



Caprylsäure – von der Kokospalme zum Wunderbaum

Simon Eisen, Matthias Eisenacher

Projektorganisation



- Förderprogramm „Neue Produkte für die Bioökonomie“
- „...damit ist eine moderne und nachhaltige Form des Wirtschaftens gemeint, die auf der effizienten Nutzung von biologischen Ressourcen wie Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen basiert.“
- Zweistufige Förderung:
 - Sondierungsphase: 01.09.2016 – 30.06.2017, 57.354,00 €
 - Erfolgreiche Zwischenevaluation 03/2017
 - Machbarkeitsphase: 01.10.2017 – 15.11.2019, 298.994,40 €
 - Gesamtfördersumme: 356.348,40 €
- Außerdem: Förderung von quantenchemischen Rechnungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus an der RWTH Aachen



Prämisse

- Natürliche Fettsäuren werden oft aus Palmöl o.ä. gewonnen
 - Umweltproblematik
 - Arbeitsbedingungen
 - Konkurrenz zur Nutzung als Nahrungsmittel
- Biobasierte Alternativherstellung
 - Carbonylierung von Bioalkoholen
- Nachhaltigkeitssiegel interessant für Consumer-Goods Hersteller
 - Pharma, Kosmetik, Haushaltswaren...

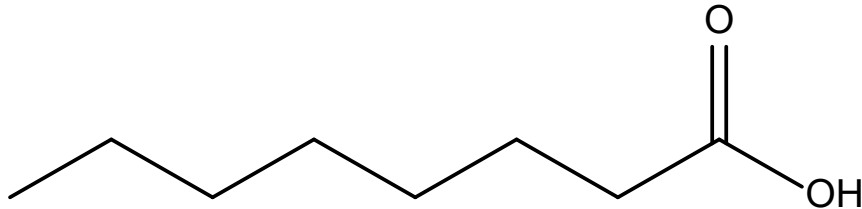


„Palmöl FREI“-Siegel



Ölpalmenplantage auf Borneo

Fallbeispiel: *n*-Octansäure



- Mittelkettige Fettsäure
- In Kokosnussöl als Triglycerid enthalten (Nahrungsmittel)
- Verwendung in Chemie, Pharma und Kosmetik

n-Octansäure - Herstellung

Fettpaltung der Kokosnuss

Befreiung aus der Oberhaut und Bastschicht

Steinschale mechanisch aufgebrochen -> Pflanzenmaterial

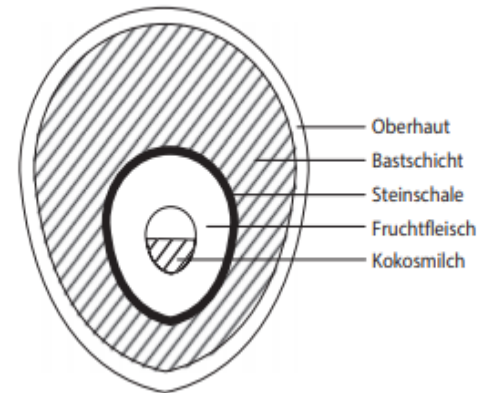
Pflanzenmaterial wird fein zerkleinert

Das Material wird auf 70 °C erhitzt (Viskosität verringern)

Öl wird aus dem Material ausgepresst

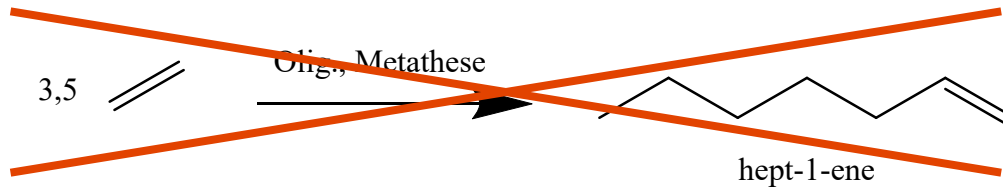
Rohöl wird durch Raffination aufbereitet -> Lagerstabilität

Ausbeute sehr gering (ca. 5 – 7 %) und Nachfrage steigt!

