

100000562

2. Bericht über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Olefine.
(Herabsetzung der Carbonylbildung durch Anwendung von Legierungen)

Wie aus dem Sammelbericht Nr. 1 hervorgeht, gelingt es unter katalytischer Mitwirkung von Nickelcarbonyl und Jed Olefine mit Kohlenoxyd und Alkohol in die Fettsäuren resp. fettsauren Ester überzuführen. Es schien nach diesen Feststellungen reizvoll zu untersuchen, wieweit die Bildung von Nickelcarbonyl bei der Reaktion unterdrückt werden kann, ohne die Ausbeute wesentlich herabzusetzen.

Es ist bekannt, dass Nickel durch gewisse Legierungszusätze weitgehend carbonylfest gemacht werden kann. Z.B. drängen Zusätze von 10% Aluminium, Magnesium, Zink die Nickelcarbonylbildung bei 200° und 200 Atm. Kohlenoxyddruck fast vollkommen zurück.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden alle Versuche in N 3-Rillbomben ausgeführt. Ausserdem war die Reaktionstemperatur, der Druck, die Zeit und die Joemenge bei allen Versuchen dieselbe. Die Legierungen wurden in etwa erbsengrossen Stücken zum Versuch verwendet. Es liess sich nicht vermeiden, dass die Beschaffenheit der Oberfläche bei den einzelnen Legierungen verschieden war. Z.B. war Legierung VIII stark voluminös folglich grosse Oberfläche, Legierung V sehr kompakt, also kleinere Oberfläche.

Folgende Legierungen kamen zur Untersuchung:

Leg. Nr.:	Ni: %	Cu: %	Al: %	Be: %
I	95	5	-	-
II	80	20	-	-
III	95	-	5	-
IV	99,85	-	-	0,15
V	80	-	20	-
VI	90	4,9	5,1	-
VII	87,1	2,2	10,7	-
VIII	50	-	50	-
IX	=	V ₂ A-Stahl		

Zu den in den Tabellen aufgeführten Versuchen ist folgendes zu bemerken:

V₂A-Stahl:

V₂A-Stahl (Versuch 14 u. 15), welcher in groben Stücken eingesetzt wurde, wurde selbst bei mehrmaligem Einsatz nur spurenweise angegriffen. Die Carbonylbildung war gleich 0, der Umsatz an Olefin ebenfalls 0.

Nickel-Aluminium-Legierungen:

Nickel mit 5% Aluminium legiert zeigt Umsätze von 40 bis 60 % des eingesetzten Olefins und bis 90 % Gewichtsabnahme der eingesetzten Legierung. Das verbrauchte Metall findet sich als Nickelcarbonyl, Propionat und fettsaures Salz in den Austrägen.

20 % Aluminium, 80 % Nickellegierung wurde überhaupt nicht angegriffen; es bildete sich kein Carbonyl, dafür wurde aber auch nur sehr geringer Olefinumsatz erhalten. Ebenso bei einer Legierung aus 50 % Nickel, 50 % Aluminium. Man ersieht aus diesen Versuchen Parallelität zwischen Carbonylbildung und Umsatz.

Nickel-Kupfer-Legierungen:

Wie im ersten Bericht gezeigt wurde, vermögen Zusätze von Cu bei der Kohlenoxydreaktion mit Oktylen die Ausbeuten zu erhöhen. Ähnlich wurden mit Oktadecylen und Kupfer-Nickel-Legierungen bessere Ausbeuten als mit Aluminium-Legierungen oder auch mit Raney-Nickel erhalten. ~~Nickel, 5 % Kupfer wird stark angegriffen, zeigt Verluste von etwa 75 % pro 300 g Oktylen.~~ Die Ausbeuten sind hier 60 bis 75 % des eingesetzten Olefins.

Nickel, 20 % Kupfer zeigte die ausgezeichneten Ausbeuten von 75 bis 90 % des Olefins zu Säure bei 50 bis 60 % Gewichtsverlust der Legierung. Hier sind die Austräge hell und die Bildung von Propionsäure ist klein. Das "verbrauchte" Nickel findet sich neben Nickelcarbonyl zum Teil elementar als feiner schwarzer Schlamm im Austrag. Die Bildung von Propionat und Nickel- resp. Kupferseife ist gering, dies war an der Farbe des Austrags, seiner Viskosität und an der Menge des bei der Verseifung ausfallenden Hydroxyds feststellbar.

Nickel-Aluminium-Kupfer-Legierungen:

100000564

Die Kombination Nickel, Aluminium, Kupfer erwies sich, was die Beständigkeit der Legierung im Vergleich zur Ausbeute anbetrifft, als bei weitem die günstigste. Hier trifft offenbar die Wirkung des Kupfers resp. des aus ihm mit Jod entstehenden Kupferjodids mit der kohlenoxydfestmachenden Wirkung des Aluminiums zusammen.

30 g der Legierung VII nahmen bei Umsatz von 70 % Olefin zu Fettsäure nur 7 % ihres Gewichtes ab (Versuch 19). Auch beim 2. Einsatz der wiedergewonnenen Legierung war der Umsatz 64 % bei 15 % Gewichtsabnahme. Die Austräge waren hier sehr hell und entsprechend dem geringen Legierungsverlust trat wenig Seifen- und Propionsäurebildung ein.

Etwas weniger günstig war die Legierung VI (Versuch 16/17), welche bei 15 % Verlust Ausbeuten von 60 % lieferte.

Diese Beispiele zeigen, dass es wohl möglich sein wird, die Carbonyl- resp. Seifenbildung durch Einsatz bestimmter Legierungen (z.B. Nickel, Aluminium, Kupfer) wesentlich zu unterdrücken, kurz, die Gewichtsabnahme der Katalysatorlegierung klein zu gestalten ohne die Ausbeute zu verschlechtern. Bei weiterem Ausbau der CO-festen, aktiven Legierungen wäre daran zu denken, im Rieselfverfahren den Riesellofen mit Legierungsstücken zu beschicken, über welche Olefin, Alkohol und Spuren Halogen gerieselst werden.

Wenn man die geringe Gewichtsabnahme im diskontinuierlichen Verfahren auch auf das kontinuierliche Verfahren annehme, wäre mit einem sehr geringen Legierungsverlust zu rechnen. Doch müssen erst weitere Versuche in der Rieselapparatur zeigen, ob dieser Schluss berechtigt ist.

K. P. ...