

BAG Target

2463 - U/4 C3

Über die Fettsäuresynthese aus Olefin und Kohlenoxyd.

(2. Bericht - Dr. SCHLENK)

Während im 1. Bericht über die Reaktion von CO mit Olefinen vor allem die Frage der Katalysatoren behandelt wurde, werden im vorliegenden in erster Linie Arbeiten an Grossversuchen mitgeteilt. Es sollte geprüft werden, wie weit die Erfahrungen aus 1/2 - 1 1/2 kg-Ansätzen sich in grösserem Masstabe bewähren. Die dabei erhaltenen Reaktionsgemische sollten weiter zum Studium der technischen Aufarbeitung, Gewinnung der freien Fettsäuren bzw. Seifen, dienen. So konnte die für das spätere Verfahren gültige Aufarbeitung schon in Angriff genommen werden, während die kontinuierliche Durchführung der Synthese, die diese diskontinuierlichen Grossversuche ablösen soll, noch entwickelt wurde.

1.) Die Reaktion im 120 Ltr.-Autoklaven.

Katalysatoren: Im allgemeinen wurden Katalysatoren verwendet, die sich in 1 Ltr.-Rollbombe bewährt hatten. Sie waren zunächst von Dr. KRÖPER geprüft, siehe dessen Bericht. Ihre Zusammensetzung findet sich in der Besprechung der Tabellen. Die Mengen wurden variiert und sind deshalb in den Tabellen zahlenmässig besonders eingehend dargestellt.

Olefine: Zunächst wurde Oktadocyclen verwendet, das das Standardolefin bei den früheren Arbeiten war. Ein Versuch wurde mit Synthese-Olefin (Dr. MICHAEL) gemacht, weiterhin ^{wurden} geackerte Braunkohlenparaffine verschiedener Qualitäten (Dr. BAUMEISTER) eingesetzt.

Hydroxylkomponente: In den ersten Versuchen Äthylalkohol (mit Benzol vergällt), später Wasser.

Kohlenoxyd wurde kalt aufgespresst, nach den ersten orientierenden Versuchen 80 Atm.; bei Reaktionstemperatur 290° ist dann der Betriebsdruck des Autoklaven von 200 Atm. erreicht, er wird laufend ergänzt.

Die Temperatur, bei Versuchen mit Wasser 280-290°, mit Alkohol

etwas niedriger, wird innerhalb von 10-12 Stunden erreicht. Die Dauer des Abkühlens beträgt 15-25 Stunden (die Apparatur steht im Freien).

Die Apparatur ist auf dem beigehefteten Blatt (Figur 1) skizziert. Der Katalysator wird mit Wasser (oder Alkohol) angeteigt, bei E eingefüllt und mit dem Olefin nachgespült. Während der Reaktion kann eine Probe entnommen werden. Das Reaktionsgemisch wird nach der Umsetzung durch den Filtertopf F in den Destillationskessel übergedrückt und bis 140° Innentemperatur, zum Schluss unter Vakuum von 40 mm Nickelcarbonyl- und Propionester abdestilliert.

Die Reaktionen mit Alkohol wurden sämtlich mit Raney-Nickel und Kupferjodid durchgeführt. Die Mengen Nickel waren über 3%, berechnet auf Olefin, Jod nur 0,6%. Wie die späteren Versuche zeigen, ist dies zweifellos nicht die untere Grenze; bei Versuch 2 (Tabelle 1) wurde erwartet, dass die Hauptmenge des Katalysators sich nach langsamem Entleeren des vorhergehenden Reaktionsgemisches noch im Autoklaven befindet, daher kein neuer Kontakt hinzugegeben. Beim späteren Öffnen des Autoklaven stellte sich heraus, dass praktisch kein Katalysator und nur sehr wenig Flüssigkeit darin zurückbleibt. Die geringe Ausbeute ist hiermit erklärt. Daraufhin wird nach jedem Versuch der Autoklav mit 10-20 ltr. Alkohol oder Wasser gespült, um die Gewähr zu haben, dass der neu eingefüllte Katalysator nicht durch frühere verfälscht wird. Bei den entscheidenden Änderungen - Übergang von CuJ auf NH_4Cl , später völlig halogenfreien Katalysator - wurde der Autoklav vorher auseinandergenommen, mechanisch gereinigt und in einem Prüfversuch mit Wasser-Stickstoff auf 290° erhitzt. Der Katalysator bleibt grösstenteils im Filtertopf, ausser den Schwermetallseifen.