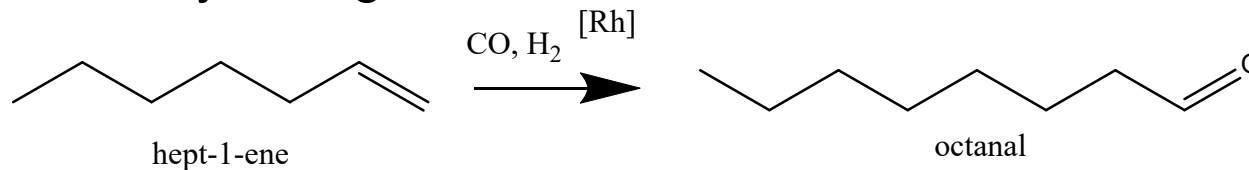


Octansäure aus Erdöl

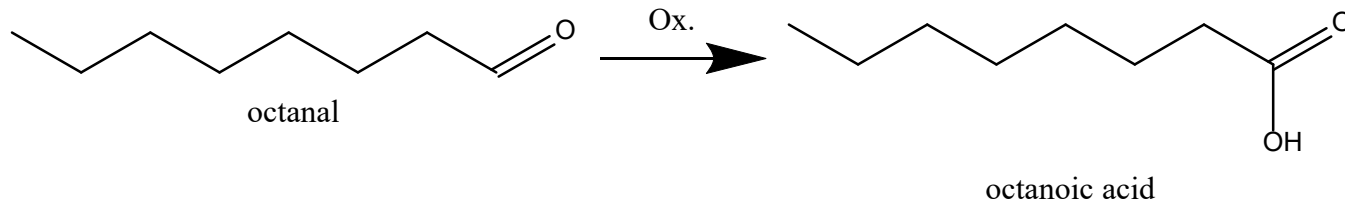
- SHOP: Ethen zu längeren *n*-Olefinen



- Hydroformylierung zu Octanal

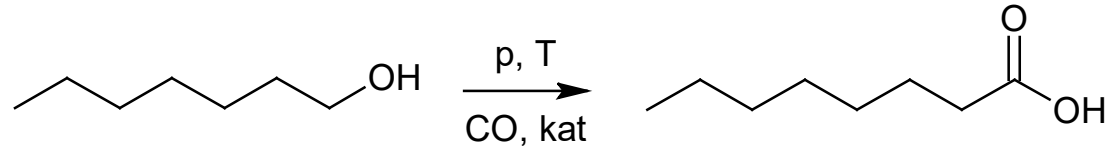


- Oxidation zu *n*-Octansäure

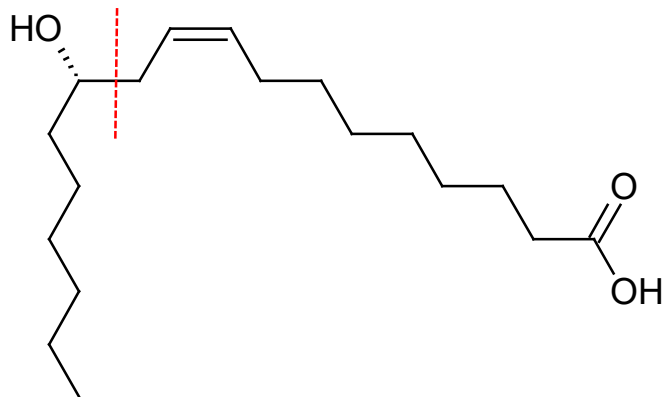


- SHOP liefert größtenteils geradzahlige Ketten!

Neue Route

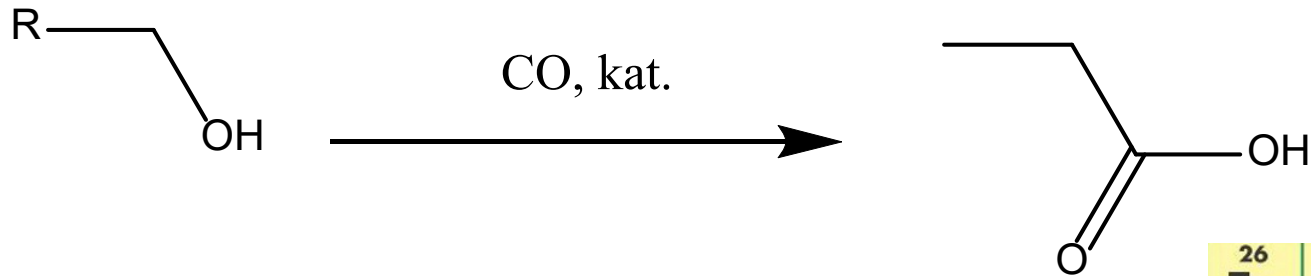


- *n*-Heptanol (C₇-Alkohol) zu *n*-Octansäure mit CO
- Aus Rizinusöl:



- Kein Nahrungsmittel, Unkraut

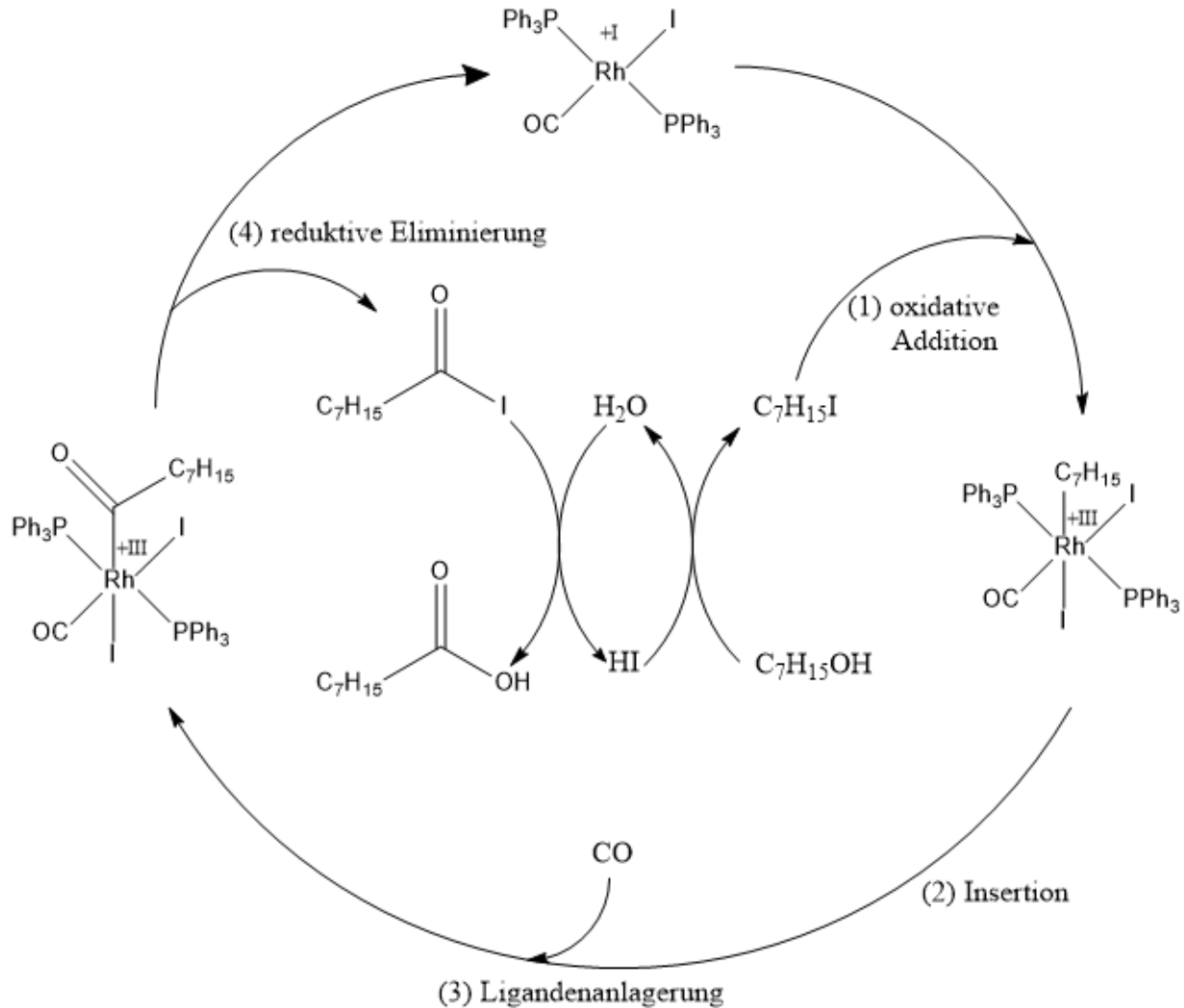
Monsanto-Verfahren



- Synthese von Essigsäure aus Methanol
 - Homogen katalysierte Carbonylierung
 - Katalysator-Evolution:
 - Co (BASF, 1960)
 - Rh (Monsanto, 1966)
 - Ir (BP, 1990 – 2000)
 - Reaktivität sinkt mit steigender Kettenlänge
- Modifikation des Katalysators notwendig

26 Fe Iron 55.847	27 Co Cobalt 58.9332	28 Ni Nickel 58.6934
44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.42
76 Os Osmium 190.2	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08
108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (268)	110 (269)

