

2291

R. Hügel

Darstellung von Octylacetat und
von Essigestern der sekundären Alkohole mit
mehr als acht Kohlenstoffatomen.

Hauptlaboratorium Treibstoffwerk, Forschungslabor III.

Moerbeck im Oktober 1941.

Hügel

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

A Einleitung. (Problemstellung)	Seite	1
B Darstellung des sek.-Octylacetates	"	2
I. Gewinnung und Untersuchung des Ausgangsmaterials	"	2
II. Zusammensetzung des zur Reaktion gelangenden Gemisches	"	3
a) vor der Umsetzung (Dreieckdiagramm)	"	3
b) nach der Umsetzung	"	4
Bestimmung der Zusammensetzung durch quantitative Analyse	"	4
III. Festlegung der für die Umsetzung günstigsten Bedingungen	"	6
a) Einfluss des Mengenverhältnisses der beiden Phasen und der Rührzeit auf die Esterausbeute	"	6
b) Rührgeschwindigkeit	"	8
c) Abhängigkeit der Esterausbeute von der Zusammensetzung der oberen und der unteren Schicht	"	9
1. Umsetzung im homogenen System	"	9
Bestimmung der Gleichgewichtskonstante	"	9
2. Umsetzung im heterogenen System	"	10
d) Einfluss des Wassers auf die Esterausbeute	"	12
e) Einfluss der Temperatur auf die Esterausbeute	"	13
f) Polymerisatbildung	"	14
g) Zusammenfassung der optimalen Bedingungen zur Bildung von sek.-Octylacetat	"	16
IV. Aufarbeitung	"	17
a) Durch Verdünnen mit Wasser	"	17
b) Durch Abtrennen und Destillieren der oberen Schicht	"	17
V. Kontinuierliche Darstellung von sek.-Octylacetat	"	18
a) Beschreibung der Umsetzung in der Apparatur	"	18
b) Berechnung der Schwefelsäuremenge	"	19
c) Versuchsbeispiele	"	20
d) Schlussbetrachtungen zu den Versuchsbeispielen und Folgerungen	"	26
C Darstellung von Essigestern der sekundären Alkohole mit mehr als acht Kohlenstoffatomen im Molekül	"	28
I. Versuche zur Umsetzung von Diisobutyl- mit Essigsäure	"	29
II. Darstellung der höheren Alkohole aus den Estern	"	30
D Zur Theorie der Umsetzung	"	31
Reindarstellung von Olefinen	"	34

Versuche zur Darstellung von sek.-Octyl-
alkohol und höheren sekundären Alkoholen.

2293

A. In dem Bericht über die Versuche zur Darstellung von Amylalkohol wurde gezeigt, dass er sich aus der Pentan-Pentenfraktion gewinnen lässt, wenn man diese unter geeigneten Bedingungen mit wässriger Schwefelsäure rührt. Die dort aufgezeigten Versuchsbedingungen lassen sich nach Literaturangaben ¹⁾ auch auf die Hexan-Hexenfraktion (Kp. 60-70°) und Heptan-Heptenfraktion (Kp. 90-100°) übertragen, wenn man die Konzentration der wässrigen Schwefelsäure auf 85% erhöht. Man erhält in guter Ausbeute sek.-Hexyl- und sek.-Heptylalkohol, wie wir auch in eigenen Versuchen feststellen konnten. Rührt man jedoch die Octan-Octenfraktion (Kp. 120-130°) mit wässriger Schwefelsäure, so kann man selbst unter den besten Versuchsbedingungen nur 15% Alkoholausbeute erhalten, die restlichen 85% des Octens werden polymerisiert, wie auch aus der Literatur hervorgeht ²⁾. Bei den Olefinen mit mehr als 8 C-Atomen im Molekül tritt bei dem Rühren mit Schwefelsäure ebenfalls hauptsächlich Polymerisation ein und die Alkoholausbeute bleibt verschwindend klein. Die Überlegung, dass die Polymerisation über den Schwefelsäureester verläuft ³⁾ lässt es möglich erscheinen, dass die rasche Umsetzung dieses Schwefelsäureesters zu einer anderen Substanz die Polymerisation verhindern kann. Es war naheliegend, die Umesterung des Schwefelsäureesters mit einer Fettsäure z.B. Essigsäure dazu zu verwenden. Setzt man einen Gemisch von Olefin und Schwefelsäure, Essigsäure zu, so entsteht aus dem Olefin und der Essigsäure nur der Essigester und nahezu kein Polymerisat. Es ist somit möglich, auch aus Olefinen mit mehr als acht Kohlenstoffatomen im Molekül auf dem Umwege über die entsprechenden Ester die Alkohole darzustellen ⁴⁾. Dieser Weg ist zur Darstellung von Amylacetat neuerdings auch von Amerikanern eingeschlagen worden ⁵⁾.

1) Ellis, The Chemistry of Petroleum Derivatives I. Bd. 385

2) Ellis, The Chemistry of Petroleum Derivatives I. Bd. 386

3) B. 71, 205 ff. (1938)

4) Verfahren von Bertram, D.R.P. 67 255 (1893), siehe Houben, Die Methoden der organischen Chemie, Dritte Aufl. 2. Bd. 980.

5) Ind. und. engin. Chem. 1938. 55.

B. Darstellung des sek.-Octylacetates.

I. Gewinnung und Untersuchung des Ausgangsmaterials.

Das Octan und Octen wurde durch Destillation von Leichtbenzin an einer zwei Meter hohen Raschigringkolonne erhalten. Die Fraktion von 120° - 129° enthält das Octan und ein oder mehrere Octene. Welches und wieviele von den möglichen Isomeren vorhanden war, wurde nicht untersucht. Dichte der Fraktion bei 20° 0,710, Jodzahl 59-62 entsprechend 26,1% - 27,4% Octen.

II. Zusammensetzung des zur Reaktion gelangenden Gemisches.

Das zur Reaktion gelangende Gemisch besteht aus fünf Stoffen: Octan, Octen, Essigsäure, Schwefelsäure und Wasser. Als Reaktionsprodukte treten noch zwei weitere Stoffe, Octylacetat und Polymerisat hinzu. Octylalkohol konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

Wie bei der Darstellung von iso-Propyl-, sek.-Butyl- und Amylalkohol bilden sich bei dem Mischen der Reaktionsteilnehmer zwei Schichten. Die Reaktionen verlaufen also in einem heterogenen System mit zwei Phasen.

Um einen genaueren Einblick in den Verlauf der Reaktion zu erhalten, wurden sämtliche möglichen Mischungsverhältnisse nach der Reaktion bestimmt.

a) Zusammensetzung des Reaktionsgemisches vor der Umsetzung.

Sämtliche möglichen Mischungsverhältnisse der Ausgangsstoffe Octan, Octen, Schwefelsäure und Essigsäure sind in einem Dreiecksdiagramm (Abb. 1) dargestellt. Man kann aus dem Verlauf der Binodalkurve erkennen, welches Gebiet homogen und welches Gebiet heterogen ist. Weiter läßt sich aus einem Punkt und der dazugehörigen Konode die Zusammensetzung der beiden einzelnen Phasen und ihr Gewichtsverhältnis direkt ablesen. (Nähere Erläuterung siehe weiter unten.)

Zur Ermittlung des Dreiecksdiagramms stellte man sich Gemische von bekannter Gesamtzusammensetzung aus Octan-Octen, Essigsäure und Schwefelsäure her. Diese Gemische zerfallen in zwei Schichten, die getrennt wurden. Durch eine Volumen- und Dichtebestimmung wurde dann das Gewichtsverhältnis der Schichten ermittelt. Durch Titration der oberen Schicht erhält man den Prozentgehalt der oberen Schicht an Essigsäure. Aus diesen drei Bestimmungen läßt sich die Zusammensetzung der oberen und der unteren Schicht berechnen, da die Schwefelsäure sich in der unteren Schicht befindet und nur in Spuren in der oberen Schicht gelöst ist. Als Ergänzung kann man auch die Säurezahl der unteren Schicht bestimmen und durch Abzug der für die Schwefelsäure verbrauchten Lauge, die Essigsäure direkt berechnen. Diese Methode empfiehlt

sich besonders dann, wenn die Essigsäuremenge in der oberen Schicht nur klein ist. Von der etwas verschiedenen Löslichkeit des Octans und Octens in den Schichten ist hier abgesehen.

b) Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach der Umsetzung

Die Umsetzung der Ausgangsgemische wurde durch Erwärmen auf 90-100° unter gleichzeitigem Rühren vorgenommen. Durch die Umsetzung tritt eine Veränderung der Zusammensetzung der Schichten und damit ihrer Eigenschaften ein. Als Beispiel seien die Veränderungen von Prozentgehalt der Schichten, Dichte und Essigsäureprozentgehalt eines Reaktionsgemisches aus je 6 Teilen Octan-Octen und Essigsäure und einem Teil konzentrierter Schwefelsäure angeführt:

Tabelle 1.

		Vol.-%	Gew. %	d ₂₀	% CH ₃ COOH bei 20°	% CH ₃ COOH bei 100°
Vor der Umsetzung	Obere Schicht	71	61	0,7694	16	23
	Untere Schicht	29	39	1,1853	29	22
Nach der Umsetzung	Obere Schicht	79	73	0,8069		24
	Untere Schicht	21	27	1,2259		18

Man sieht aus Tabelle 1, dass die Konzentration der Essigsäure im Verlaufe der Umsetzung in der oberen Schicht zu- und in der unteren Schicht abnimmt.

Bestimmung der Zusammensetzung durch quantitative Analyse.