CuJ verändert sich recht wenig während der Reaktion, es wird in geringem Masse zu Cu elementar zersetzt. Im 1. Austrag (Tabelle 1) finden sich nach dem Destillieren insgesamt 2,4 g Cu, 21 g Jod = 3,1% der eingesetzten Menge und 18 g Nickel. Die Anforderungen, die im kontinuierlichen Versuche an einen Katalysator gestellt werden, erfüllt CuJ damit nicht.

Die so erreichten Ausbeuten liegen um 70%, sie sind etwas schlechter als die analogen Umsätze in Rollbomben (durchschnitt-

Bericht Nr. 1210

lich 80-85%, siehe Bericht Dr. KRÖPER). Das Produkt ist immer sehr dunkelbraun gefärbt, etwa $\frac{1}{4}$ des umgesetzten Olefins liegt als Säure vor (vgl. Bericht Dr. KRÖPER, S. 2). Als Nebenprodukte sind Propionester und -säure vorhanden. Der Propionester wird beim "Adestillieren" vollkommen entfernt, die Propionsäure geht nicht total über, sie ist durch Geruch in jedem Falle noch festzustellen; da zu dieser Zeit bereits die Umstellung von Alkohol auf Wasser in den kleinen Versuchen in Arbeit war (Dr. KRÖPER), wurde hierauf weiter keinen Wert gelegt. Abdestilliert wurden z.B. in Versuch 4 (Tabelle 1) 260 g Propionsäure und 1030 g Ester, die aus 9,5 kg Alkohol entstanden. Im Destillat wurden 158 g Nickel gefunden, die als Nickelcarbonyl übergegangen sind.

Wichtig für die Aussichten des Verfahrens war der Ersatz von Jod durch andere Halogene, insbesondere Chlor (s. Ber. Dr. KRÖPER, S. 4). Die im Kleinversuch verwendeten Katalysatoren und NH_4Cl bewährten sich auch im grossen, die Ausbeuten liegen aber wieder etwas niedriger (s. Tabelle 2). Im Austrag 11 wurde kein Jod gefunden (s. dazu S. 2). Erwähnenswert ist, dass die Reaktion auch noch von den viel geringeren Metallmengen ausreichend katalysiert wird, die mit den Trägern eingesetzt werden (vgl. auch Tabelle 1, Vers. 9 und 10), jedoch mögen die Ausbeuteschwankungen damit zusammenhängen, dass die Mindestmenge erreicht ist.

~~Die Durchmischungsverhältnisse sind in dieser Apparatur zweifellos schlechter als in einer Rollbombe, in der das gesamte Reaktionsgemisch ständig an der sich drehenden Bombenwandung entlang läuft. Um diesem Vorbilde recht nahe zu kommen, wurde der Rührer des Autoklaven so geändert, dass die Flüssigkeit möglichst vollständig rotiert und auf diese Weise ein dauernd erneuerter Film an der Wandung abläuft.~~

Der erste Ansatz in der geänderten Apparatur war nun ohne Halogenzugabe (Versuch 15a), die Ausbeute kam auf 41% Olefinumsatz; sie kann zweifellos noch gesteigert werden, nachdem sie inzwischen in vielen Kleinversuchen übertroffen wurde (vgl. Ber. Dr. KRÖPER, S. 6). Diese Ausbeute wurde in einer Probe bestimmt, die Reaktion nach Zusatz der früher bewährten Menge Ammonchlorid weitergeführt (Versuch 15b), um den augenfälligsten Vergleich zwischen den beiden Katalysatorarten zu haben (in zwei Einzelversuchen können die Ausbeuteschwankungen doch noch zu gross sein, um einen bindenden Vergleich zuzulassen). Der Umsatz wurde in relativ kurzer Zeit

auf 50% erhöht - nach den bisherigen Kenntnissen über die Reaktionsdauer ist die Kohlenoxydaufnahme nach 36 Stunden beendet -, der Katalysator war also neu wirksam geworden. Die Aktivität des Halogenkatalysators war demnach hier noch nicht erzielt, aber die Grössenordnung der Ausbeute erreicht. Diese Vereinfachung der Katalysatoren ist aus verschiedenen Gründen sehr erwünscht, auf die wohl nicht weiter eingegangen werden muss.