Vermuteter Reaktionsmechanismus

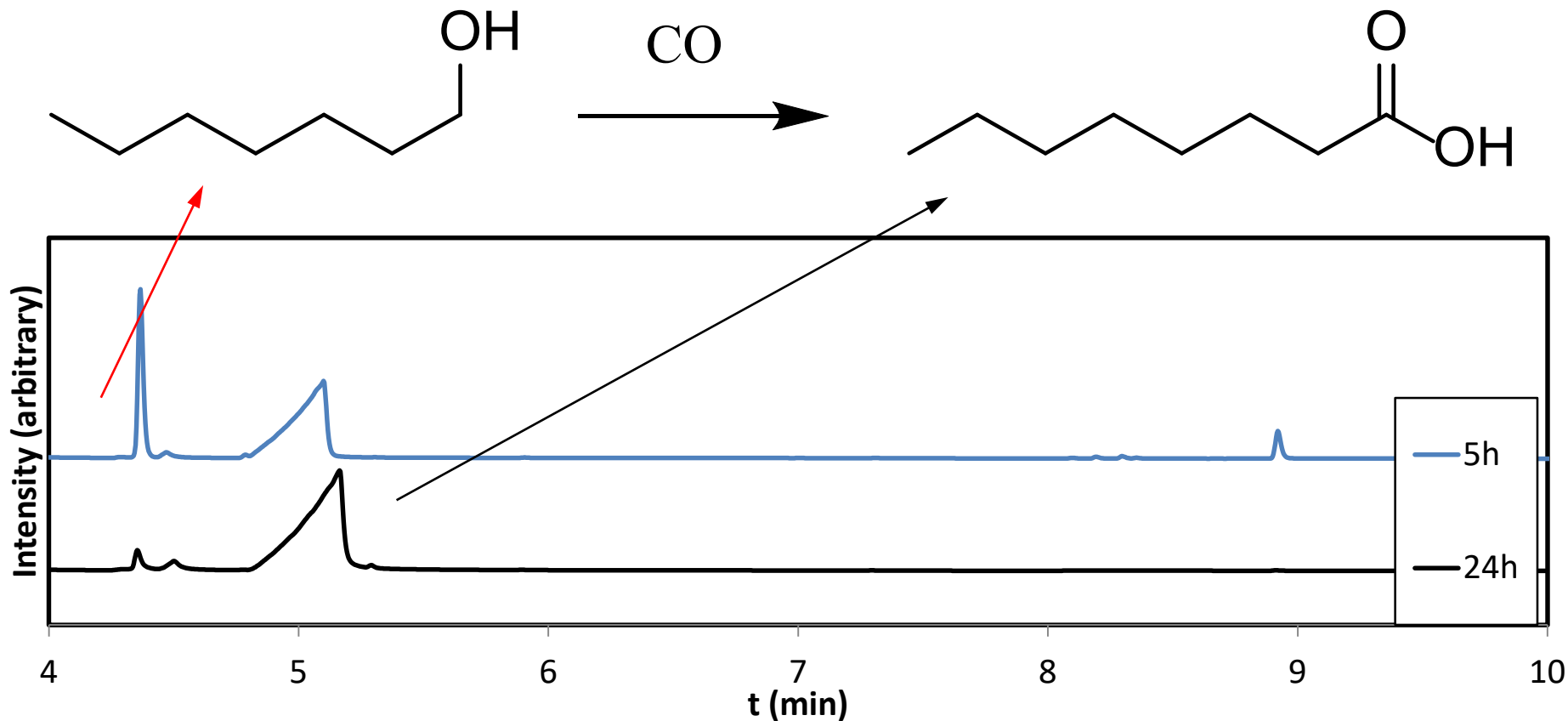


Versuchsdurchführung

- 75 mL Autoklav
- Reaktionsvolumen ca. 15 mL
- Druck 20 – 50 bar (CO)
- Temperatur 150 – 170°C
- Hastelloy-C Legierung