Zur Bestimmung der Essigsäure und der Schwefelsäure in den beiden Schichten wurde je eine Probe titriert. Nach der Titration wurde die Probe mit verd. Salpetersäure angesäuert und die Schwefelsäure als Bariumsulfat ausgefällt. Die Differenz: Gesamtmenge der Schicht-(Essigsäure und Schwefelsäure) ist dann die Gewichtsmenge von Octan, Ester, Octen und Wasser.

Octan, Octen und Ester lassen sich nach dem Neutralisieren der Schicht mit Wasserdampf abtreiben und aus dem Destillat mit K₂CO₃ aussalzen. In dem ausgesalzenen und getrockneten

Gemisch bestimmt man die Jodzahl und die Verseifungszahl und kann daraus die Ester- und Octanmenge ausrechnen. Die Wasser- und Octanmenge ergibt sich aus zwei Differenzberechnungen. Auf diese Weise wurde folgende Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mit seinen beiden Schichten bei 100° für das oben angegebene Mischungsverhältnis 6:6:1 nach der Umsetzung gefunden.

Tabelle 2.

Gew. %	CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄	Octan	Octen	Ester	Wasser %
Oberer Schicht (Reaktionsgem. 100%)	24,1	0,04	30,4	10,67	7,68	0 73
Untere Schicht (Reaktionsgem. 100%)	18,1	7,2	0,1	0,03	0,17	10 27
Reaktionsgemisch	42,2	7,24	30,5	10,70	7,85	10 100
Oberer Schicht (Oberer Schicht = 100%)	33,8	0,05	41,7	14,6	10,5	0
Untere Schicht = (Untere Schicht = 100%)	68,0	27,1	0,38	0,11	0,64	3,8

III. Festlegung der für die Umsetzung günstigsten Bedingungen.

a) Einfluss des Mengenverhältnisses der beiden Phasen und der Rührzeit auf die Esterausbeute.

Wie bereits hervorgehoben wurde, zerfällt jedes Gemisch, das im inhomogenen Gebiet des Dreiecksdiagramms (Abb. 1) durch irgendeinen Punkt F dargestellt ist ¹⁾ in zwei Phasen, deren Zusammensetzung an den beiden Enden der durch F laufenden Konoden abzulesen ist. Die durch diesen Punkt geteilte Konode zerfällt in zwei Strecken, deren Längenverhältnis dem Gewichtsverhältnis der beiden Phasen entspricht. Es ist dann $kg\ i : kg\ j = \overline{Fj} : \overline{Fi}$. Die tiefer liegende Strecke \overline{Fi} stellt die Menge der unteren, die höher liegende Strecke \overline{Fj} die Menge der oberen Schicht dar. Umgekehrt gibt der tiefer liegende Punkt i die Zusammensetzung der oberen Schicht, der höher liegende Punkt j die Zusammensetzung der unteren Schicht an.

Es wurde gefunden, dass die Esterausbeute, ausgedrückt in Prozenten der Theorie (d. h. Estermenge $\cdot 100$ / theoret. mögliche Estermenge) bei Zusammensetzungen, die auf der gleichen Konode angegeben sind, immer gleich ist, vorausgesetzt dass man die Reaktion bis zum Endgleichgewicht kommen lässt.

Man kann dieses Ergebnis aus der Tabelle 3 entnehmen, worin drei Versuche wiedergegeben sind, von denen jede einzelne Phase die gleiche Zusammensetzung hat.

1) Weitergehende Erläuterung siehe Zucken, Chemie Ingenieur III. 3. Teil, 226 ff.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Zusammensetzung des Gemisches		% d. eingesetzt. Octens ist Ester λ	Rührzeit Stunden.
	Oberer Sch. %	Untere Sch. %		
125	28	72	39,3	3
126	76	24	38,1	3
91	76	24	26,3	1

Vers. Nr.	Zusammensetzung der Schichten					
	Obere Schicht			Untere Schicht		
	CH ₃ COOH	Octan	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH	Octan	H ₂ SO ₄
	%	%	%	%	%	%
125	19,2	80,8	0	76,0	1,0	23,0
126	19,2	80,8	0	76,0	1,0	23,0
91	19,2	80,8	0	76,0	1,0	23,0

Bei Vers. 125 und 126 ist die Menge der beiden Phasen verschieden und die Rührzeit gleich. Bei Vers. 126 und 91 ist die Menge der beiden Phasen gleich und die Rührzeit verschieden. Man sieht, dass bei Versuch 125 und 126 die Esterausbeute gleich gross ist. Im Vers. 91 ist die Rührzeit geringer als in Vers. 126 und ebenso die Esterausbeute. Bei gleicher Zusammensetzung des Gemisches und gleicher Rührgeschwindigkeit hängt die Esterausbeute also nur noch von der Rührzeit ab, wie auch die in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuche erkennen lassen.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Esterausbeute von der Rührzeit bei unterer : oberer Schicht = 1 : 1.

Versuch Nr.	53	51 u. 65	55	54	34
Zeit in Stunden	1/4	1	1 1/2	2	4
Esterausbeute % d. Theorie	13	30 u. 28	29	37	36

In den Versuchen Nr. 103, 90 und 104 ist aufgezeigt, dass das Endgleichgewicht bei gleicher Zusammensetzung der Schichten, mit Vergrößerung der unteren Schicht rascher erreicht wird.

Tabelle 5.

Nr.	Rührzeit Stunden	Vol oben:	Vol unten	Gew.oben: Gew.unten:	% des einge- setzten Ge- tens ist Es- ter.
103	1	1 :	1 1/2	1 : 0,733	29
90	1	1 :	1	1 : 1,47	37
104	1	1 :	2	1 : 3,3	41

Abhängigkeit der Esterausbeute vor der Zusammensetzung der oberen und der unteren Schicht.

1. Die Umsetzung von Octen mit Essigsäure verläuft in homogenem System nach dem Massenwirkungsgesetz bis zu einem Gleichgewicht, das nur von der Konzentration der Reaktions- teilnehmer, der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig ist. Durch Veränderung der Konzentration der Reaktions- teilnehmer verändert sich die Esterausbeute. Sie lässt sich berechnen, wenn die Gleichgewichtskonstante K bekannt ist.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante:

Die Gleichgewichtskonstante für die Umsetzung von Octen mit Essigsäure zu Ester lässt sich aus den Anfangs- und Endkonzentrationen der Reaktionsteilnehmer berechnen. Es ist

$$\frac{c_{\text{Essigsäure}} \cdot c_{\text{Octen}}}{c_{\text{Octylacetat}}} = K$$

Durch Titration des homogenen Reaktionsgemisches im Verlaufe der Umsetzung lässt sich die Abnahme der Essigsäurekonzentration berechnen, wenn man annimmt, dass die im Gemisch vorhandene Schwefelsäure nur als Katalysator wirkt.

Ein Gemisch von 80 g Eisessig (1,332 Mol), 17 g reines Octen (0,151 Mol) und 3 g konz. Schwefelsäure wurde auf 100° erwärmt und fortlaufend die Säurezahl bestimmt. Nach 5 Stunden änderte sie sich nicht mehr, wie eine Titration nach weiteren 3 Stunden ergab. Anfangssäurezahl 779, Endsäurezahl 694. Es haben also 0,135 Mol Essigsäure mit 0,135 Mol Octen reagiert. K ist

$$\frac{(1,332 - 0,135)(0,152 - 0,135)}{0,135} = 0,15$$

Es werden also z.B. bei dem Einsatz von äquimolekularen Mengen Essigsäure und Octen 0,68 Mol Ester gebildet.

Ein Gemisch mit 87 g Essigsäure, 7 g Octen und 6 g konz. Schwefelsäure ergab ein K von 0,35 (56% d.Th.Ester, bei äquimolekularen Mengen). K ist also von der Schwefelsäurekonzentration abhängig.

Reaktionsgeschwindigkeit:

Bei dem Gemisch aus 3% Schwefelsäure, 80% Essigsäure und 17% Octen stellte sich das Reaktionsgleichgewicht in 5 Stunden ein. Das Gemisch aus 6% Schwefelsäure, 87% Essigsäure und 7% Octen benötigte zur Gleichgewichtseinstellung 2 Stunden.

2. In einem heterogenen System bestimmt das Massenwirkungsgesetz in der Phase, in der die Reaktion stattfindet, ebenfalls deren Verlauf.

Da sich jedoch im Verlaufe der Reaktion ein neuer Stoff bildet, ändert sich die Zusammensetzung dieser Phase, es tritt dadurch weiter auch eine allgemeine Verschiebung der Phasenzusammensetzungen ein und K bleibt trotz gleicher Temperatur nicht konstant. Es tritt durch die ständige Berührung der beiden Phasen eine unmittelbare Konzentrationsänderung der Reaktionsteilnehmer nach dem Verteilungsgesetz von Bertholot ein.

Beispiel:

Das Mol-Verhältnis von Essigsäure zu Octen zu Ester in der unteren Schicht betrug:

vor der Reaktion 1,132 : 0,00447 : 0 = 254 : 1 : 0

nach der Reaktion 0,767 : 0,000985 : 0,00372 = 778:1:3,78

Aus nachstehender Tabelle

Tabelle 6.

	CH ₃ COOH %	Octen %	Octan %	Ester %	H ₂ SO ₄ %	Wasser %	%
Vor der Umsetzung							
Obere Schicht	25	55	20	0	0	0	40
Untere Schicht	78,5	1,5	0,5	0	17,8	1,7	60
Gemisch	46,1	34,1	12	0	6,8	1,0	
Nach der Umsetzung							
Obere Schicht	33,2	41,7	14,6	10,5	0,05	0	73
Untere Schicht	68,0	0,38	0,11	0,64	27,1	3,8	27
Gemisch	42,2	30,5	10,7	7,85	7,24	1,0	

lässt sich berechnen, dass vor Beginn der Umsetzung 17,5% der Essigsäure in der oberen Schicht waren, nach Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes hingegen 56,4% der Essigsäure.