Die letzten in Tabelle 2 aufgeführten Versuche konnten aus technischen Schwierigkeiten nicht zu Ende geführt werden, die mit dem Wesen der Reaktion nicht verknüpft sind. Es war geplant, Nickelpulver (aus Nickelcarbonyl dargestellt) zu vergleichen mit Nickelcarbonyl selbst als Katalysator. Die Ausbeute von 34% bei 240° mit Nickelcarbonyl lässt die grössere Wirksamkeit von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ annehmen. Diese Vermutung muss jedenfalls noch exakter bestätigt werden.

2.) Die Aufarbeitung der Grossversuche.

Der Destillationsrückstand kommt in den Verseifungskessel (Fig. 2) und wird mit geringem Überschuss Lauge bei 60-80° verseift. Druckverseifung bei höherer Temperatur ist auch bei den Alkoholversuchen überflüssig. Es wird mit der für die Konzentration im Absitzturm erwünschten Menge Wasser verdünnt, sie ging aus von 12% organischer Substanz und konnte bei späteren Versuchen bis auf 22% gesteigert werden. Die Rohrleitungen müssen, besonders für NaOH-Verseifungen, beheizt sein. Nach Passieren der Filterpresse gelangt das Gemisch von Seifenlösung und Nichtverseifbarem (Olefin, Paraffin) in den Absitzturm und wird auf 180° etwa 10 Stunden lang erhitzt. Der Druck steigt hierbei auf etwa 15 Atm. Die untere Zeitgrenze für die Trennung wird jetzt nach dem Anschluss einer Misch- und Kühlwasserleitung ermittelt werden, sie ist für spätere kontinuierliche Arbeiten wichtig. Bei der Abtrennung ziehen sich Kontaktteilchen, Eisenoxyde usw., die vom Filter nicht zurückgehalten wurden und das Produkt mittel- bis dunkelbraun trübe färben, in die ölige Phase, so dass man als untere Schicht eine gelbe, klare Seifenlösung erhält. Die Trennung Seifenlösung/Öl ist so scharf, dass im allgemeinen nur etwa 1 Ltr. als Zwischenschicht abgelassen wird. Die Ölphase ist dunkelbraun bis schwarz und wurde bisher nicht direkt für eine neue Reaktion eingesetzt. 90% an reinem Öl lassen sich daraus leicht wiedergewin-

nen, Paraffin ist darin natürlich angereichert, wenn schon im Ausgangsmaterial vorhanden gewesen.

Das Unverseifbare wird nach diesem Verfahren im Absitzturm bis auf 6-8% von der Seifenlösung abgetrennt bei den Versuchen mit Wasser, und zwar ohne merkliche Unterschiede zwischen den einzelnen Olefinqualitäten. War der Versuch mit Alkohol angesetzt worden, so ist die Trennwirkung wesentlich schlechter, sie liegt um 16% Gehalt an Unverseifbarem in der Fettsäure. Der Alkohol dürfte da die Rolle eines Lösungsvermittlers spielen. Die entstandenen Fettsäuren sind mit ihrer Verzweigung nahe der Carboxylgruppe in der Konstitution und ihren Eigenschaften so neuartig, dass dieses an sich bekannte Oppauer Verfahren an ihnen erprobt werden musste. Über den Trenneffekt in Oppau erhielt ich keine präzisen Angaben, es hiess 1% Olefingehalt und 5% Olefingehalt.

Die Seifenlösung wird im Säurekessel angesäuert zur Gewinnung der freien Fettsäuren, die wässrige Schicht abgedrückt und die Fettsäure mineral säurefrei gewaschen. Die letzten unverseifbaren Anteile der Seifenlösung sollen durch Hochdruckverdampfung (Pipestill-Verfahren) entfernt werden. Die Apparatur hierfür wird dieser Tage in Betrieb genommen, daher wurde die Fettsäure bisher als solche gesammelt. Da nach der Absitzoperation weiter keine Reinigung vorgenommen wurde, ist direktes Verarbeiten der Seifenlösung des Absitzturmes in der Pipestill-Apparatur ohne weiteres möglich, sobald die hierfür zweckmässigen Konzentrationen gefunden sind.