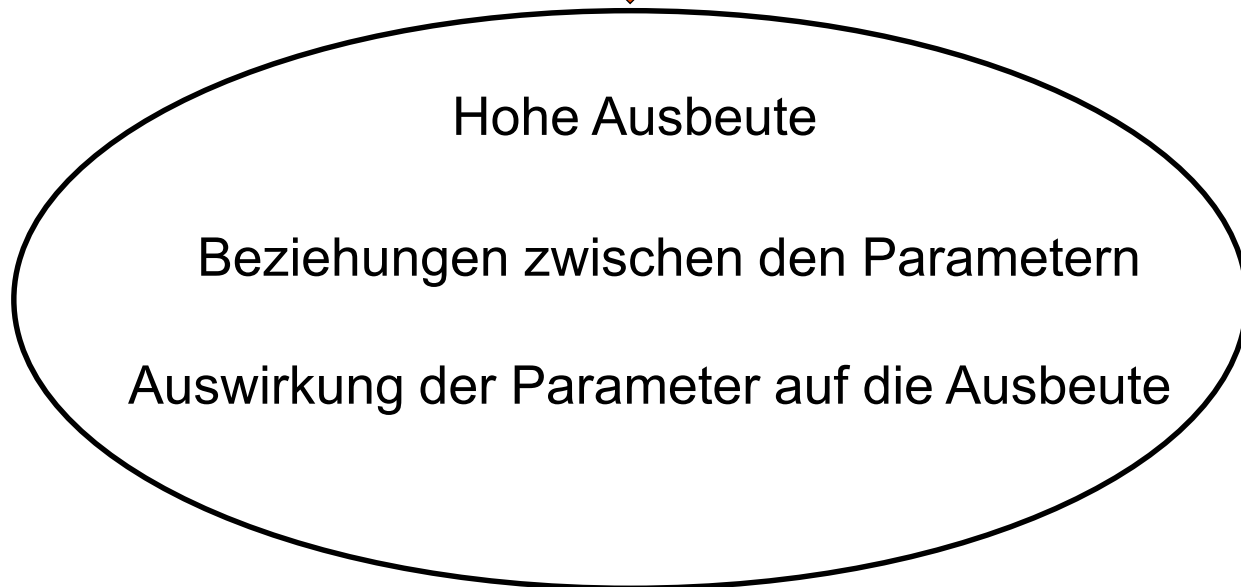
Erste Versuche



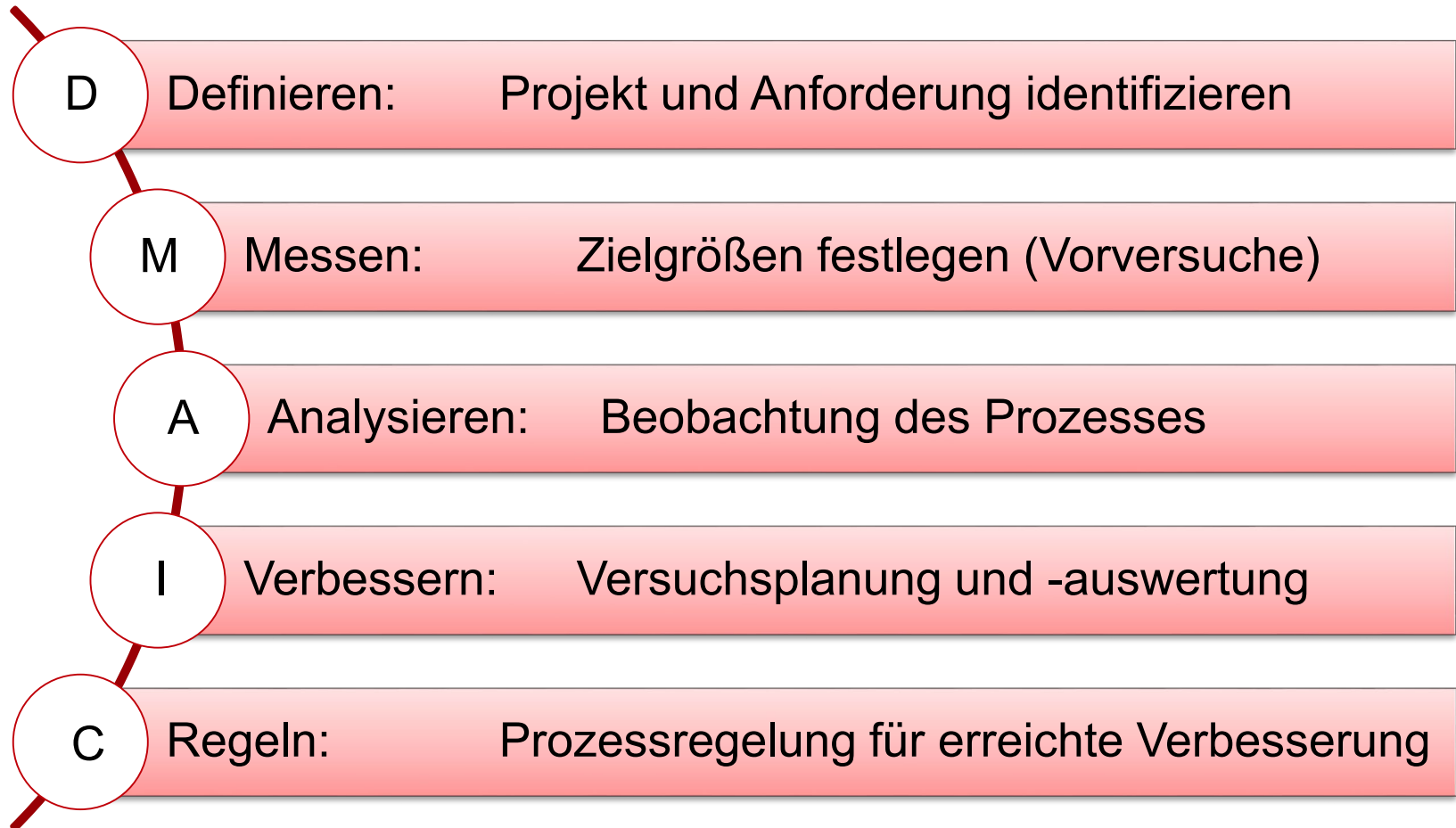
- Fast vollständiger Umsatz
- Prozessoptimierung

Systematische Prozessverbesserung

Optimierung der homogen katalysierten Reaktion zur Herstellung von Octansäure aus 1-Heptanol

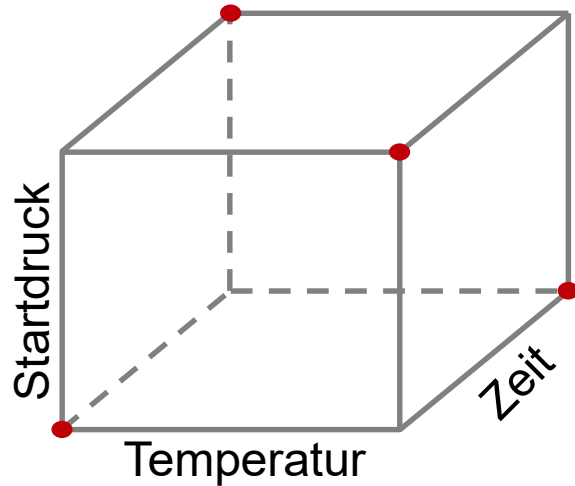


Six-Sigma-Strategie (DMAIC)



Versuchsplanung (Design of Experiments)

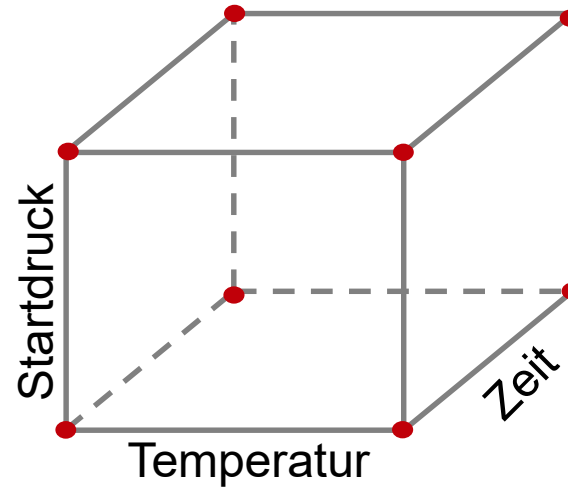
teilkfaktorielles



Anzahl der Versuche kann durch auslassen von Kombinationen weiter verringert werden

- Bei 4 Faktoren → **8 Versuche**

vollfaktorielles

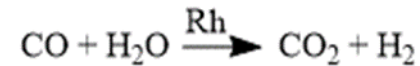


Kein auslassen von Kombinationen

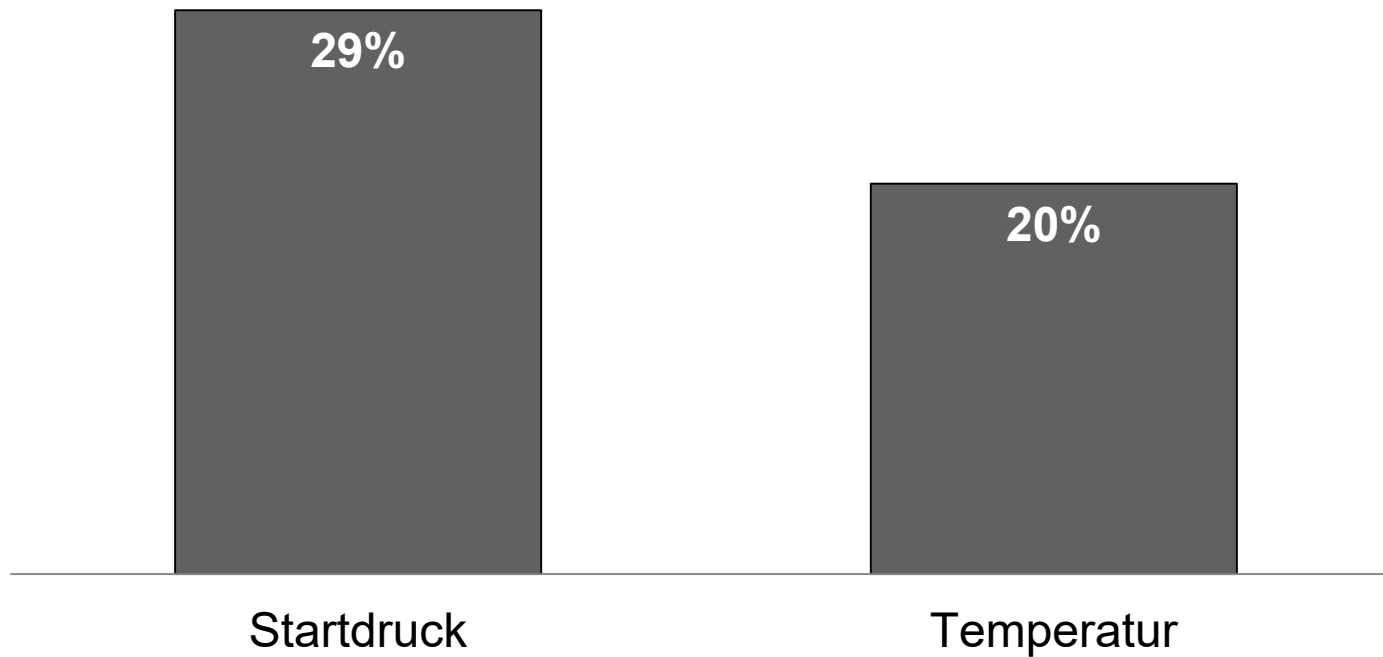
- Bei 4 Faktoren → **16 Versuche**

Versuchsplanung: Parameter wählen

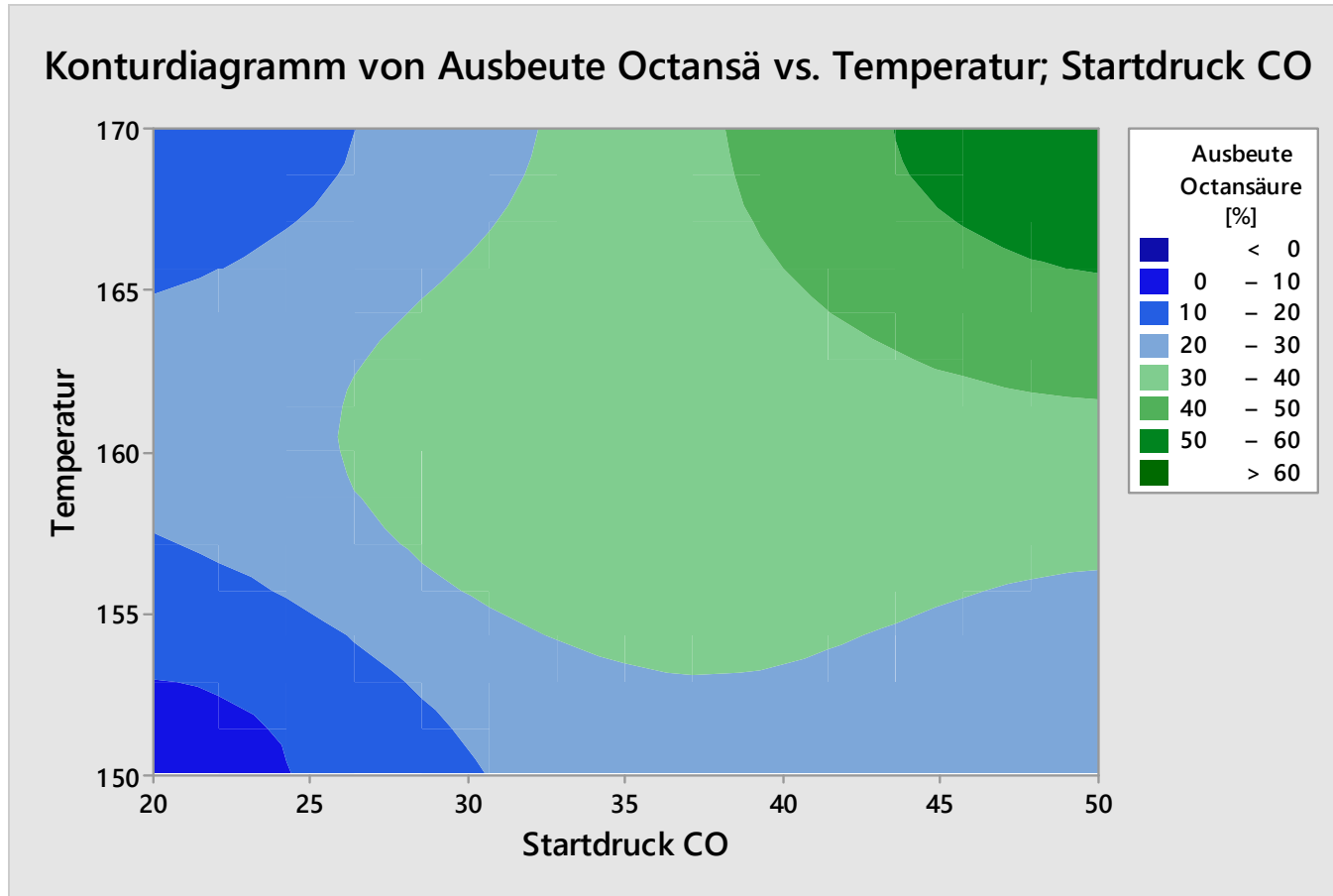
- Temperatur
 - Reaktionsgeschwindigkeit $\sim T$
 - Vorversuche: mindestens 150°C
 - Wasser-Gas-Shift Reaktion
 - Dominiert ab ca. 170°C
- Startdruck
 - am Monsanto-Verfahren orientiert
- Rührgeschwindigkeit
 - Übergang von laminarer Strömung zu turbulenter Strömung abbilden
 - Nur im großen Autoklav möglich



Effekt auf die Ausbeute n-Octansäure



DoE



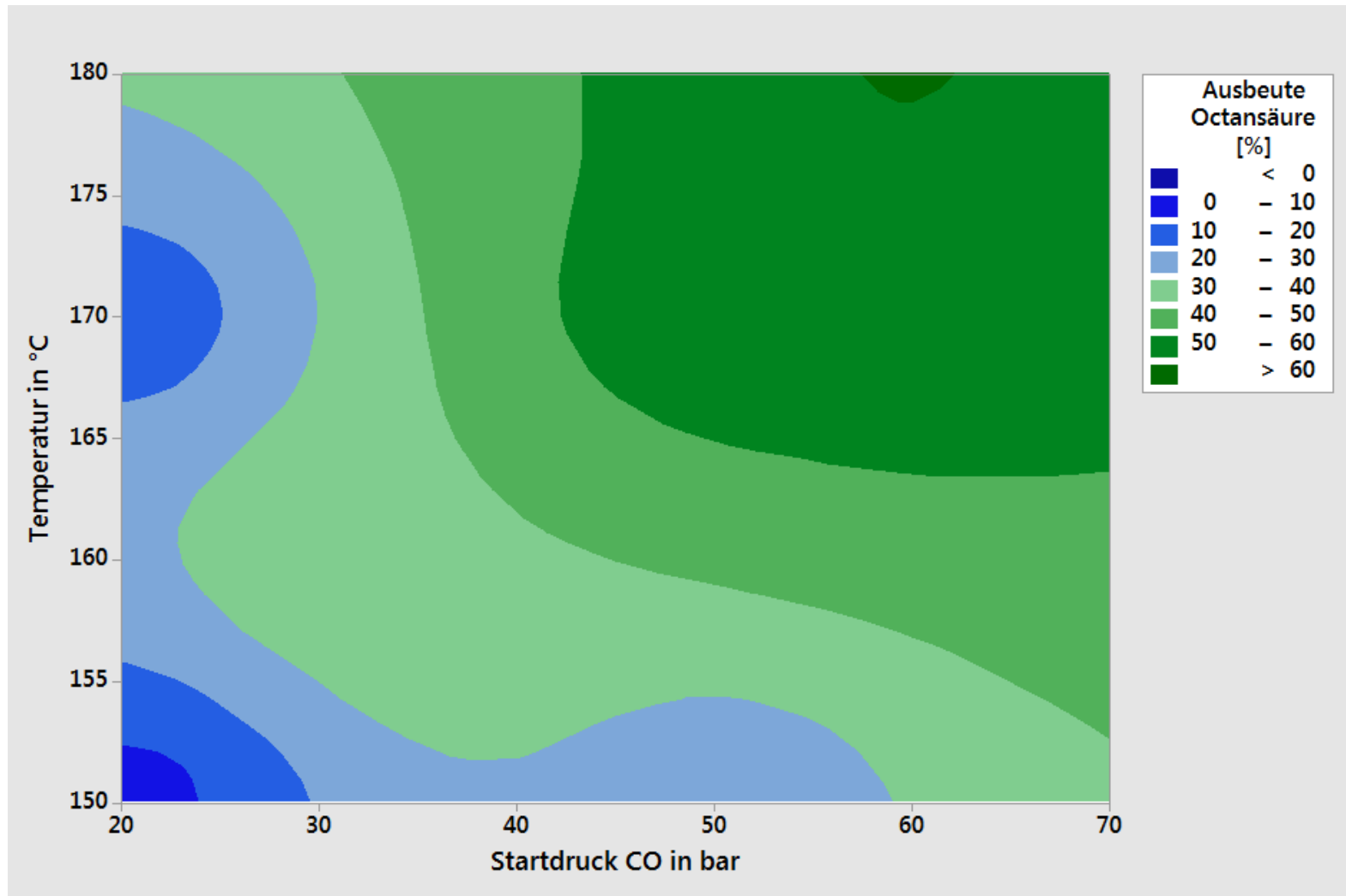
- Erweiterung der Grenzen
- Größerer Maßstab

Upscaling

- Versuche in 600 mL Autoklav mit mechanischem Rührer
- Reaktionsvolumen ca. 200 mL
- Druck bis 70 bar
- Temperatur bis 180°C
- Exotherme Reaktion
- Zur Temperaturkontrolle wird Kühlwasser benötigt



DoE 2



Zusammenfassung

- Untersuchung einer neuen Route zu *n*-Octansäure
- Teilfaktorieller Versuchsplan : T, p bestimmen den Umsatz
- Wirkungsflächendiagramm aufgestellt
 - Abwägen! Höhere Temperatur = mehr Umsatz, aber auch mehr CO₂
- Rührgeschwindigkeit spielt keine Rolle, solange es turbulent ist
- Von Konzept bis Verfahrensvorschlag geschafft
- Weitere Bioalkohole: Ethanol, Butanol, ...

Vielen Dank!



21.11.2019

Prof. Dr. Matthias Eisenacher
TH-Köln - Industrielle Synthesechemie

Seite 21

Technology
Arts Sciences
TH Köln

Quellen

Bilder:

Titelseite:

Bildquelle: <https://www.hashimoto-info.de/naturheilkunde/caprylsaeure.html> [05.01.19]

Seite 2:

<https://www.sonnentor.com/var/sonnentor/storage/images/media/images/palmoelfrei/3674931-1-ger-AT/palmoelfrei.jpg>

http://assets.worldwildlife.org/photos/936/images/story_full_width/forests-threat-palm-oilXL_257598.jpg

Seite 3:

https://en.wikipedia.org/wiki/Coconut_oil#/media/File:Coconut_and_oil.jpg

Seite 5:

http://www.homeremediesweb.com/images/product_castor_oil.jpg

Seite 10:

Quelle: W. Kleppmann, *Versuchsplanung. Produkte und Prozesse optimieren*, 9. Aufl., Hanser, München, Wien, **2016**.

Literatur:

<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-15-00158>

Applied Catalysis A: General 221 (**2001**) 253-265

Platinum Metals Rev. 44 (**2000**) 3

Coordination Chemistry Reviews 243 (**2003**) 125-142

US Patent 3769329 - Monsanto Patent