesem Ofen soll die Reaktion mit NiJ_2 bzw. NiBr_2 so ausgearbeitet werden.

II. a) ~~Versuche mit Wasserglas. Oxoreaktion.~~

1. Kobaltkarbonat ergibt vorwiegend 2 Oxymethyl-Tetrahydropyran neben δ -Valerolakton
2. Kobaltmetall ergibt Gemenge von Butanol, ^PTentandiol, Hexandiol
3. Cobaltacetat ergibt vorwiegend δ -Valerolakton, Umsatz ca. 70%, davon 50-60% Lakton, daneben 2-Oxymethyltetrahydropyran. Der Wasserstoff kann auch im Verhältnis 1:4 (CO) zugegen sein.

b) Versuche mit Kohlenoxyd.

Als Katalysatoren in Tetrahydrofuran gelöst, eignen sich die oxyfettsauren und fettarmen ^{Sauren}Kobaltsalze, weniger das Acetat und Adipinat. Es wurden als Aktivatoren versucht:

a) Die Alkali und Erdalkalihydroxyde

NaOH ergibt vorwiegend Lakton

MgO ^{Ca} CaO ergeben schlechtere Umsätze, aber davon 40-50% Adipinsäure

- Ba(OH)₂ hemmt die Reaktion.
- b) Die Erdalkal karbonate geben keinen aktivierenden Effekt
 - c) Kupfer und Quecksilber hemmen in Form von Metall die Reaktion ebenso CuCO₃
 - d) Zinkoxyd ergibt vorwiegend Adipinsäure
Zinkcarbonat ergibt vorwiegend Lakton
CdCO₃ unterbindet die Reaktion
 - e) Aluminiumoxyd Berylliumoxyd haben keinen Einfluss auf die Reaktion
 - f) Bleikarbonat hemmt die Reaktion
 - g) As₂O₃ hemmt die Reaktion während Antimon und Wismut sowohl als Oxyde, Metalle und Bi als Karbonat die Reaktion nicht beeinflussen, ebenso V₂O₅
 - h) Mn Ni Fe als Karbonate, sowie Pd beeinflussen die Reaktion nicht.
 - i) Jod und NiBr beeinflussen die Reaktion nicht
 - k) Kobalt als Metall auf Kieselsträngen ergab nur mit MgO als Beimengung gute Umsätze zu Lakton bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobaltseifen.
 - l) Co(CO)₄ und Co(CO)₄Cd ergeben keine Umsätze.

Variation des Kohlenoxyddruckes bei 500 Atü.

brachte keine Veränderung *und nicht abgeändert*

Der günstigste Temperaturbereich liegt zwischen 140 - 180°

Die Pufferung mit CaO brachte als interessantes Ergebnis, dass bei Zusätzen bis zu 2% der PH-Wert und die Adipinsäuremenge der Austräge ansteigt.

Das in den Austrägen vorhanden Kobalt kann durch Überlasten ^{lasten} bei gewöhnlichem Druck im CO-Strom über einen Träger niedergeschlagen werden.

Weitere Arbeitsrichtung:

Weitere Suche nach Aktivatoren

Änderung der Bedingungen beim kontinuierlichen Arbeiten (Kreisgas, Temp., Zulauf, Druck, Menge des gelösten Katalysators).

Die kontinuierlichen Versuche mit Nickelhalogeniden sollen im Sumpfverfahren (Vermeidung der Verharzung) und im Tantal bzw. Platinofen nach dessen Fertigstellung weitergeführt werden.