Die Hydrierzahlen des zurückgewonnenen Olefins liegen so, dass man mit höchstens 5% Olefinverlust durch Hydrierung aus dem Wassergasgleichgewicht zu rechnen hat. In Versuch 17, Tabelle 2, wurde kein CO_2 oder H_2 gefunden (240°). Da die Konversion in den übrigen Berichten über Kohlenoxydreaktionen eingehend diskutiert wird, genügt hier diese Feststellung.

100000556

BAG Target

2463 - U/4.03

Über die Konstitution der Fettsäuren aus Oktadecylen wurde im 1. Bericht, S. 3, gesagt, dass es sich um α -Methylstearinsäure handelt. In einer Feindestillation wurde nun ein olefinfreies Säuregemisch als Methylester destilliert und dabei festgestellt, dass es zumindest aus 4 verschiedenen Säuren besteht, von denen die geradkettige C_{19} -Säure und die α -Methylstearinsäure identifiziert wurden.

Im Anschluss an die im 1. Bericht genannten Versuche über die Kohlenoxydreaktion von anderen Olefinverbindungen wurde noch Hexadien eingesetzt. In Gegenwart von Alkohol, R.Ni und CuJ erhielt man Esterfraktionen mit der auf einen C_8 -Dicarbonsäureester stimmenden Verseifungszahl (Sdp. $120-135^\circ / 14$ mm). 45% des Hexadiens sind polymerisiert. Ebenso gibt Dodecylvinyläther etwa 50% Polymerisat. Identifiziert wurden aus dem Austrag Tridecansäureester (Verseifungszahl, Säurezahl und Schmelzpunkt der freien Säure), es wurde auch in 15% Ausbeute eine Esterfraktion erhalten, deren Verseifungszahl der Formel $C_{17}H_{34}O_3$ entspricht (Ester der C_{12} -verätherten Oxypropionsäure).

Zusammenfassung.

Die Fettsäuresynthese wurde im 30-35 kg-Masstabe durchgeführt und die im kleinen gemachten Erfahrungen bestätigt. Crackolefine reagieren wie Oktadecylen. Halogenfreie Katalysatoren wurden als geeignet gefunden, bedeuten aber bis jetzt noch eine geringe Verschlechterung der Ausbeuten.

Mit den Austrägen wurde die technische Reinigung der Fettsäuren durchgearbeitet.

Schlenk
Kaiser

Erläuterungen zu den Tabellen.

- Spalte 3: Olefin: Näheres über die Crackolefine siehe Bericht Dr. KRÖPER.
- Spalte 5: gibt Molverhältnis zwischen Wasser und Doppelbindungen an.
- Spalte 6: R.Ni = Raney-Nickel (IndigOküpe), etwa 60% Ni-Gehalt
 7979 = Trägerkontakt, auf Kieselstränge sind 8,3% Ni, 4,1% Cu, 4,3% J. Versuch 9.
 8026 auf Kieselsträngen sind 13,3% Ni, 4,6% Cu, 2,0% J. Versuch 10.
 3539c = Hydrierkontakt (Dr. JUTZ), auf Kieselsträngen 15% Ni, 5,2% Cu, 0,7% Cr. Vers. 11-14.
 K auf Kieselgel 9,3% Ni, 5,4% Cu, geringe Menge Cr. Versuch 15.
 CNi = Carbonylnickel, Nickelpulver aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ durch Zersetzung.

~~Die Katalysatoren sind im Bericht von Dr. KRÖPER näher besprochen.~~

- Spalte 7: gibt Gewicht und Prozentsatz Nickel, bezogen auf Olefin, an.
- Spalte 8: Analog 7 für Halogen.
- Letzte Spalte: Die Ausbeuten sind analog den von Dr. KRÖPER angegebenen ermittelt.

Fettsäuresynthese mit Job enthaltenden Katalysatoren.