Während die untere Schicht zu Beginn der Reaktion 1,132 Mol Essigsäure enthielt, waren es am Schluss nur 0,767 Mol.; für Ester verbraucht waren 0,0454 Mol. . 0,32 Mol Essigsäure, das sind 28% der eingesetzten Menge waren also nicht durch chemische Umsetzung, sondern durch Auflösung in der oberen Schicht der chemischen Reaktion entzogen worden. Trotzdem ist der Überschuss der Essigsäure in der unteren Schicht immer noch so gross, dass bei der Reaktionskonstante 0,15 (bei 100°) eine 90%ige Umsetzung des Octens eintreten müsste.

Die Tabelle 6 zeigt, dass die H_2SO_4 -Konzentration der unteren Schicht von 17,8% auf 27,1% anwächst. Es wurde nun gefunden, dass mit Verdoppelung der H_2SO_4 -Konzentration (von 3% H_2SO_4 auf 6% H_2SO_4) K von 0,15 auf 0,35 ansteigt, das heisst, beim Umsetzen von 1 Mol CH_3COOH mit 1 Mol Octen beträgt die Esterausbeute 68% bzw. 56% der Theorie. Mit steigender Schwefelsäurekonzentration wird also die Gleichgewichtskonstante grösser und damit die theoretisch mögliche Ausbeute kleiner. Diese Aussage gilt jedoch nur für die untere Schicht des heterogenen Systems. Die Schwefelsäuremenge hat nur dann eine Bedeutung für die Gesamtesterausbeute, d.h. die Esterausbeute *beide* r Phasen, wenn wesentliche Mengen der reagierenden Substanz in der unteren Schicht gelöst sind. Im vorliegenden Fall (siehe Tab.6) sind nur geringe Mengen, rund 4% des Gesamtoctens, in der unteren Schicht gelöst. Die Schwefelsäuremenge hat also nur einen Einfluss auf die mehr oder weniger weitgehende Umsetzung von 4% des Gesamtoctens. Die Konzentration an Octen und an Ester in der oberen Schicht stellt sich gemäss dem Verteilungssatz ein.

d) Einfluss des Wassers auf die Esterausbeute.

Die Esterausbeute wird von der Konzentration des Wassers wesentlich stärker beeinflusst als von der Konzentration der Essigsäure. Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, genügt schon ein geringes Ansteigen des Wasserprozentgehaltes im Gemisch (von 4,2% auf 5,4%) um die Esterausbeute stark (von 17,8% auf 5,6%) abfallen zu lassen. Weiter ist aus Tabelle 7 zu entnehmen, dass bei 1,2% Wasser ein Maximum der Esterausbeute liegt, bei 0% Wasser wird sie wieder schlechter und sinkt noch weiter, wenn man Essigsäureanhydrid zusetzt.

Tabelle 7.

Abhängigkeit der Octylacetatausbeute vom Wassergehalt.

Vers.Nr.	46	47	50	48	42	49	34	52
% Octen/Octan	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1
% Essigsäure	23,1	38,5	40,5	42,0	45,0	44,0	44,8	46,1
% Schwefelsäure	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7
% Wasser	23,1	7,7	5,4	4,2	2,7	2,2	1,4	0
% d.Th.sind Ester.	0,6	2,3	5,6	17,8	28,3	33,7	36,1	34,4

Das Anfangsverhältnis von obere zu untere Schicht lag zwischen 1 : 1 und 3 : 2. Da die Rührzeit bei jedem Versuch 4 Std. betrug, wurde das Endgleichgewicht der Umsetzung immer erreicht.

e) Einfluss der Temperatur auf die Esterausbeute.

Ein Maximum an Esterausbeute lieferten die Versuche, bei denen die Badtemperatur bei 100° lag. Tiefere Temperaturen ergaben schlechtere Ausbeuten, höhere Temperaturen (bis 120°) bewirkten keine weiteren Verbesserungen.

Tabelle 8.

Abhängigkeit der Esterausbeute von der Temperatur.
Zusammensetzung des Ausgangsgemisches der nachstehenden Versuche.

	% Essig- säure.	% Octan- Octen.	% Schwefel- säure.	%
Obere Schicht	25,0	75,0	0	61
Untere Schicht	78,7	2,0	19,3	39
Gemisch	46,15	46,15	7,7	100

Rührzeit 2 Stunden.

Vers. Nr.	66	69	70	67	71	54	72	68
°C	50	60	70	80	90	100	110	120

Esterausbeute

% d. Theorie.	2,2	3,7	11,8	21,0	29,0	37,1	32,7	34,0.
---------------	-----	-----	------	------	------	------	------	-------

f) Polymerisatbildung.

Wie bereits eingangs gesagt wurde, wird eine Polymerisatbildung aus Octen durch die zugesetzte Essigsäure vollständig verhindert. Es bildet sich erst dann Polymerisat, wenn man die als Katalysator nötige Menge Schwefelsäure um ein Mehrfaches überschreitet. Tabelle 9 zeigt, dass man unter solchen extremen Bedingungen zu erheblichen Polymerisatmengen gelangen kann.

Tabelle 9.

Versuch Nr.	122	117	124	118	119	120
% Octan/Octen	38,4	36	34	32	28	24
% Essigsäure	19,2	18	17	16	14	12
% Schwefelsäure	38,4	36	34	32	28	24
% Wasser	4,0	10	15	20	30	40
% der Th. sind umgesetzt:	57,5	21,5	21,7	19,7	6,9	5,8
% in Ester:	6,3	10,8	17,5	12,9	2,9	2,9
% in Polymerisat:	51,2	10,7	4,2	6,8	4,0	2,9

Bei den meisten übrigen Versuchen wurde ein Schwefelsäuregehalt von 15% im Reaktionsgemisch nicht überschritten, wobei gleichzeitig die Essigsäure nicht unter 30% gewählt wurde. Ein Wasserzusatz zur Schwefelsäure ist zu empfehlen, da dadurch die oxydierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure herabgesetzt wird. Das Verhältnis von Schwefelsäure zu Wasser hat jedoch keinen Einfluss auf die Polymerisatbildung wie Tabelle 10 zeigt. Nur die hohe H_2SO_4 -Konzentration allein ist massgebend für die Polymerisation.

Tabelle 10.

Verouoh Nr.	34	122	49	117	42	124
Octan/Octen	46,1	38,4	46,1	36	46,1	34
Essigsäure	44,8	19,2	44,0	18	45,0	17
Schwefelsäure	7,7	38,4	7,7	36	7,7	34
Wasser	1,4	4,0	2,2	10	2,7	15
Wasser in der Schwefelsäure:	15,4	9,4	22,2	21,8	26,0	30,6
der Th. sind umgesetzt:	36,1	57,5	33,7	21,5	28,3	21,7
in Ester	36,1	6,3	33,7	10,8	28,3	17,5
in Polymerisat	0	51,2	0	10,7	0	4,2

g) Zusammenfassung der optimalen Bedingungen zur Bildung von sek.-Octylacetat.

Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man ein Gemisch von 46 Teilen Essigsäure, 41 Teilen Octan-Octen, 9,8 Teilen H_2SO_4 und 3,2 Teilen Wasser bei 100° 4 Stunden lang rührt. Die Ausbeute an Octylacetat beträgt 47% der Theorie. Die obere Schicht des Reaktionsgemisches enthält am Ende der Reaktion rund 10% Ester.

IV. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

a) Durch Verdünnen mit Wasser.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch nach dem Rühren in die 10-fache Menge Wasser gegossen und das Octan-Octen, der Ester und die Essigsäure mit einem Teil des Wassers überdestilliert. Das Destillat wurde neutralisiert, mit K_2CO_3 ausgesalzen, die obere Schicht abgetrennt und getrocknet. Sie enthält dann ein Gemisch von Octan, Octen, Octylacetat und geringe Mengen (etwa 5%) Polymerisat. Dieses Gemisch wird fraktioniert. Von $120 - 135^\circ$ geht das Octan und das Octen über, im Rückstand bleibt das gebildete Octylacetat und unter Umständen Polymerisat zurück. Durch eine Destillation des Rückstandes mit einem Vorlauf bis 180° , einer Hauptfraktion von $180 - 200^\circ$ und einem geringen Rückstand kann 98%iges Octylacetat erhalten werden.

b) Durch direkte Destillation der oberen Schicht.

Nach Ende der Umsetzung ist das Octylacetat nahezu vollständig in der oberen Schicht des Reaktionsgemisches enthalten. Der Hauptteil der Schwefelsäure befindet sich in der unteren Schicht. Man kann nun die geringen Mengen der Schwefelsäure in der oberen Schicht mit Natriumacetat unschädlich machen und die obere Schicht destillieren. Bis 135° geht dann der Eisessig, das Octan und das Octen über, im Rückstand hinterbleibt der Ester, etwas Polymerisat und etwas Natriumsulfat. Der Ester ist nun leicht durch Abtreiben mit Wasserdampf zu reinigen. Die Ausbeute ist mindestens ebensogut, wie nach der erstgenannten Methode und man hat ausserdem den Vorteil, dass die untere Schicht unverdünnt bleibt und für eine weitere Reaktion verwendet werden kann. Da das von dem Ester abdestillierte Octan - Octen-Essigsäuregemisch ebenfalls erneut zur Reaktion eingesetzt werden kann, ist nach dieser Art der Aufarbeitung eine weitgehende Umsetzung des Octens zu Ester zu erreichen. Durch dreifaches Einsetzen derselben Octan-Octenfraktion konnte die Ausbeute bereits auf 67% d.Th. gebracht werden.

