

**Beiträge zur Selektivhydrierung
von nativen fetten Ölen:**

Selektive Hydrierung mehrfach ungesättigter
Verbindungen mit homogenen metallorganischen
Mischkatalysatoren nach Ziegler-Sloan-Laporte

Wolfgang Schäfer

Anschrift des Autors:
Wolfgang Schäfer
Bennigsenstr.23
6520 Worms

ISBN: 3-925038-64-7
D 82 (Diss. TH Aachen)

©Wolfgang Schäfer

Verlag der Augustinus-Buchhandlung
Pontstrasse 66/68
5100 Aachen
Druck:
G.Frings Offsetdruck
5100 Aachen

Beiträge zur Selektivhydrierung von nativen fetten Ölen:

**Selektive Hydrierung mehrfach ungesättigter Verbindungen
mit homogenen metallorganischen Mischkatalysatoren
nach Ziegler - Sloan - Lapporte**

**Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
- Fachbereich 1 -
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften**

von

**Diplom-Chemiker
Wolfgang Schäfer
aus Worms am Rhein**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Sept. 1987 bis Juli 1990 am Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Fell, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, für seine stete Diskussionsbereitschaft und freundliche Unterstützung sowie für die großzügige Gewährung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr.- Ing. Hans Hammer gilt mein Dank für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Für die Durchführung zahlreicher Hydrierversuche und präparativer Arbeiten danke ich Herrn cand. chem. Mark Rüsç gen. Klaas, Herrn cand. chem. Norbert Laurs, Frau Sabine Koob, Frau Karin Scheinert, Frau Stefanie Kern und Frau Andrea Mingers. Mein besonderer Dank gilt Herrn cand. chem. Jörg Thiebes und Frau cand. chem. Gabriele Gurke.

Allen Institutsangehörigen, die durch ihren Einsatz Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben, sei ebenfalls sehr herzlich gedankt.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Nomenklatur- und Symbolvereinbarungen; Abkürzungsverzeichnis	V
	Anmerkungen	VII
1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	4
3	Grundlagen	6
3.1	Allgemeines zur Hydrierung von C=C- Doppelbindungen	6
3.1.1	Nichtkatalytische Hydrierung	6
3.1.2	Heterogenkatalysierte Hydrierung	6
3.1.3	Homogenkatalysierte Hydrierung	7
3.2	Hydrierung nativer Öle und Fette mit homogenen übergangsmetallhaltigen Katalysatoren	8
3.2.1	Einleitung	8
3.2.2	Pentacyanocobaltat(II)	8
3.2.3	Eisencarbonyle	8
3.2.4	Cobalt- und Mangancarbonyle	9
3.2.5	Chromcarbonyl- und -arenkomplexe	9
3.2.6	Molybdän- und Wolframkomplexe	10
3.2.7	Platin-Zinn-Chlorokomplexe ohne Phosphinligand	10
3.2.8	Metallphosphinkomplexe der 8. Nebengruppe	11
3.2.9	Metallacetylacetonate der 1. Übergangsmetallperiode und Palladiumacetylacetonat	12
3.2.10	Mikrodisperse und zweiphasige Systeme	13
3.3	<i>Ziegler-Sloan-Laporte</i> -Katalysatoren	13
3.3.1	<i>Ziegler-Natta</i> -Katalysatoren für Polymerisationen	13
3.3.2	Hydrierkatalysatoren vom <i>Ziegler</i> -Typ	14
3.3.3	Einflußparameter	14
3.3.3.1	Allgemeines	14
3.3.3.2	Übergangsmetall	14
3.3.3.3	Liganden und Anion der Übergangsmetallkomponente	15

3.3.3.4	Reduktionsmittel	16
3.3.3.5	Lösemittel	17
3.3.3.6	Weitere Komponenten	17
3.3.3.7	Aluminiumalkyl : Übergangsmetall-Verhältnis	17
3.3.3.8	Verdünnung	18
3.3.3.9	Temperatur	18
3.3.3.10	Katalysatorherstellung	18
3.3.4	Substrate	19
3.3.4.1	Alkene	19
3.3.4.2	Alkadiene (mit Ziel Selektivhydrierung)	19
3.3.4.3	Arene	20
3.3.4.4	Andere Verbindungen	20
3.3.5	Mechanismus	21
3.3.5.1	Allgemeines zum Mechanismus der Hydrierung mit ZSL-Katalysatoren	21
3.3.5.2	Metallhydridmechanismus nach <i>Sloan</i>	22
3.3.5.3	Bildung von Metall(0)	23
3.3.5.4	Stabilisierung durch Aluminiumalkyle	24
3.3.5.5	Bindung und Hydrierung der Olefine	25
3.4	Einsatz von <i>Ziegler</i> -Katalysatoren für die Hydrierung nativer Öle und Fette	26
3.4.1	Allgemeines	26
3.4.2	Aktivität und Selektivität	26
3.4.3	Einfluß von Katalysatorzusammensetzung und -herstellung	29
3.4.4	Modifizierung	30
3.4.5	Katalysatorgifte	30
3.4.6	Trennung von Reaktionsprodukten und Katalysator	30
3.4.7	Kinetik	31
3.4.8	Aktive Spezies	31
4	Ergebnisse	32
4.1	Hydrierung linolsäurereicher Fettsäuremethylester	32
4.1.1	Vorversuche zur Festlegung allgemeiner Reaktionsparameter	32
4.1.2	Reinheitsanforderungen an die Substrate	37
4.1.3	Einfluß des Übergangsmetalls	37
4.1.4	Ausgewählte Beispiele	39