Versuch	Datum	Olefin kg	Alkohol kg	Mol Alk. Mol Olef.	Katalysator			Temp. °C	Druck Atm.	Zeit Stdn.	Ausbeute %		
					Bezeichnung kg	Ni-Menge g	Halogen kg						
1	20. 9.40	34,4 Oktadecylen	9,5	1,51	1,91 R.Ni 1,0 CuJ	3,34	0,67	1,95	275	190	24	64	Das Andestillation enthält der Austrag 0,06% Ni, 0,006% Cu, 0,07% J.
2	1.10.40	31,6 Oktadecylen	9,5	1,65	-	-	-	-	270	190	22	7	Es wurde kein neuer Katalysator zugesetzt, die verbliebene Menge ist zu gering. Aus- trag enthält 0,03% Ni, - Cu, - J.
3	19.10.40	31,6 Oktadecylen	9,5	1,65	1,9 R.Ni 1,5 CuJ	3,6	1,0	3,16	265	190	24	51	
4	2.11.40	33,2 Oktadecylen	9,5	1,57	1,8 R.Ni 0,3 CuJ	3,25	0,2	0,6	265	195	20	47	250 g Propionsäure, 1030 g Ester, Destillat enthält 158 g Ni, als Ni(CO) ₄ übergegangen.
5	15.11.40	47,0 Synthese- olefin	4,75		1,0 R.Ni 0,3 CuJ	1,38	0,2	0,43	270	190	24	etwa 30% Gewicht	Synthese-Olefin enthält 41% ungesättigte Verbindung, mittl.M.G.220. Wegen hoher OH-Zahl wird Gewichtsangabe angegeben.
6	17. 1.41	30,0 Crackolefin	9,5	1,65	1,8 R.Ni 0,3 CuJ	3,6	0,2	0,67	280	195	24	73	Olefin J.Z. = 106.
7	6. 3.41	35,0 Crack 2	9,5 Wasser	3,3	1,5 R.Ni 0,2 CuJ	2,57	0,184	0,38	285	195	36	72	
8	18. 3.41	30,0 Crack 2	7,9	1,27	1,6 R.Ni 0,25 CuJ	3,2	0,167	0,55	280	190	36	63	
9	2. 4.41	35,0 Crack 4	8,0 Wasser	3,1	1,2 Kat.797	0,29	0,052	0,15	290	195	36	70	
10	24. 4.41	35,0 Crack 4	9,0 Wasser	3,8	2,0 Kat.8026	0,76	0,04	0,11	285	200	30	55	1% C ₁₉ -Säure aus Oktadecylen, zur Hälfte mit KOH neutralisiert. Probe auf emul- gierende Wirkung.

100000558
BAG Target
2463 - 1/4 O

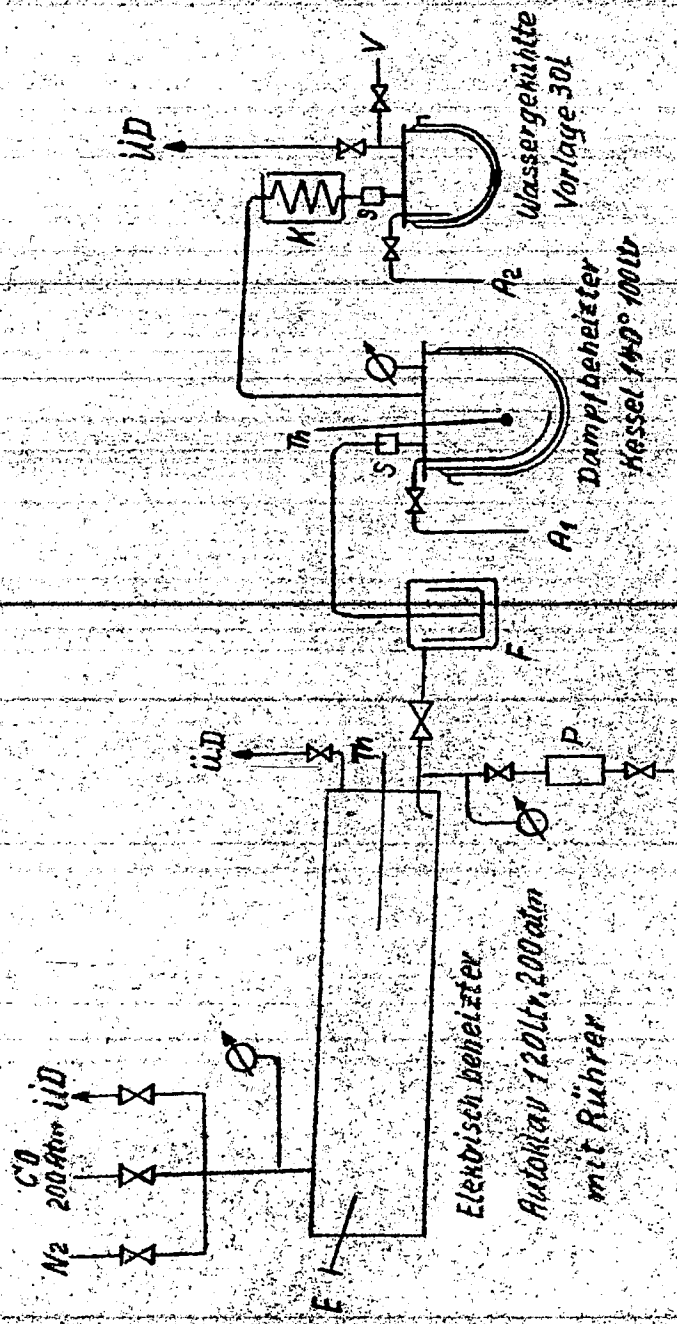
Fettsäuresynthese mit Chlor enthaltenden und halogenfreien Katalysatoren.