V. Kontinuierliche Darstellung von sek.-Octylacetat.

Es ist nun möglich, bei geeigneter Anordnung der Apparatur die Umsetzung von Octen mit Essigsäure kontinuierlich durchzuführen. Die Apparatur besteht aus einem Rührgefäß⁽⁷⁾ mit Abscheider⁽⁶⁾ einem Wäscher⁽¹⁰⁾ mit Abscheider⁽¹¹⁾ (der Wäscher ist ebenfalls ein Rührgefäß) und einer Destillierkolonne.⁽¹³⁾

a) Beschreibung der Umsetzung in der Apparatur. (Vgl. dazu die schematische Darstellung.)

In dem Rührgefäß⁽⁷⁾ tritt die Umsetzung ein. Ein Teil des umgesetzten Produktes, das aus zwei Schichten besteht, wird durch zulaufendes Ausgangsprodukt (Octan, Octen und Essigsäure) verdrängt und gelangt in den Abscheider,⁽⁸⁾ wo die beiden Schichten des Reaktionsgemisches getrennt werden. Die untere Schicht, die als Katalysator aufgefasst werden kann, gelangt wieder in den Rührkolben.⁽⁷⁾ Die obere Schicht die das Octylacetat enthält, fließt über das Vorratsgefäß⁽⁹⁾ weiter in den Wäscher,⁽¹⁰⁾ Hier wird ein Rest von Schwefelsäure mit Natriumacetat ausgewaschen. Sobald alle Schwefelsäure verbraucht ist, schlägt die Farbe der Lösung von braun nach gelb um, und trockenes Kongopapier wird nicht mehr blau gefärbt. Bei dem Waschen bilden sich erneut zwei Schichten. Die untere Schicht besteht hauptsächlich aus Essigsäure, in der das gebildete Natriumsulfat enthalten ist. Sie wird abgetrennt. Die obere Schicht, die den Ester (etwa 8%) heben grossen Mengen von Octan, Octen und Essigsäure enthält, gelangt in die Kolonne⁽¹³⁾ zur Destillation. Ester und etwas Polymerisat werden am unteren Ende der Kolonne entnommen,⁽¹²⁾ Das Destillat, das aus Octan, Octen und Essigsäure besteht (Vorlage), kann erneut über dem Vermischer⁽⁵⁾ in das Rührgefäß⁽⁷⁾ eingesetzt werden. Gleichzeitig werden die durch die Reaktion verschwundenen Substanzen, Essigsäure, Octen und Schwefelsäure, ergänzt. Zum Ausgleich für das mit dem frischen Octen zufließende Octan wird die gleiche Menge Octan mit wenig Octen aus dem Kreislauf entfernt, (Vorlage 15). Es fließt also in die Apparatur Octan, Octen und Essigsäure zu und aus der Apparatur fließt Octylacetat, Polymerisat und octenarmes Octan ab.

b) Berechnung der Schwefelsäuremenge.

Berechnung der für eine bestimmte Grösse des Reaktionsgefässes und für das Volumenverhältnis der Schichten

Oberer Schicht : Untere Schicht = a : b erforderlichen Schwefelsäuremenge bei einem gegebenen Gewichtsverhältnis von Octan, Octen und Essigsäure:

Das Volumen des Reaktionsgefässes V ist gegeben. Das Volumen der unteren Schicht ist also $\frac{V \cdot b}{a + b}$. Die einem gegebenen Gewichtsverhältnis von (Octan + Octen)/Essigsäure entsprechende Zusammensetzung der unteren Schicht ist aus dem Dreiecksdiagramm (Abb. 2.) an dem höherliegenden Ende der Konode abzulesen. Ist die Zusammensetzung des Octan-Octen-Essigsäuregemisches nicht bekannt, so kann man sie leicht durch eine Titration ermitteln. Aus dem Prozentgehalt an H_2SO_4 in der unteren Schicht kann man nun aus Abb. 3. die Dichte der unteren Schicht d ablesen.

Es ist dann $\frac{d \cdot V \cdot b}{a + b}$ = Gewicht der unteren Schicht und

$\frac{b \cdot d \cdot V \cdot \% H_2SO_4}{(a + b) \cdot 100} =$ das gesuchte Gewicht der Schwefelsäure.

c) VersuchsbeispieleVersuch 1

(96%ige Schwefelsäure, 50% Essigsäure im zugesetzten Gemisch.)

	Octan- Octen	Essig- säure	konz. Schwe- felsäure
Einsatz:= (Anfänglicher Inhalt des Reaktionsgefässes)	1 700 g	1 701 g	176 g
Durchsatz:= (Weiterer Zulauf während des Versuches)	2 920 g	2 920 g	

Die eingesetzte Essigsäure war 98 - 100%ig. Das Octan - Octengemisch enthielt 28,1% Octen.

Der Durchsatz erfolgte in 330 Minuten. Es wurde rund 21 cm³/Min. durchgesetzt. Die durchschnittliche Aufenthaltsdauer der reagierenden Produkte betrug rund 1/2 Std.

Das Gemisch wurde zunächst mit 14 - 40%iger wässriger Natriumacetatlösung ausgewaschen. Um eine unnötige Anreicherung von Wasser zu vermeiden, wurde in späteren Versuchen eine Lösung von Natriumacetat in Eisessig angewandt, die man sich entweder durch Auflösen von wasserhaltigem Natriumacetat ($\text{CH}_3\text{COO Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) oder von festem Natriumhydroxyd und Eisessig herstellen kann. Beim Auflösen von Natriumhydroxyd in Eisessig entfällt auf 1 Mol Natriumacetat nur 1 Mol Wasser.

Ausbeute: 23,1% des eingesetzten Octens sind in Ester umgewandelt.
65,0% des eingesetzten Octens sind unverändert.
0,0% des eingesetzten Octens sind Polymerisat.
11,0% des eingesetzten Octens sind Verlust.

Ein grosser Teil (3/4) des Verlustes ist wahrscheinlich Ester, der bei der Dest. in der Kolonne blieb. Im Verlaufe des Versuches wurden 33 g der eingesetzten Schwefelsäure verbraucht das sind 5 - 6 g auf 1000 g Reaktionsgemisch.

Versuch 2

Einsatz und Durchsatz wie Versuch 1, es wurden jedoch im Verlaufe des Versuches 30 g Schwefelsäure zusätzlich

zugesetzt. Ausserdem war die eingesetzte Essigsäure vollkommen wasserfrei.

Es wurden im Verlaufe der Reaktion Proben entnommen. Aus diesen Proben war zu schliessen, dass die Ausbeute etwa 30% der Theorie hätte betragen müssen. In Wirklichkeit lag die Ausbeute nur bei 16% der Theorie. Diese schlechte Ausbeute kam dadurch zustande, dass zu wenig Waschlösung angewandt wurde. Infolgedessen ging Schwefelsäure in den Destillierkolben, wodurch ein Teil des Octylacetates sich wieder in die Ausgangsprodukte zersetzte, ein anderer Teil verkohlte. Die Menge der Waschlösung war nach den Ergebnissen von Beispiel 1 berechnet worden. Ihre Menge reichte jedoch deshalb nicht aus, weil die Löslichkeit der Schwefelsäure in der oberen Schicht eines wasserfreien Reaktionsgemisches erheblich grösser ist, als in einem Reaktionsgemisch, das geringe Wassermengen enthält. Dieses wurde für sich in einem Versuch nachgewiesen: Octan-Octen : Essigsäure : Schwefelsäure = 6 : 6 : 1. In der wasserfreien oberen Schicht waren 0,7% H_2SO_4 gelöst. Setzt man dem Reaktionsgemisch 10% Wasser zu, so sinkt die Löslichkeit der Schwefelsäure in der in der oberen Schicht auf 0,1%.

Versuch 3

(81%ige Schwefelsäure, 36,6% Essigsäure im zugesetzten Gemisch).

	Essig- säure	Octan- Octen	Konz.Schwe- gelsäure(96%ig)
Einsatz:	1 540 g	748 g	204 g
Durchsatz:	7 600 g	13 178 g	

Die Essigsäure des Einsatzes war 97%ig, die Essigsäure des Durchsatzes war vorher entwässert worden, also 100%ig. Das Octan-Octengemisch enthielt 26,6% Octen. Das eingesetzte Reaktionsgemisch enthielt also

- 60 % CH_3COOH
 - 30 % Octan-Octen
 - 7,9 % H_2SO_4
 - 2,1 % Wasser
- } 81%ige Schwefelsäure

Die Menge des Durchsatzes betrug 24,5 l Octan-Octen-Essigsäuregemisch (mit 36,6% Essigsäure). Es wurden 43 cm³/Min. durchgesetzt, was einer durchschnittlichen Aufenthaltsdauer von 40 Min. entspricht.

Ausbeute 14% der Theorie. Die Proben, die im Verlaufe des Versuches entnommen wurden, ergaben eine Ausbeute von 18-20% der Theorie.

Während der Umsetzung betrug die untere Schicht etwa 28 Vol. %. Das Volumen dieser Schicht, in der die Reaktion stattfindet ist bei der Aufenthaltsdauer von 40 Minuten zu klein, daher die geringe Ausbeute. Es wurden im Verlaufe des Versuches 45 g H₂SO₄ verbraucht, das sind 22 g H₂SO₄ auf 1000 g Reaktionsgemisch.