III

4.1.5	Hydrierung von reinem Linolsäuremethylester	43
4.1.6	Hydrierung von konjugiertem Linolsäuremethylester	44
4.2	Hydrierung linolsäurearmer Fettsäuremethylester	44
4.2.1	Allgemeines	44
4.2.2	Hydrierverlauf	45
4.3	Hydrierung von Modellverbindungen	47
4.3.1	Allgemeines	47
4.3.2	n-Alkadiene mit terminalen Doppelbindungen	48
4.3.2.1	Einleitung	48
4.3.2.2	Hydrierung reiner α,ω -Alkadiene mit ZSL-Katalysatoren auf Nickel- und Cobalt-Basis	48
4.3.2.3	Hydrierung reiner α,ω -Alkadiene mit ZSL-Katalysatoren auf Palladium-Basis	52
4.3.2.4	Hydrierung von α,ω -Alkadien / α -Alken-Gemischen mit ZSL-Katalysatoren auf Nickel-Basis	53
4.3.3	Cyclooctadien	56
4.3.4	Biphenyl und Diphenylalkane	58
4.3.5	3,6-Octadiensäuremethylester	61
4.4	Hydrierung von Linolsäuremethylester	63
4.4.1	Vorbemerkung	63
4.4.2	Isomerenverteilung während der Hydrierung von Linolsäuremethylester	63
4.4.3	Folgerungen	65
4.5	Hydrierung von Linolensäuremethylester	66
4.5.1	Vorbemerkung	66
4.5.2	Einfluß des Übergangsmetalls	67
4.5.3	Hydrierung von Leinöl-Fettsäuremethylester mit einem ZSL-Katalysator auf Nickel-Basis	68
4.5.4	Isomerenverteilung während der Hydrierung von Linolensäuremethylester	69
5	Diskussion	72
6	Schlußbetrachtung	78
7	Zusammenfassung	79

IV

8	Experimenteller Teil	81
8.1	Chemikalien	81
8.1.1	Fettchemische Edukte	81
8.1.2	Modellverbindungen	82
8.1.2.1	1,6-Heptadien	82
8.1.2.2	1,4-Cyclooctadien	82
8.1.2.3	3,6-Octadiensäuremethylester	82
8.1.2.4	Andere Modellverbindungen	83
8.1.3	Lösemittel und Katalysatorkomponenten	83
8.2	Hydrierversuche	83
8.2.1	Allgemeine Arbeitstechnik	83
8.2.2	Katalysatorherstellung	84
8.2.3	Autoklaven und Steuergeräte	84
8.2.4	Durchführung	88
8.2.5	Probenentnahme und Aufarbeitung der Produkte	88
8.3	Analytik	89
8.3.1	Allgemeines Verfahren	89
8.3.1.1	Modellverbindungen und Routineanalytik für Fettester	89
8.3.1.2	Isomerenverteilung in hydriertem Linolsäuremethylester	89
8.3.1.3	Isomerenverteilung in hydriertem Linolensäuremethylester	90
8.3.2	Gaschromatographie	93
8.3.2.1	Trennung und Auswertung	93
8.3.2.2	Peakzuordnung	95
8.3.3	IR-Spektroskopie	97
8.3.4	HPLC	98
8.3.5	Ozonolyse	99
9	Literaturverzeichnis	100
Anhang	A Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten für mehrstufige homogenkatalysierte Reaktionen nach dem <i>Michaelis-Menten-Modell</i>	
	B Die Selektivität in der Fetthydrierung	
	C Meßwerttabellen	
	D Spektren und Chromatogramme	

Nomenklatur- und Symbolvereinbarungen; Abkürzungsverzeichnis

1.) Größensymbole, SI-Einheiten, (andere Einheiten)

a	s^{-1} (h^{-1})	Aktivität *)	$a = \frac{-d n_{H_2}}{n_{ÜM} \cdot d t} = - \frac{r_{H_2}}{c_{ÜM}}$
A	(%)	Ausbeute	$A = \frac{n_{Produkt}}{n_{Edukt}^0}$ +)
c	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration	
E		Extinktion	
F		integriertes Signal eines GC-Peaks	
H	$J \cdot mol^{-1}$	Enthalpie	
k	s^{-1}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
K	$mol \cdot m^{-3}$	Gleichgewichtskonstante	
n	mol	Stoffmenge	
p	Pa (bar = 10^5 Pa)	Druck	
r	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit oder Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit	
S		Selektivität (kinetisch), vgl. Anhang B	
t	s (min, h)	Zeit	
T	K ($^{\circ}C$)	Temperatur	
U	(%)	Umsatz	$U = \frac{n_{Edukt}^0}{n_{Edukt}^0 - n_{Edukt}}$
V	m^3 (L)	Volumen	
β	$m \cdot s^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient	
σ	(%)	Selektivität	$\sigma = \frac{n_{Produkt}}{n_{Edukt}^0 - n_{Edukt}}$ +)
$[i]$	(%)	molarer Anteil von i	

*) Die Katalysatoraktivität hat die Einheit h^{-1} und gibt an, wieviel Mol Wasserstoff je Mol Übergangsmetall und Stunde aufgenommen werden; sie bezieht sich nicht, wie in der Literatur manchmal üblich, auf Kilogramm Produkt und Kilogramm Katalysator.