Versuch	Datum	Olefin kg	Wasser kg	Mol. Wasser		Katalysator				Temp. °C	Druck Atm.	Zeit Stdh.	Ausbeute %	
				Mol. Olefin	Mol. Wasser	Bezeichnung kg	Ni-Menge kg	Halogen %	Halogen kg					
11	16. 5.41	30,0 Crack 4	6,5	2,9	1,6 3539c 0,65 NH ₄ Cl	0,24	0,80	0,43	1,4	290	185	32	74,5	Nach Andestillieren enthält der Ausstrom 0,146% Ni, 0,0022% Cu, kein Jod.
12	30. 5.41	35,0 Crack 5	7,5	2,4	1,25 3539c 0,75 NH ₄ Cl	0,187	0,535	0,5	1,4	280	200	36	51	
13	16. 6.41	35,0 Crack 5	7,5	2,4	2,0 3539c 0,65 NH ₄ Cl	0,30	0,86	0,43	1,2	290	200	27	44	
14	2. 7.41	30,0 Crack 5	7,0	2,6	1,0 3539c 0,6 NH ₄ Cl	0,15	0,5	0,4	1,3	290	195	24	36	
15 a	6. 9.41	35,0 Crack 5	8,0	3,1	2,3 K	0,214	0,61	-	-	290	190	36	41	Versuch zunächst ohne NH ₄ Cl
b			+ 1,5	3,6	+ 0,6 NH ₄ Cl			0,4	1,15	285	210	10	50	fortgesetzt mit NH ₄ Cl
16	3. 12.41	35,0 Crack 6	10,0	3,1	1,5 CNI	1,5	4,3	-	-	235	200	8	24	
17	12. 12.41	36,7 Crack 6	5,0	1,5	1,32 Ni(CO) ₄	0,485	1,21	-	-	240	200	16	34	H ₂ und CO ₂ , falls vorhanden, < 0,5%
18	16. 1.42	25,0 Crack 6	5,0	2,2	1,0 CNI	1,0	4,0	-	-	285	200	15	44	

I. Reaktion und Adestillieren

- E = Einfüllstutzen
- P = Probeentnahme
- F = Filter
- A₁ = Abnahme des Kohlenwasserstoff Öles (Fettsäure + Kohlenwasserstoff)
- A₂ = Abnahme des Destillates (Wasser + Ni(CO)₄)
- üD = Übersichts-Verdichtung
- K = Kühler
- V = Vacuum
- Th = Temperaturmessung innen
- S = Schauglas

BAG Target
2463 74 C3



10000551

II Seifenapparat

E = Einfüllstutzen
 Th = Innentemperaturmessung
 üD = Überdacheitung
 S = Schauglas
 P = Probenahme
 Rohrleitungen sämtlich beheizt