Versuch 4

(79%ige Schwefelsäure, 27,6% Essigsäure im zugesetzten Gemisch.)

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches vor Beginn des Versuches.

	Essig- säure %	Octan- Octen %	H ₂ SO ₄ %	Wasser %	%
Obere Schicht	27,6	72,4	0	0	33,4
Untere Schicht	76,8	3,2	15,74	4,26	66,6
Gemisch	60,2	26,0	10,6	3,2	

Gewicht des eingesetzten Gemisches 2 588 g.

(Obere Schicht 580 g, untere Schicht 2 008 g mit 316 g H₂SO₄).

Um eine rasche Umsetzung zu ermöglichen wurde ein Ausgangsgemisch gewählt, dessen untere Schicht genügend gross war (66,6%).

Es wurden in 595 Minuten durchgesetzt:

3 680 g Essigsäure (160%1g)
 9 640 g Octan-Octen (mit 26,3% Octan)
 13 320 g

Das durchgesetzte Gemisch enthält 27,6% CH_3COOH . Durchschnittliche Aufenthaltsdauer des Reaktionsgemisches 35 Minuten. Das Schichtenverhältnis ^{von} erlitt im Verlaufe des Versuches eine Veränderung $33,4 / 66,6$ auf $52,4 / 47,6$ Gewichtsteile.

Die Ausbeute an Ester betrug 30 - 32% der Theorie, wie die im Verlaufe des Versuches entnommenen Proben ergaben. Bei der Aufarbeitung wurden nur 23,4% d.Th. an Ester gefunden, ein Teil des Esters ging also bei der Aufarbeitung verloren. Die Polymerisatmenge betrug nur 0,7% des eingesetzten Octans.

Im Verlaufe des Versuches wurden 62 g Schwefelsäure verbraucht, das sind 4,0 g Schwefelsäure auf 1000 g Essigsäure-Octan-Octengemisch.

Versuch 5

(79%ige Schwefelsäure, 24,8% Essigsäure im angesetzten Gemisch.)

Zusammensetzung des Einsatzes wie Versuch 4.

Das zufließende Octan-Octen-Essigsäuregemisch enthält 24,8% Essigsäure. Es wurden 11 140 g Reaktionsgemisch mit 62,6% Octan, 12,6% Octen und 24,8% Essigsäure eingesetzt.

Untersucht wurde insbesondere die Änderung des Schichtenverhältnisses im Verlaufe des Versuches. Dieses betrug zu Beginn des Versuches 32 Vol % oben : 68 Vol % unten, änderte sich nach einer Stunde Rührzeit ohne Durchsatz auf 36% oben : 64% unten und im Verlaufe einer weiteren Stunde mit Durchsatz auf 54 Vol % oben : 46 Vol % unten. Die Ursache dieser Verschiebung des Schichtenverhältnisses liegt in der Entstehung des Esters, der die Löslichkeit der Essigsäure in der oberen Schicht von 29% CH_3COOH vor Beginn des Versuches nach einer Stunde Rühren ohne Durchsatz auf 48% CH_3COOH erhöht. Wenn nun der Durchsatz beginnt, wird die Essigsäurekonzentration durch das zufließende, weniger Essigsäure enthaltende Gemisch immer weiter verdünnt und dadurch schliesslich auch die Essigsäurekonzentration in der unteren Schicht herabgesetzt. Es tritt dadurch dann

auch eine Verkleinerung der Esterausbeute ein. Gefunden wurden 22 bis 24% der Theorie an Ester.

4,7 g H_2SO_4 für 1 000 g Reaktionsgemisch verbraucht.

Versuch 6

(79%ige Schwefelsäure, 50% Essigsäure im zugesetzten Gemisch.)

Zusammensetzung des Einsatzes wie Versuch 4.

Es wurden 2 500 g Essigsäure und 2 500 g Octan-Octengemisch mit 26,3% Octan innerhalb von 4 Stunden durchgesetzt.

Durchschnittliche Aufenthaltsdauer des Reaktionsgemisches 48 Minuten. In Tabelle 11 ist die Zusammensetzung von Proben, der abfließenden oberen Schicht, die von Zeit zu Zeit entnommen werden, wiedergegeben.

Tabelle 11.

Nr.	Nach Durchsatz von cm^3 entnommen	CH_3COOH %	Octan %	Octen %	Ester %	% des Octens sind im Ester
1	0	39,3	49,8	4,5	6,4	47,0
2	1000	46,5	41,5	5,6	6,4	42,6
3	1750	48,5	37,3	6,8	7,4	41,4
4	3000	49,0	36,8	6,9	7,3	40,7
5	5000	48,9	34,8	8,2	8,1	39,1
6	6000	48,9	34,5	8,4	8,5	40,5

Die Esterausbeute beträgt also rund 40% der Theorie. Die maximale Estermenge in der oberen Schicht beträgt 8,5% Ester. Für 5 000 g Reaktionsgemisch wurden 48 g H_2SO_4 verbraucht das sind 9,6 g H_2SO_4 auf 1 000 g Reaktionsgemisch.

Versuch 7

(80%ige Schwefelsäure, 30% Essigsäure im zugesetzten Gemisch.)

Zusammensetzung des Gemisches ungefähr wie Versuch 4.

Die Konzentration des Wassers war etwas geringer die der Essigsäure grösser.

Die Zusammensetzung der oberen Schicht des Reaktionsgemisches während der Reaktion ist in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12.

Nr.	Nach Durchsatz von cm^3 entnommen	$\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$	Octan	Octen	Ester	% des Octens sind im Ester
1	0	39,0	51,7	4,4	4,9	42,0
2	1000	40,0	50,5	4,9	4,6	38,7
3	1750	38,5	50,7	6,0	4,8	34,0
4	2500	38,5	47,0	8,4	6,1	32,2
5	3250	37,0	45,8	9,3	6,9	32,4
6	4000	35,1	47,0	10,5	7,4	31,3
7	4750	33,1	47,6	11,1	8,2	32,4
8	6000	33,5	47,2	11,0	8,3	32,9
9	6750	31,9	48,2	11,9	8,0	30,4
10	7750	30,7	50,0	12,2	9,1	32,6
11	8500	29,4	49,4	12,4	8,8	31,7
12	8675	26,2	52,6	12,6	8,6	30,9

Es ist aus Tabelle 12 ersichtlich, dass die höchste Esterkonzentration in der oberen Schicht bei 8 bis 9% Ester liegt. Ein höherer Essigsäureprozentgehalt bringt keine Steigerung der Esterkonzentration mit sich, wie ebenfalls aus der Tabelle ersichtlich ist.

Bei Versuch 7 wurden 7 g H_2SO_4 auf 1000 g zugesetztes Essigsäure-Octan-Octengemisch verbraucht.

a) Schlussbetrachtungen zu den Versuchsbeispielen und
Folgerungen.

Vergleicht man Tabelle 11 mit Tabelle 12, so erkennt man, dass die Ausbeute, ausgedrückt in Prozent der theoretisch möglichen Menge, bei höherem Essigsäuregehalt im abfließenden Reaktionsgemisch grösser ist, als bei tieferem Essigsäureprozentgehalt. Drückt man jedoch die Esterausbeute in g Ester, die in 100 g Reaktionsgemisch enthalten sind, aus, so bringt eine Erhöhung der Essigsäurekonzentration der oberen Schicht über 25% Essigsäure keine Erhöhung der Esterkonzentration. Bei 49% CH_3COOH in dem abfließenden Reaktionsgemisch (Tabelle 11) sind rund 9 g Ester in 100 g Reaktionsgemisch bei 30,7% CH_3COOH im abfließenden Reaktionsgemisch ebenfalls rund 9 g Ester (Tabelle 12). Es ist also nicht nur die theoretische Ausbeute, sondern auch der vorhandene Reaktionsraum zu berücksichtigen. Höhere Essigsäurekonzentration der oberen Schicht erhöht zwar die Ausbeute, verkleinert jedoch den Reaktionsraum.

Der Verbrauch an Schwefelsäure schwankt zwischen 2 und 10g H_2SO_4 auf 1000 g Essigsäure-Octan-Octengemisch. Er nimmt mit steigendem Essigsäuregehalt in dem Reaktionsgemisch zu. Auch diese Tatsache spricht dafür, den Essigsäureprozentgehalt nicht zu hoch zu wählen.

Eine entscheidende Rolle für die Wahl der Essigsäurekonzentration im Ausgangsgemisch spielt neben der Esterausbeute die Art der Aufarbeitung. Da Essigsäure mit Octan-Octen ein azeotropes Gemisch bildet, das bei 105° siedet und zu gleichen Gewichtsteilen aus Essigsäure und Octan-Octen besteht, ist es beim Führen der Essigsäure im Kreislauf nötig, dass mindestens ebensoviel Octan-Octen wie Essigsäure zurückgeführt wird. Will man nun das Octylacetat kontinuierlich darstellen, so muss stets neues Octen zu- und Octan abfließen. Man muss also mit einem Gemisch arbeiten, das unter 50% Essigsäure enthält und noch einen genügenden Zusatz von neuem Octen zulässt.