+) Diese Definition gilt nur, wenn die Stöchiometrie $1 \text{ Mol Edukt} \longrightarrow 1 \text{ Mol Produkt}$ vorliegt.

2.) Indices

Al	Aluminium(alkyl)	max.	maximal
D	Dien	R	in V_R : Reaktionsvolumen
Fetts.	Fettsäure		in t_R : Retentionszeit
fl.	fluide Phase	S	gesättigte Verbindung
H2	Wasserstoff	ÜM	Übergangsmetall
M	Monoen	0 (null)	Anfangswerte (in a^0, r^0, c^0)

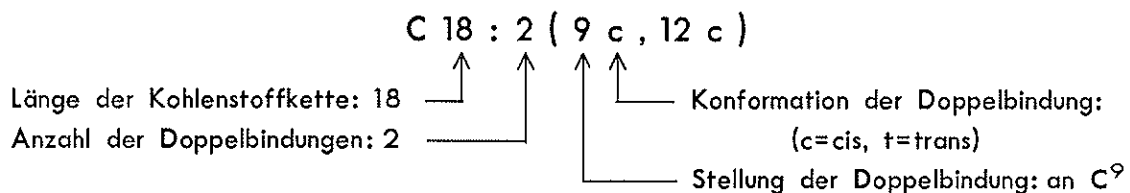
3.) Abkürzungen

acac	Acetylacetonat = 2,4-Pentadionat
COD	Cyclooctadien
Kp	Siedepunkt
Lit.	Nummer im Literaturverzeichnis
Ph	Phenyl
st	Stearat = Octadecanoat
tr.	trans
ÜM	Übergangsmetall
ZSL	Ziegler-Sloan-Laporte

In einigen Tabellen und Abbildungen werden weitere Indices und Abkürzungen verwendet, die dann jeweils dort erklärt sind.

4.) Internationale Kurzbezeichnungen für Fettsäuren

Bsp.: Linolsäure (siehe Abb. 1)



Anmerkungen

Der erste Teil der Arbeit enthält neben einer Beschreibung der Aufgabenstellung auch kurze Übersichten über homogene Katalysatoren zur Hydrierung ungesättigter nativer Öle sowie eine Einführung in die Chemie der während eigener Versuche verwendeten Hydrierkatalysatoren nach *Ziegler-Sloan-Laporte*. Am Ende dieses Kapitels findet sich eine Literaturübersicht über die Verwendung von *Ziegler*-Katalysatorsystemen zur Hydrierung ungesättigter Fettsäureester. Die Literaturdaten sind, soweit dies möglich war, in tabellarischer Form zusammengestellt.

Im Hauptteil der Arbeit sind die eigenen Ergebnisse, geordnet nach den eingesetzten Edukten, dargestellt. Mit dem Versuch, Ordnung in die Fülle der Meßdaten zu bringen, befaßt sich das Kapitel "Diskussion".

Die verwendeten Formelsymbole, Einheiten und Abkürzungen sind auf den beiden vorhergehenden Seiten zusammengestellt. Zur Vermeidung von Mißverständnissen soll hier auf einige Punkte besonders hingewiesen werden:

Alle in der Arbeit angegebenen Mengenverhältnisse, wie z.B. das Katalysator:Substrat-Verhältnis, sind molare Verhältnisse, wobei 1 Mol Übergangsmetall mit 1 Mol Katalysator gleichgesetzt wurde. In [Klammern] gesetzte Substanzen bedeuten deren molare Anteile in Prozent bezogen auf das eingesetzte Edukt. In Tabellen und Diagrammen taucht oft der "Hydriergrad" auf, er gibt das Verhältnis zwischen tatsächlicher zur maximal möglichen Wasserstoffaufnahme bei vollständiger Hydrierung an.

Von besonderer Problematik ist der Begriff der "Selektivität", da hier dieselbe Bezeichnung für zwei verschiedene physikalische Größen verwendet werden mußte. Zu unterscheiden ist die reaktionstechnische Selektivität σ , die als Quotient aus Ausbeute und Umsatz definiert ist, von der kinetischen Katalysator-Selektivität S , die in Anhang B näher erklärt ist.

1 Einleitung

Die natürlichen Fette und Öle sind Triglyceride *) überwiegend geradzah-
liger und unverzweigter aliphatischer Monocarbonsäuren mit Kettenlängen
zwischen 4 und 26, vorzugsweise zwischen 12 und 22 Kohlenstoffatomen.
Je nachdem, ob sie bei Raumtemperatur fest oder flüssig sind, spricht man
von "Fetten" oder "fetten Ölen". Die festen Produkte enthalten hohe
Anteile langer und gesättigter Fettsäuren, wohingegen die Fettsäuren in
den flüssigen Ölen überwiegend einfach oder mehrfach ungesättigt sind.
Doppelbindungen in natürlichen Ölen besitzen fast ausschließlich cis-Konfor-
mation; enthält eine Fettsäure mehrere Doppelbindungen, so sind sie in der
Regel durch eine Methylengruppe voneinander getrennt ^{1,2)}.

Die Weltproduktion an Fetten und Ölen betrug 1985 68.2 Mio.
Tonnen, davon 49.4 Mio. Tonnen pflanzlichen Ursprungs. Der größte Anteil
entfällt auf Öle mit hohen Anteilen mehrfach ungesättigter Fettsäuren.
Zur Zeit dienen etwa 80% der Weltproduktion als Lebensmittel, 6% als
Futtermittel und 14% als Rohstoff für die chemische Industrie.

Bisher werden bei 90% der als Ausgangsmaterial für chemische
Umsetzungen (ausgenommen Hydrierung) verwendeten Fette nur Reaktionen
an der Estergruppe vorgenommen, dabei entstehen Produkte wie Glycerin,
Fettsäuren, Fettsäureester, Fettalkohole und Fettamine. Reaktionen an den
ungesättigten Fettsäureresten beschränken sich bisher im wesentlichen auf
Sulfierung, Polymerisation und Isomerisierung. Es sind jedoch eine Vielzahl
weiterer Reaktionen, die zu technisch interessanten Produkten führen,
möglich. Beispielhaft sollen hier Hydroformylierung oder Hydrocarboxylierung,
Metathese, Epoxidierung, oxidative Spaltung und Diels-Alder-Reaktion
genannt werden. Für die wirtschaftliche Durchführung dieser Reaktionen
werden jedoch chemisch möglichst einheitliche Edukte, wie zum Beispiel
linolsäurefreie Ölsäure, benötigt, wohingegen die Natur schwierig zu tren-
nende Fettgemische liefert ⁴⁾.

Wie bereits erwähnt, dient der weitaus größte Teil der erzeugten
Fette und Öle der menschlichen Ernährung. Um das Überangebot an flüs-
sigen Ölen, die wegen ihres hohen Gehalts an mehrfach ungesättigten

*) Nach neueren Nomenklaturempfehlungen sollen diese Verbindungen als Triacylglycerine
bezeichnet werden ³⁾.

Fettsäuren auch nach Reinigung oxidationsempfindlich und damit nur begrenzt lagerfähig sind, auszugleichen, wird ein Teil der Öle durch partielle Hydrierung gehärtet. Dadurch werden besser handhabbare halbfeste oder feste Produkte mit verbesserter Luft- und Hitzebeständigkeit erhalten. Außerdem kann mit diesem Verfahren der Eigengeruch und -geschmack der Ausgangsstoffe beseitigt werden. Die Nutzung von Seetierölen zu Nahrungszwecken wird durch Hydrierung überhaupt erst ermöglicht ⁵⁾.

Bereits 1901, vier Jahre nach der Entdeckung der katalytischen Hydrierung durch *Sabatier* und *Senderens*, wurde die erste Fetthydrierung von *Norman* durchgeführt und ein Jahr später patentiert. Die erste Großversuchsanlage entstand 1906 bei Crosfields in England, 1909 wurde in Deutschland zum ersten Mal gehärtetes Öl in der Speisefetffabrikation verwendet. Nach zahlreichen Patentstreitigkeiten hat sich die Fetthärtung in der ganzen Welt eingeführt und 1975 einen Stand von über 4 Mio. Jahrestonnen erreicht. Damit stellt die Fetthydrierung eines der bedeutendsten industriellen Verfahren der Ernährungswirtschaft dar ⁶⁾.

Die Durchführung erfolgt fast nur diskontinuierlich in Chargen von 5 bis 25 Tonnen bei 120 bis 180 °C und einem Wasserstoffdruck von 1 bis 3 MPa (10 bis 30 bar). Bisher werden ausschließlich Heterogenkontakte, meist Nickel als Metall oder Subsulfid (Ni_3S_2), daneben aber auch Sulfide von Wolfram oder Molybdän sowie metallisches Kupfer und zahlreiche Mischkatalysatoren, verwendet. Als Trägermaterial haben sich Kieselsäure, Kieselgur und Aluminiumoxid bewährt.

Ein bisher noch unvollkommen gelöstes Problem ist die Selektivhydrierung einzelner Doppelbindungen in mehrfach ungesättigten Fettsäuren ohne Stellungs- und cis/trans-Isomerisierung der verbleibenden Doppelbindungen, etwa die Überführung von Linolen- in Linolsäure und von Linol- in Ölsäure. Diese Reaktionen sind einerseits für eine Anwendung von Fetten als "nachwachsender Rohstoff" für die chemische Industrie von Bedeutung, da hier sehr einheitliche Edukte benötigt werden, andererseits ist die selektive Prozeßführung auch für die Verwendung hydrierter Fette als Lebensmittel von hohem Interesse. Ernährungsphysiologische Erkenntnisse lassen es nämlich geraten erscheinen, bei der Hydrierung hochungesättigter Öle die essentielle Linolsäure weitgehend zu erhalten, um einer Erhöhung des Blutfettspiegels und dem damit verbundenen Infarkttrisiko vorzubeugen.

Aus dem gleichen Grund sollen in den Hydrierprodukten möglichst wenig gesättigte und trans-Fettsäuren enthalten sein ⁶⁾.

1938 wurde von *Calvin* die homogenkatalysierte Hydrierung ⁷⁾ in die Chemie eingeführt. Heute ist bekannt, daß fast alle Nebengruppenelemente homogene Hydrierkatalysatoren bilden können. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die metallorganischen Mischkatalysatoren vom *Ziegler-Typ*, d.h. binäre Systeme aus einer reduzierbaren Verbindung eines Übergangselementes und einem Metallalkyl oder -hydrid der 1. bis 3. Hauptgruppe als Reduktions- bzw. Alkylierungsmittel ⁸⁾. Im Gegensatz zu den sehr viel bekannteren *Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysatoren*, die fast ausschließlich Übergangselemente der 4. und 5. Gruppe enthalten, werden für die als *Ziegler-Sloan-Laporte-Katalysatoren* (ZSL-Katalysatoren) bezeichneten Systeme vorzugsweise Komplexe oder Salze der 8. Nebengruppe verwendet. Die Vielzahl der diese Systeme beeinflussenden Parameter läßt hoffen, für bestimmte Anwendungen maßgeschneiderte Katalysatoren entwickeln zu können, die den heterogenen Kontakten vor allem in ihrer Selektivität überlegen sind.

Ziegler-Sloan-Laporte-Katalysatoren sind am Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH Aachen bereits erfolgreich zur Selektivhydrierung von Phenolen in Kohleölfraktionen ⁹⁾ und von polykondensierten Arenen ¹⁰⁾ eingesetzt worden. Es sollte nun geklärt werden, inwieweit sich diese Erkenntnisse auf die selektive Hydrierung von mehrfach ungesättigten Fettsäureestern übertragen lassen.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen des BMFT-Forschungsverbundvorhabens "Neue Einsatzmöglichkeiten nativer Öle und Fette als Chemierohstoffe" wurde die selektive Hydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäureester mit *Ziegler-Sloan-Laporte*-Katalysatoren bearbeitet^{*)}. Ziel der Untersuchungen war die Partialhydrierung von Linol- und Linolensäureestern unter Vermeidung der Bildung von Stearinsäuremethylester.

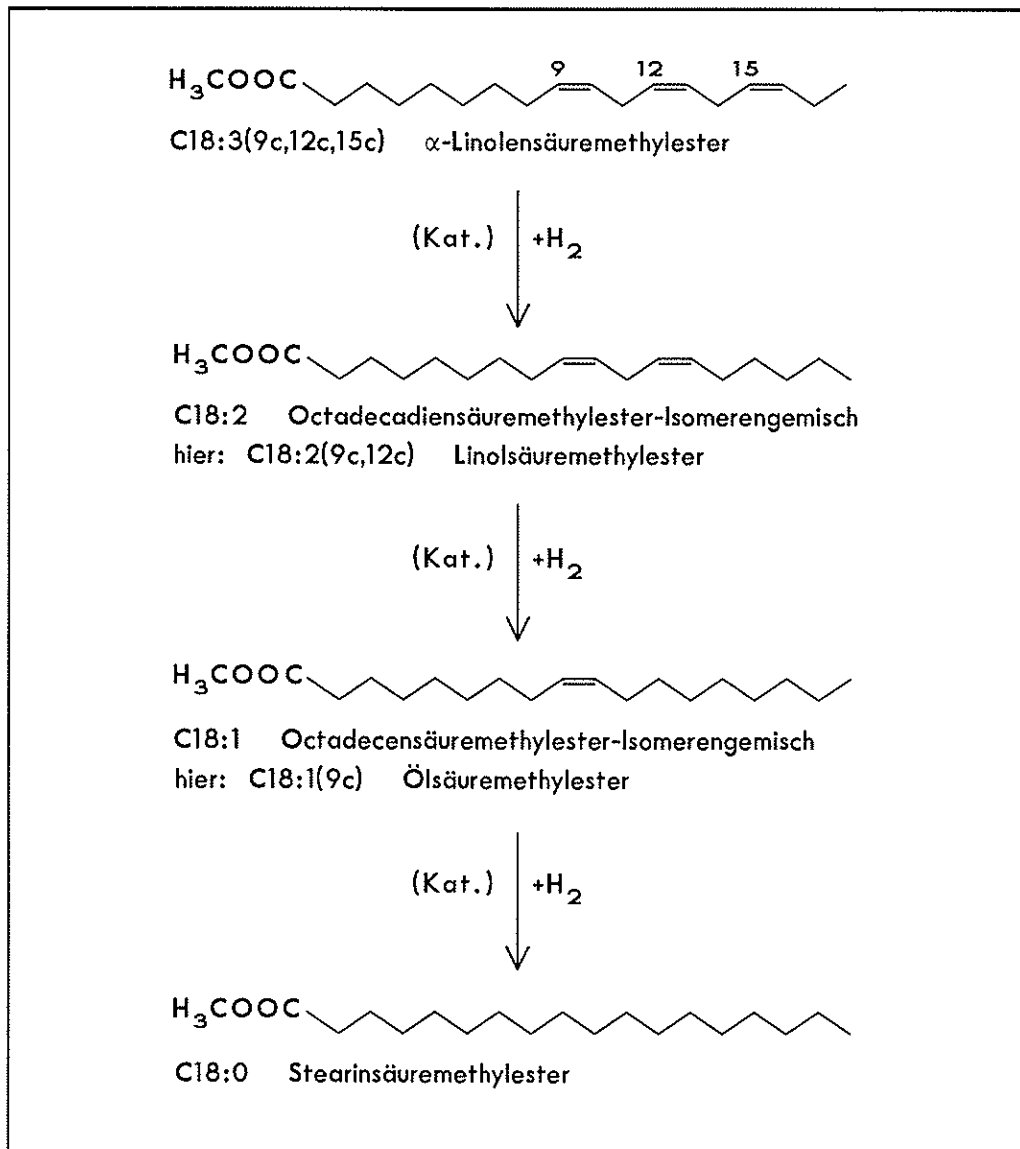


Abb. 1: Reaktionsschema für die Hydrierung von Linolensäuremethylester

^{*)} Ich danke dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

In diesem Zusammenhang waren auch Untersuchungen zur cis/trans- und Stellungs-Isomerisierung verbleibender Doppelbindungen während der Hydrierung von Interesse, da hierzu für Linolsäureester nur unvollständige, für Linolensäureester keine Angaben aus der Literatur erhältlich sind. Um die Wirkungsweise der Katalysatoren in Hinblick auf ihre Substratspezifität besser zu verstehen, sollten neben fettchemischen Edukten auch verschiedene andere mehrfach ungesättigte Modellverbindungen zum Einsatz kommen.

3 Grundlagen

3.1 Allgemeines zur Hydrierung von C=C- Doppelbindungen

3.1.1 Nichtkatalytische Hydrierung

Unter Hydrierung versteht man die Addition von Wasserstoff an andere chemische Elemente oder Verbindungen. Eine in der organischen Chemie sehr häufig durchgeführte Reaktion ist die addierende Hydrierung von C=C - Doppelbindungen. Aufgrund seiner hohen Stabilität ($\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}$; $\Delta H^\circ = 434 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) reagiert molekularer Wasserstoff ohne Katalysator und unterhalb der Zersetzungstemperatur organischer Moleküle jedoch nicht; die Reaktion kann allerdings mit anderen Reduktionsmitteln wie Diimin, Jodwasserstoff/roter Phosphor, (Erd)alkalimetall/Ammoniak und Boranen oder durch kathodische Reduktion durchgeführt werden ¹¹⁾. Diese Methoden werden aber nur in einigen Sonderfällen verwendet, der weitaus gebräuchlichere Weg ist die Reduktion mit molekularem Wasserstoff bei Anwesenheit eines Katalysators.

3.1.2 Heterogenkatalysierte Hydrierung

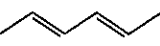
Den Beginn der katalytischen Hydrierung stellen die Arbeiten von *Sabatier* und *Senderens* (1897) dar, die in der Gasphase bei 300 °C an den Nichtedelmetallkatalysatoren Nickel, Kupfer, Cobalt und Eisen hydrierten. Kurze Zeit später konnten nach Einführung der Hochdruckhydrierung durch *Ipatieff* auch Reaktionen in der flüssigen Phase und bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Weitere bedeutende Fortschritte waren die Einführung von Kupfer-Chromoxid-Katalysatoren durch *Adkins* und die Herstellung von Platinmetallkatalysatoren durch *Adams*. Die Entwicklung eines hochaktiven Nickel-Skelett-Katalysators von *Raney* (1927) ermöglichte schließlich Hydrierungen bei Raumtemperatur und Drucken von nur 100 bis 500 kPa (1-5 bar). Neben den erwähnten Metallen können auch einige Sulfide und Oxide die Reaktion katalysieren ¹¹⁾.

3.2 Hydrierung nativer Öle und Fette mit homogenen Übergangsmetallhaltigen Katalysatoren

3.2.1 Einleitung

Im Gegensatz zur gut untersuchten und großtechnisch angewandten Hydrierung an heterogenen Kontakten ist über die homogene Hydrierung von Fetten vergleichsweise wenig bekannt. Im folgenden werden mögliche Homogenkatalysatoren kurz vorgestellt. Nicht berücksichtigt wurden homogene nichtkatalytische Reduktionen.

3.2.2 Pentacyanocobaltat-(II)

Das Katalysatorsystem $\text{CoCl}_2 - \text{KCN}$ ist nicht fettlöslich und kann lediglich konjugierte Diene und Triene oder Doppelbindungen in α -Stellung zu einer Carbonylgruppe reduzieren ¹⁵⁾. Als Beispiel sei die Hydrierung von Methylsorbat (H_3COOC ) zu 2-Hexenoat ¹⁶⁾ und von 9,11,13-Octadecatrienoat zum Dienoat ¹⁵⁾ angeführt.

3.2.3 Eisencarbonyle

Hashimoto und *Shiina* ¹⁷⁾ stellten fest, daß sich Sojaöl mit Eisenpentacarbonyl bei 180 °C und 2 MPa (20 bar) Wasserstoffdruck hydrieren läßt. Im folgenden wurde dieser Katalysator ausführlich von *Frankel* untersucht. Methylsorbat wird unselektiv zur gesättigten Verbindung reduziert ¹⁸⁾, dagegen läßt sich Sojaöl ¹⁹⁾, Linolsäuremethylester ²⁰⁾ oder Linolensäuremethylester ²¹⁾ zum einfach ungesättigten Ester hydrieren. Nebenprodukte sind konjugierte Diene bzw. Triene, Stearat und verschiedene kohlenmonoxidhaltige Eisenkomplexe. Die Position der Doppelbindungen im Produkt deutet auf einen Reaktionsverlauf über ein konjugiertes Dien hin, die Konjugation ist jedoch nicht geschwindigkeitsbestimmender Schritt ²²⁾.

Die Versuchsergebnisse von *Frankel*, nicht aber dessen vorgeschlagener Mechanismus über primäre Aktivierung der ungesättigten Verbindung durch Konjugation und Bindung als Ligand an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (Olefin-Route),

wurden durch *Ogata* und *Misono* ²³⁾ bestätigt. Letztere nehmen an, daß zuerst Wasserstoff unter Bildung von $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ aktiviert wird (Hydrid-Route) ²⁴⁾.

3.2.4 Cobalt- und Mangancarbonyle

Wird statt $\text{Fe}(\text{CO})_5$ der Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^{25,26)} oder $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ¹⁵⁾ eingesetzt, kann die Hydrierung mehrfach ungesättigter Fettester anstatt bei 180 °C schon ab 75 °C durchgeführt werden. Die Katalysatoren sind selektiv für Diene und liefern nur wenig konjugierte oder gesättigte Verbindungen, dafür einen hohen trans-Anteil im Produkt.

3.2.5 Chromcarbonyl- und -arenkomplexe

Cais et.al. ²⁷⁾ konnten mit einem Methylbenzoatochromtricarbonyl nur konjugierte Fettsäureester reduzieren. *Frankel* ²⁸⁻³¹⁾ gelang mit dem gleichen Katalysator die Hydrierung von Linol- und Linolensäureester, allerdings sind hierzu höhere Temperaturen erforderlich und die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering. Linoleat und alkalikonjugiertes Linoleat liefern die gleichen Reaktionsprodukte, nämlich Monoene mit 94-100 % cis-Anteil, das konjugierte Substrat reagiert aber 20 mal schneller ^{32,33)}; die Konjugation ist also geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Nichtkonjugierbare Doppelbindungen werden trans-isomerisiert.

Es können auch andere Komplexe vom Typ $(\text{aren})\text{Cr}(\text{CO})_3$ eingesetzt werden, z.B. $(\text{naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3$. *Tucker* und *Riley* ³⁴⁾ nehmen für diesen Katalysator folgende Reaktionssequenz an:

- 1.) Abspaltung des Arens und Komplexierung des Substrates
- 2.) 1,4-Dien \longrightarrow 1,3-Dien
- 3.) 1,4-Addition von Wasserstoff unter Bildung von cis-Monoen

Die Hydrierung von konjugierten Fettsäureestern mit einem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Katalysator und dem Molybdän-Analogen unter sehr milden Bedingungen gelang *Heldal* und *Frankel* ³⁵⁾ mit 99.9 % Selektivität durch Bestrahlen mit UV-Licht während der Reaktion, Linolsäureester wurde unter diesen Bedingungen allerdings nicht reduziert.

Zu erwähnen ist noch, daß Chromcarbonylkatalysatoren gegen kleinere Mengen Phospholipide und freie Säuren resistent sind und deshalb bei Temperaturen über 200 °C zur Härtung von Rohölen eingesetzt werden können ³⁶⁾.

3.2.6 Molybdän- und Wolframkomplexe

Bailar et. al. ^{45,46)} geben an, daß die Systeme $MCl_2(CO)_3(APh_3)_2 + SnCl_2$ ($M=Mo, W$; $A=P, As$) bei 150 °C und 4 MPa (40 bar) in Methylenchlorid mehrfach ungesättigte Fettsäureester zu einfach ungesättigten Estern hydrieren. Der Komplex $[C_3H_5(CO)_2MoCl_3Mo(CO)_2C_3H_5]^-$ ist auch ohne Zusatz von Zinnchlorid aktiv.

Die aktiven Spezies sollen durch thermische Zersetzung der aus den Ausgangsstoffen gebildeten Komplexe, wie z.B. $MoCl(SnCl_3)(CO)_2(PPh_3)_2$, gebildet werden.

3.2.7 Platin-Zinn-Chlorokomplexe ohne Phosphinliganden

Bailar et. al. ³⁷⁻³⁹⁾ untersuchten die Hydrierung verschiedener Fettester mit dem System $PtCl_2-SnCl_2$ (1:5 bis 1:10) bei 90 °C und 4 MPa (40 bar):

Ölsäureester	→	Stearat + Elaidat
Linolsäureester	→	Octadecenoat
Linolensäureester	→	Octadecenoat + -dienoat, kein Stearat
Sojaöl-Ester	→	Octadecenoat + Stearat

Die Hydrierungen sind ab 40 °C möglich, bei tieferen Temperaturen erfolgt lediglich Isomerisation der Edukte.

Ein anderes Katalysatorsystem, nämlich $H_2PtCl_4 - SnCl_2$ (1:5) wurde von *Van't Hof* und *Linsen* ⁴⁰⁾ bei 40 °C und Normaldruck in verschiedenen organischen Lösemitteln eingesetzt. Linolsäuremethylester reagiert zu einem Gemisch aus C18:1- und C18:2-Isomeren. Die Aktivität dieses Katalysators kann durch Zusatz wässriger Bromwasserstoffsäure noch gesteigert werden ⁴¹⁾.

3.2.8 Metallphosphinkomplexe der 8. Nebengruppe

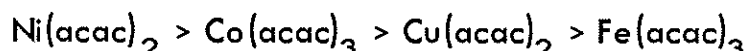
Zu dieser Gruppe von Katalysatoren liegen umfangreiche Daten in der Literatur vor. Im wesentlichen wurden Komplexe von Platin, Palladium, Rhodium und Nickel mit tertiären Phosphinliganden verwendet.

Verschiedene Komplexe vom Typ $\text{MX}_2(\text{AR}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Ru}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}=\text{Halogen}, \text{Pseudohalogen}$; $\text{A}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R}=\text{Alkyl}, \text{Aryl}$)^{38,39,42-55} katalysieren die Hydrierung von Linoleat zum Monoen und von Linolenat zu einem Gemisch aus Dienen, die teilweise konjugiert sind, und Monoenen. Nichtkonjugierbare Doppelbindungen werden von den meisten Komplexen nicht hydriert, aber isomerisiert. Ebenfalls nicht reduzierbar ist Sorbinsäuremethylester, der zu stabile Komplexe bildet, längerkettige konjugierte Fettester werden hingegen schnell hydriert. Typische Reaktionsbedingungen sind 60-100 °C und 100-4000kPa (1-40 bar). Die Palladium-Komplexe sind aktiver und selektiver als die Platin-Komplexe, die Aktivität der letzteren kann aber durch Zusatz von Zinn-, Silicium-, Germanium- oder Bleihalogeniden erhöht werden. Tetrachloroplatin-(II)-säure ist selektiv für die Reduktion von Linolenat zum Dienoat³⁷). Der Mechanismus ist ähnlich wie bei $\text{Fe}(\text{CO})_5$, aktive Spezies sind Hydridokomplexe, welche die 1,4-Addition von Wasserstoff an die zuvor konjugierten Doppelbindungssysteme katalysieren.

Eine andere Gruppe von Katalysatoren stellen die Rhodiumkomplexe dar. Meist werden der *Wilkinson*-Katalysator $\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ oder ähnliche Komplexe verwendet^{50,56,57}), es ist aber auch schon ein Iridium-Komplex eingesetzt worden⁵⁸). Bei Einsatz dieser Verbindungen tritt nicht nur 1,4-Addition von Wasserstoff an konjugierte Diene, sondern auch 1,2-Addition an isolierte Doppelbindungen auf, die Folge ist eine geringere Selektivität. Mit verschiedenen Rhodium-^{59,60}), Ruthenium-⁵⁹⁻⁶⁴) und Palladiumkomplexen^{64,65}) können sehr selektive Transferhydrierungen durchgeführt werden. Auf diese Weise läßt sich Linolsäuremethylester fast isomerisierungsfrei zum cis-Monoen umsetzen. Schließlich sei noch auf die asymmetrische Hydrierung α,β -ungesättigter Ester mit chiralen Ruthenium-⁶⁶) und Rhodiumkomplexen⁶⁷) hingewiesen.

3.2.9 Metallacetylacetonate der 1. Übergangsmetallperiode und Palladiumacetylacetonat

1966 fanden *Emken et. al.* ⁶⁸⁾, daß Acetylacetonate der 1. Übergangsmetallperiode in Methanol bei 100-180 °C und 700-7000 kPa (7-70 bar) Soja- und Leinölfettsäuremethylester hydrieren können. Aktivität und Selektivität nehmen in der gleichen Richtung zu wie die thermische Stabilität der Komplexe:



Mit dem Nickel-Katalysator sind Selektivitäten $k(\text{C18:3}) / k(\text{C18:2})$ zwischen 3 und 5 und $k(\text{C18:2}) / k(\text{C18:1})$ um 20 erreichbar ^{*)}; Stearat wird erst gebildet, wenn das Trien verbraucht ist. Die Isomerenverteilung in der Monoenfraktion deutet auf 1,2-Addition von Wasserstoff als Hauptreaktion hin, als Nebenreaktion läuft cis/trans-Isomerisierung ohne Wanderung der Doppelbindung ab. Der geringe Anteil an Stellungsisomeren entsteht vermutlich aus ebenfalls gebildeten konjugierten Diensäuren. Als aktive Spezies werden Hydridokomplexe wie $\text{HNi}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{OH})$ oder $\text{HNi}(\text{acac})$ angenommen, die aus solvatisiertem Acetylacetonat und Wasserstoff gebildet werden.

Wesentlich aktiver als die Acetylacetonate der 1. Übergangsmetallreihe ist Palladiumacetylacetonat, welches ab etwa 80 °C auch ohne Zusatz von Methanol ungesättigte Fettsäureester hydrieren kann ⁶⁹⁾. Die besten Selektivitäten während der Hydrierung von Sojaöl wurden bei 120 °C und 200 kPa (2 bar) H_2 -Druck gemessen ⁷⁰⁾: $k(\text{C18:3}) / k(\text{C18:2}) = 3.5$; $k(\text{C18:2}) / k(\text{C18:1}) = 50$.

Durch Zusatz von metallorganischen Reduktionsmitteln kann die Aktivität der Metallacetylacetonate erheblich gesteigert werden. Da diese *Ziegler*-Katalysatoren Gegenstand eigener Untersuchungen waren, werden diese Systeme zunächst in Kap. 3.3 ausführlich vorgestellt. Die Literatur zur Fetthydrierung mit diesen Katalysatoren wird in Kap. 3.4 ausgewertet.

*) Zum Begriff der Katalysator-Selektivität siehe Anhang B

3.2.10 Mikrodisperse und zweiphasige Systeme

Parshall ⁷¹⁾ benutzt mikrodisperse Metallhalogenidsuspensionen in Salzschmelzen als Katalysator für die Hydrierung von Olefinen und Nitrilen. Für Linolsäuremethylester kann z.B. PtCl_2 in $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+[\text{SnCl}_3]^-$ eingesetzt werden. Weniger exotisch erscheint die Verwendung polymerstabilisierter kolloider Edelmetalle in Alkohol/Wasser-Gemischen ⁷²⁾. Besonders mit kolloidem Palladium ist eine selektive Reduktion von Methylinoleat zum Monoen-Produkt bei Raumtemperatur und Normaldruck möglich. Kolloide Edelmetalle können auch durch Tenside in Micellen stabilisiert werden ⁷³⁾. In diesen zweiphasigen Systemen erfolgt eine Hydrierung bevorzugt an dem von der Carboxylgruppe abgewandten Molekülende.

3.3 Ziegler - