

B 46

100000481

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

(2. Bericht)

BAG Target  
2463 - U/4. C3

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

vom 26. Februar 1942.

*Korn*  
*Dr. Pistor*  
*z. Verbleib*

~~100000482~~

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN AM RHEIN.

BAG Target  
2463 - U/+ 3

Synthese der Fettsäureester und Fettsäuren durch  
Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf Olefine u. Alkohol 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.

100000483

(Zusammenfassender Bericht)

BAG Target

2463 - 0/4. C3

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

- b) Versuche mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  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 Carbonyl,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und Nickel auf Trägern.

e) Fettsäuresynthese mit anderen Metallen als Katalysatoren:

1.) W und Mo bei Gegenwart von  $\text{CuJ}$ .

2.) V und Sb bei Gegenwart von  $\text{CuJ}$  und Spuren Ni.

3.) Ni-amalgam.

4.) Ni-Al-Cu-Legierung.

f) Kobalt als Katalysator.

R.Co und  $\text{CuJ}$ , Co auf Träger mit  $\text{CuJ}$ ,  
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.

### V. 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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 <sup>2463 U/4 C3</sup> als Katalysatoren bei der Fettsäureestersynthese aus Olefinen, Alkohol und Kohlenoxyd ergab Umsätze von 80-85% (Höchstumsätze von 95%)<sup>1)</sup>. 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 gering<sup>2)</sup>.

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 wurden<sup>3)</sup>. Das CuJ zersetzte sich unter den Reaktionsbedingungen langsam unter Jodabgabe<sup>4)</sup>.

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 Versuchen<sup>5)</sup>. 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 Kupferabscheidung<sup>6)</sup>. 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 werden<sup>7)</sup>.

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

- 
- 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.<sup>9)</sup>

Fremdgase (CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) brachten keine Verlängerung der Lebensdauer des Katalysators<sup>10)</sup>, die durch Luft stark verkürzt wird. Durch Zusatz geringer Mengen von Ni(CO)<sub>4</sub> kann die alte Wirksamkeit wieder erreicht werden<sup>11)</sup>.

Es zeigte sich, dass die Fettsäuresynthese auch ohne Halogen nur mit Ni(CO)<sub>4</sub> oder Ni-metall mit guten Umsätzen durchgeführt werden kann<sup>12)</sup>. Die Reaktion verläuft ohne Halogen etwas träger. Es wurden jedoch Umsätze von 70-95% erzielt. Ni-metall ergibt geringere Ausbeuten als Ni(CO)<sub>4</sub>. Die entsprechenden Versuche im 120 Ltr.-Autoklav liegen noch darunter, sind aber noch nicht einwandfrei durchzuführen gewesen<sup>12)</sup>.

Andere carbonylbildende Metalle, wie Mo und W, ergeben mit CuJ gleichfalls gute Umsätze<sup>13)</sup>.

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% ergaben<sup>14)</sup>.

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%)<sup>15)</sup>.

Ebenso wenig eignet sich Eisen und die Eisenverbindungen als Katalysatoren.

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

Die Nebenreaktion  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  ist abhängig von der anwesenden Ni- und H<sub>2</sub>O-Menge. Bei Anwendung von Ni(CO)<sub>4</sub> und wenig Wasser in Abwesenheit oberflächenaktiver Stoffe tritt nur geringe Konversion auf. Die CO- und H<sub>2</sub>O-Anlagerung läuft der Hydrierung und möglichen Oxoreaktion voraus, wie sich aus der Untersuchung der nicht in Fettsäure umgesetzten Olefinanteile ergab<sup>16)</sup>.

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. 18-21.

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 werden<sup>17)</sup>.

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 durchführen<sup>18)</sup>. Die weitere Abtrennung im Hochdruckverdampfer ist noch in Bearbeitung.

Die kontinuierliche Arbeitsweise im Rieselfverfahren 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)<sub>4</sub> der eigentliche Katalysator ist<sup>19)</sup>.

Es erweist sich deshalb als notwendig, Ni(CO)<sub>4</sub> im Kreisgas mitzuführen. Infolge der unterschiedlichen Dampfdrücke<sup>20)</sup> der Reaktionsteilnehmer muss das Kreisgas auf Reaktionstemperatur beheizt werden. Über die Ergebnisse mit dieser Versuchsanordnung<sup>21)</sup> wird demnächst berichtet.

Weitere Arbeitsrichtung:

Entwicklung der kontinuierlichen Arbeitsweise im Sumpf- oder Rieselfverfahren.

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.KRÖPER, S.11-13, Abb. 1 und 3-7a.

20) Ber.Dr.KRÖPER, S.13-16.

21) Ber.Dr.KRÖPER, Abb.2