Auf Grund aller dieser Überlegungen gelangt man zum Schluss, dass ein Octan-Octen-Essigsäuregemisch mit 25 bis 30% Essigsäure in kontinuierlichem Betrieb mit 80%iger Schwefelsäure zur Reaktion gebracht werden muss. Da nun aber die handelsübliche konzentrierte Essigsäure für technische Zwecke nur 98 bis 99%ig ist, wird man diese Essigsäure und gleichzeitig zur Vermeidung einer Wasseranreicherung konzentrierte Schwefelsäure verwenden. Auf 1000 g Reaktionsgemisch werden 90 g Ester erhalten. Dafür müssen 31,5 g 100%ige Essigsäure oder 32,2 g 98%ige Essigsäure neu eingesetzt werden. Die 2 bis 10 g verbrauchte H_2SO_4 -menge bedarf zur Bildung von 80%iger Säure 0,4 bis 2,4 g Wasser. Mit der Essigsäure werden 0,7 g Wasser eingebracht. Es ist also bei kontinuierlichem Betrieb möglich, 98-99%ige Essigsäure und konzentrierte Schwefelsäure zu verwenden. Man hat dabei nur zu beachten, dass der Wassergehalt des Essigsäure-Octan-Octengemisches nicht so gross wird, dass eine Schichtenbildung eintritt. Wann die Schichtenbildung eintreten kann, ist aus Abbildung 4 ¹⁾ zu entnehmen.

Da ein Überschuss an Wasser zu vermeiden ist, muss als Waschlösung eine Lösung von wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig verwendet werden. Wird hingegen die Waschlösung durch Lösen von Natriumhydroxyd in Eisessig hergestellt, enthält sie also auf 1 Mol Natriumacetat 1 Mol Wasser, so geht bei dem Auswaschen der Schwefelsäure aus dem Reaktionsgemisch etwa ein Viertel des Wassers mit dem Essigsäure-Octan-Octen-Estergemisch mit. Das Wasser würde dann weiter mit der Essigsäure in das Rührgefäss gelangen und dort eine unerwünschte Wasseranreicherung hervorrufen.

1) Abb.4 ist ein Dreiecksdiagramm, das die Mischbarkeit der Stoffe Octan-Octen, Essigsäure und Wasser angibt.

C Darstellung von Essigestern der sekundären Alkohole
mit mehr als acht Kohlenstoffatomen im Molekül.

Nach der gleichen Methode wie das Octylacetat konnte aus den entsprechenden Olefinen und Essigsäure Nonylacetat, Decylacetat, Undecylacetat, Dodecylacetat, Tridecylacetat, Tetra- und Pentadecylacetat gewonnen werden. Während die Ausbeute von Octyl- bis Undecylacetat immer 30% der Th. oder mehr betrug, sinkt sie von Dodecylacetat ab mit steigendem Molekulargewicht. Bei Pentadecylen konnten bei einmaligem Einsetzen nur 10% der Th. an Ester erhalten werden, 85% des eingesetzten Olefins wurden unverändert wiedergefunden. Es soll noch durch weitere Versuche geklärt werden, ob die geringere Ausbeute bei den Alkoholen mit mehr als 11 Kohlenstoffatomen in der chemischen Natur der Ausgangs-olefine begründet ist, oder nur an der Arbeitsweise liegt.

I. Diisobutylen und Essigsäure.

Als Beispiel dafür, dass sich nicht alle Olefine nach der beschriebenen Methode mit Fettsäuren umsetzen lassen, sei das Ergebnis des Versuches zur Umsetzung von Diisobutylen mit Essigsäure angeführt.

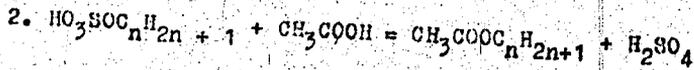
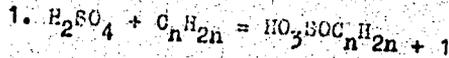
Versucht man, das im Polymerbenzin der Alkoholanlage enthaltene stark verzweigte Octen (Diisobutylen oder ein Isomeres davon) in gleicher Weise wie das Octen aus dem Leichtbenzin mit Essigsäure umzusetzen, so erhält man nur 1 - 2% d. Th. also nahezu keinen Ester. Dieses Ergebnis zeigt, dass gewisse verzweigte Olefine sich nach der beschriebenen Methode nicht umsetzen lassen, selbst dann nicht, wenn 100%iges Olefin angewendet wird. Man kann so verzweigte Olefine von unverzweigten gut unterscheiden. Die Methode müsste dazu noch weiter ausgebaut werden.

II. Darstellung der höheren sek.-Alkohole aus den Estern.

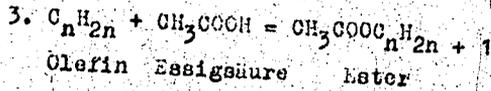
Um zu den Alkoholen zu gelangen verseift man die Ester durch Kochen mit Natronlauge unter Rühren. Die saure Verseifung ist nicht zu empfehlen, da sich aus den Alkoholen leicht Wasser abspalten kann. Da die höheren Alkohole in Wasser unlöslich sind, braucht man sie nach der alkalischen Verseifung nur noch abzutrennen und zu rektifizieren. Die so gewonnenen Alkohole haben gleich einen hohen Reinheitsgrad.

D Zur Theorie der Umsetzung.

Wie bereits eingangs gesagt wurde, ist anzunehmen, dass sich die Schwefelsäure zunächst unter Bildung des Schwefelsäureesters an das Olefin anlagert. Der Schwefelsäureester wird dann sofort zum Essigester umgesetzt, da die Essigsäure in grossem Überschuss vorhanden ist. Dabei wird die Schwefelsäure wieder frei und kann erneut reagieren



Addiert man Gleichung 1 und 2, so erhält man Gleichung 3:



Ohne Rücksicht darauf, ob die Esterbildung über Gleichung 1 und 2 vorläuft, ist durch Gleichung 3 die Umsetzung richtig dargestellt. Es steht ausserdem fest, dass die Umsetzung nur unter dem katalytischen Einfluss der Schwefelsäure verläuft. Reine Essigsäure setzt sich auch bei höherer Temperatur mit Olefinen nicht um. Phosphorsäure wirkt unter gleichen Bedingungen auffälligerweise nicht als Katalysator, wie wir im Widerspruch zur Literaturangaben feststellen konnten. Ob andere Säuren katalytisch wirken, soll noch untersucht werden.

Nach Gleichung 3 müsste die Esterausbeute von der Olefinkonzentration abhängig sein. Versuche ergaben jedoch, dass die Esterausbeute bei jeder Konzentration an Octen 1/3 bis 1/2 der theoretischen Menge beträgt. Diese Tatsache zeigt, dass in dem vorliegenden heterogenen System das chemische Gleichgewicht nicht ausschlaggebend ist und sich noch andere Einflüsse, besonders Verteilungsgleichgewichte, geltend machen ¹⁾. Es laufen eine Reihe von physikalischen und chemische Vorgänge nebeneinander her:

1. Octen der oberen Schicht löst sich in der unteren Schicht
2. In der unteren Schicht steht das Octen nach Gleichung 3

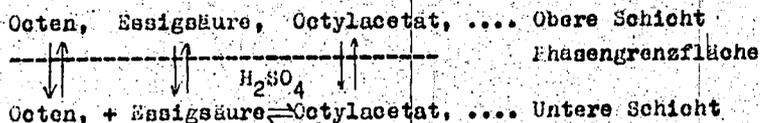
1) Ind. und engin. Chem. 1938, 55. ff.

im chemischen Gleichgewicht mit Essigsäure und Octylacetat.

3. Das in der unteren Schicht sich bildende Octylacetat verteilt sich zwischen beiden Schichten nach dem Verteilungssatz.

4. Die Verteilung der Essigsäure verschiebt sich mit steigender Menge Ester im Verlaufe der Reaktionen in der Weise, dass die Konzentration der Essigsäure in der oberen Schicht zu- und in der unteren Schicht abnimmt.

Der Zusammenhang dieser Vorgänge lässt sich durch nachstehendes Schema darstellen:



Die obere Schicht enthält nahezu keine Schwefelsäure, die Umsetzung kann sich also nur in der unteren Schicht abspielen. Wie aus Tabelle 2 und Abb. 3. zu entnehmen ist, befinden sich in der unteren Schicht immer nur sehr geringe Mengen des Octens und der Essigsäure, die sich in einem chemischen Gleichgewicht befinden. In diesem chemischen Gleichgewicht der unteren Schicht sind 60% bis 90% des Octens im Octylacetat umgesetzt. Der in der unteren Schicht herrschende stationäre Zustand kann nun dadurch gestört werden, dass in diese untere Schicht Octen aus der anstossenden Phase hineindiffundiert und Octylacetat herausdiffundiert. Dieser Diffusions- oder Lösungsvorgang wird solange verlaufen, bis sich im heterogenen System ein Gleichgewicht eingestellt hat. Entscheidend für die Einstellung dieses Gleichgewichtes ist die Diffusionskraft des Octens einerseits und des Octylacetates andererseits. Diese beiden Kräfte stehen im Gleichgewicht und bestimmen den Endzustand. Das chemische Gleichgewicht der unteren Schicht hat für die Einstellung des Endgleichgewichtes im heterogenen System nur insofern eine Bedeutung, als es der Weg ist, auf den der angeführte Kräfteausgleich erfolgt. Die Ausbeute an Octylacetat wird also von den Verteilungsgleichgewichten des Octens und des Octylacetates in den beiden Phasen

bestimmt. Wenn es gelänge, ein heterogenes System zu finden, in dem sich Octen sehr schwer, Octylacetat sehr leicht in der oberen Schicht löste, müßte eine vollständige Umsetzung des Octens zu Octylacetat zu erzielen sein.

Aus dem oben angegebenen Schema und den dazu gegebenen Erklärungen geht hervor, dass es nicht nur möglich sein muss, aus Octen und Essigsäure Octylacetat zu machen, sondern, dass es auch möglich sein muss, umgekehrt aus dem Ester Octen darzustellen. In der Tat erhält man durch Erhitzen von reinem sek.-Octylacetat mit Eisessig und Schwefelsäure reines Octen. Diese Beobachtung ist nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch von Bedeutung, da es auf diese Weise möglich ist, die Olefine aus Kohlenwasserstoffgemischen über die Ester in reiner Form zu erhalten. Man kann auf diesem Wege die bisher in nicht trennbarem Gemisch vorhandenen Paraffine und Olefine der Fischer-Tropsch Synthese vollständig voneinander trennen.

Reindarstellung von Olefinen.

Paraffin + Olefin \rightarrow Paraffin + Ester.

Das Paraffin wird abdestilliert, der Ester bleibt im Destillationsrückstand.

Ester + Fettsäure $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ Olefin + Fettsäure

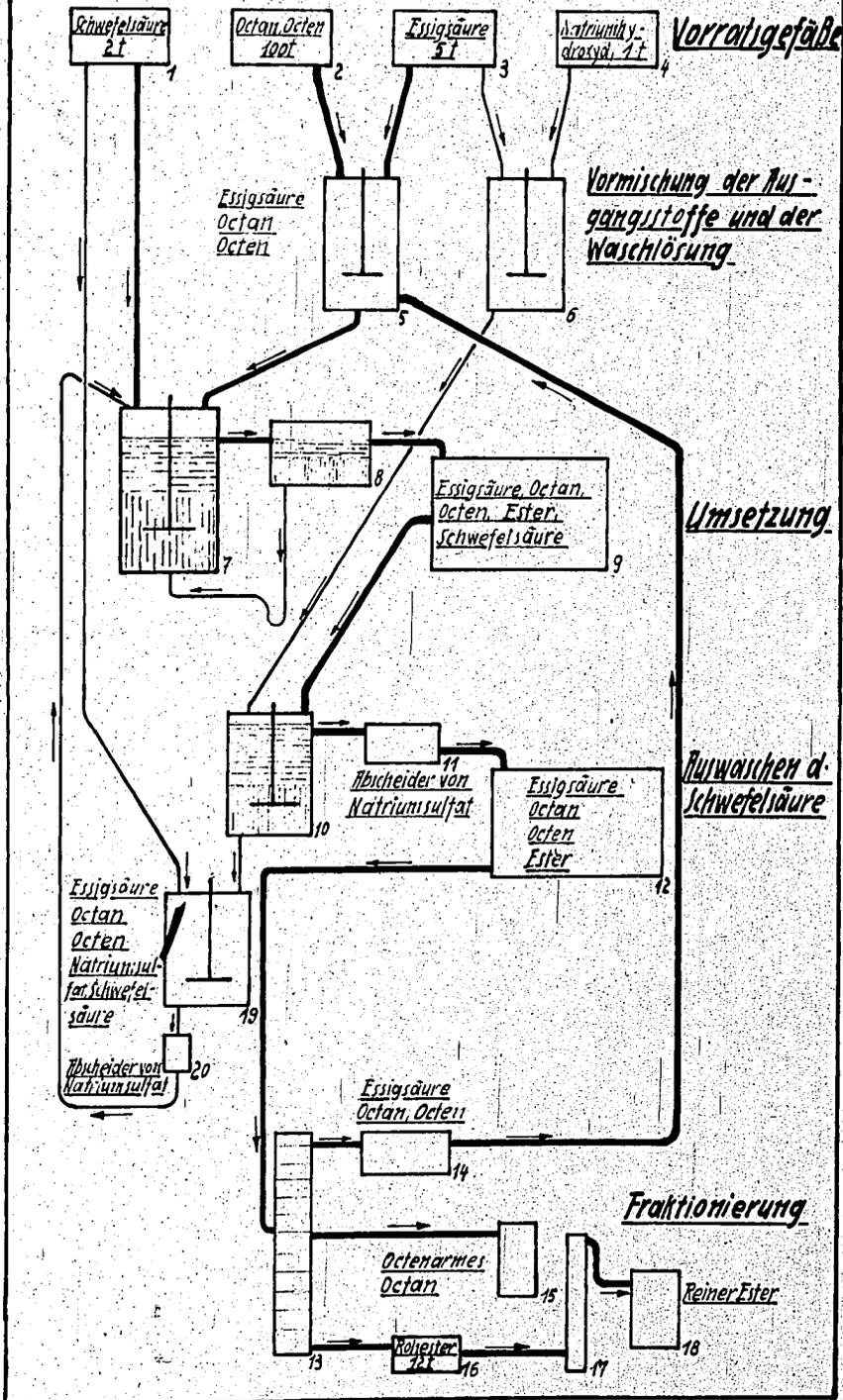
Die Fettsäure ist als Verdünnungsmittel zur Verhinderung der Polymerisation notwendig. Olefine und Fettsäuren können entweder durch Destillation oder durch Auswaschen mit Lauge getrennt werden.

Durch Destillation von Gemischen aus Octylacetat, Essigsäure und Schwefelsäure und entsprechende Aufarbeitung des Destillates konnte bereits 100%iges Octen in 80%iger Ausbeute dargestellt werden. In ebensoguter Ausbeute wurde 100%iges Nonen aus Nonylacetat erhalten.

Grimme

Schematische Darstellung der kontinuierlichen Umsetzung

2327



100% Cotton Fiber 100% Wool

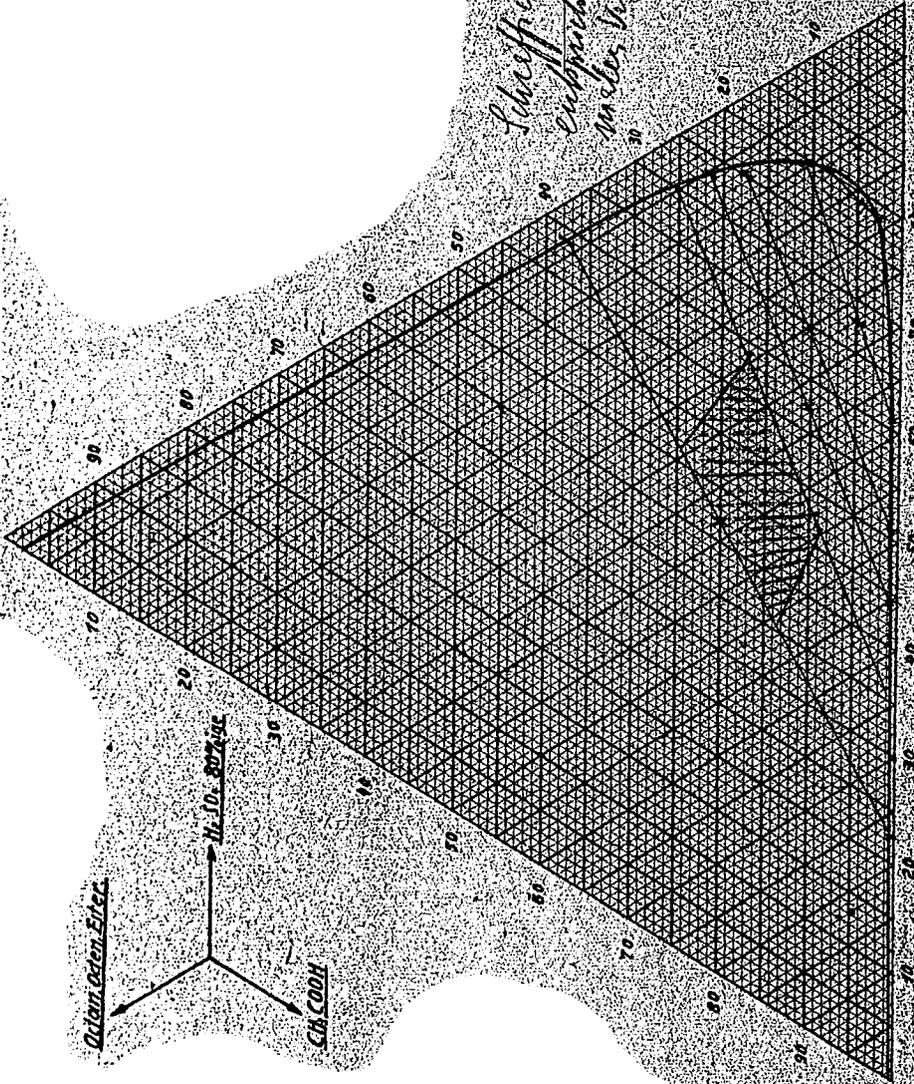
Quinn-Coleman, Etc.

14 10 80% ac

CH₃COOH

Shefferson's
in front of
miles in
holdings

23284



Quinn-Coleman, Etc.

Nov 2

23288

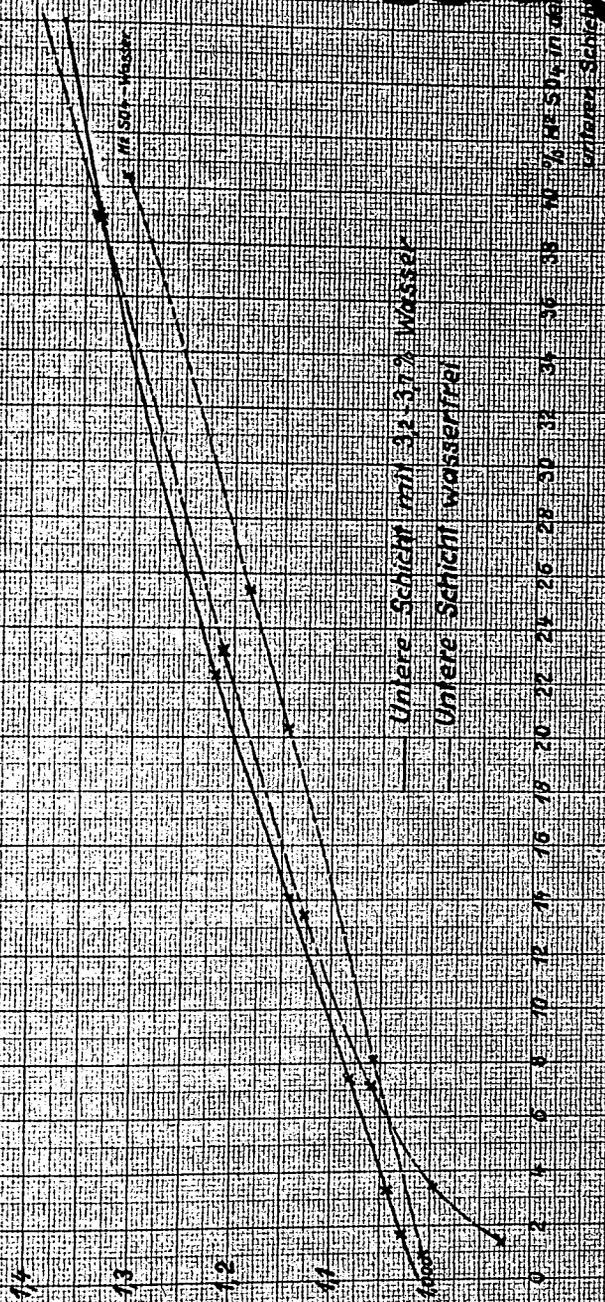


Abb. 3 Änderung der Dichte der unteren Schicht in Abhängigkeit von ihrem Prozentgehalt an SO_4

2329

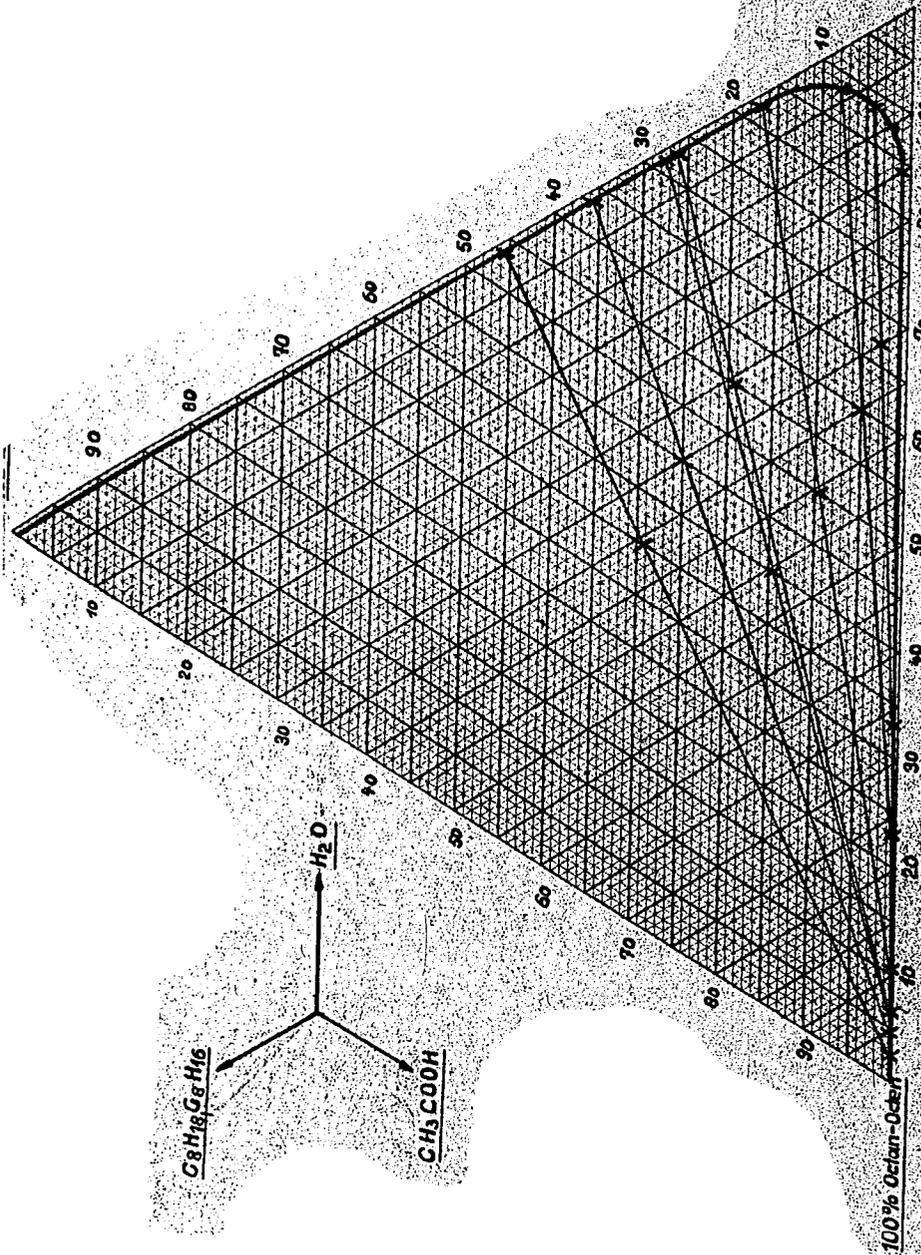
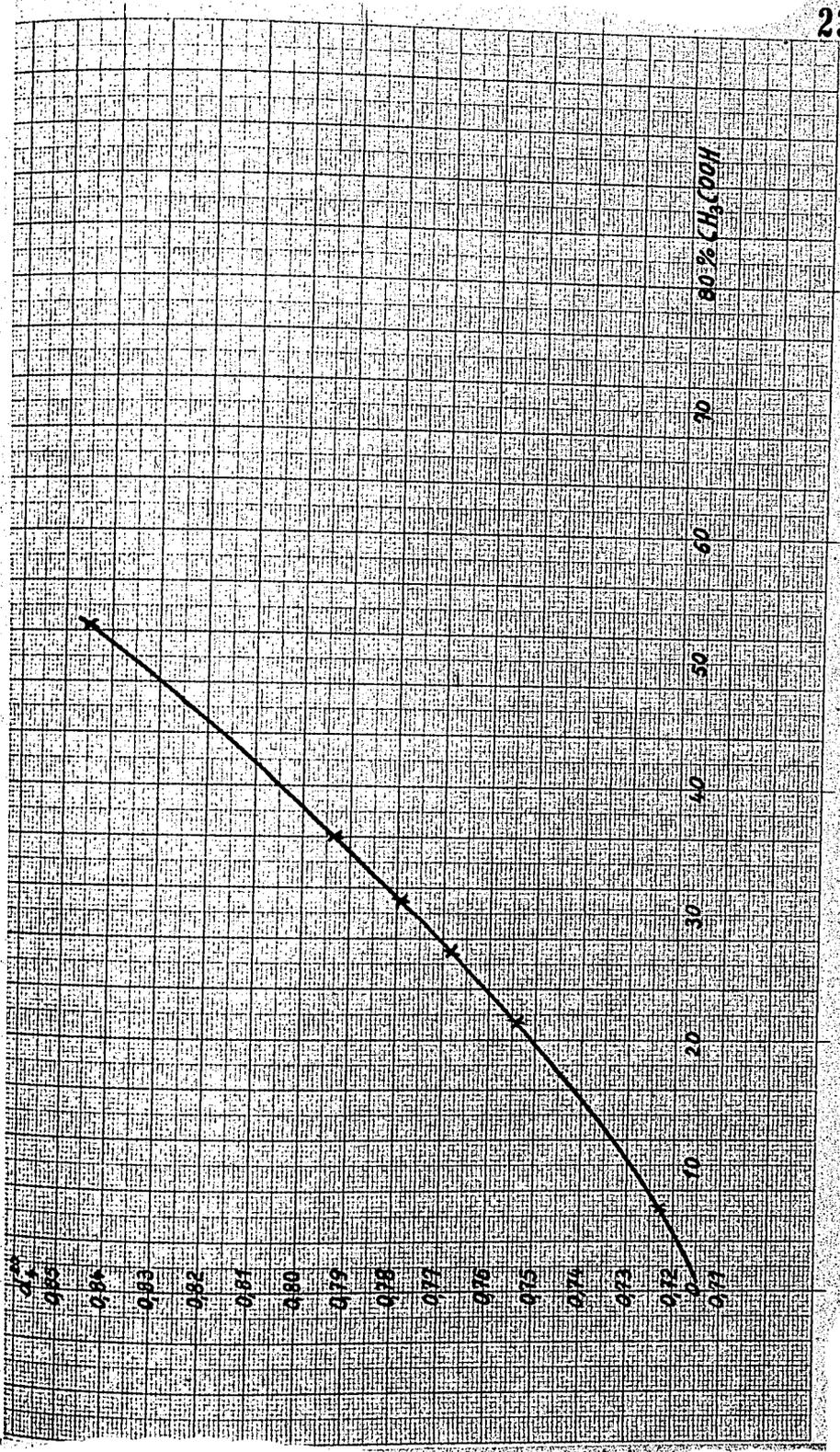


Abb. 4 Zusammensetzung von Gemischen aus Octan, Octen, Essigsäure und Wasser



Dichte von Essigsäure - Octan - Gemischen bei 20°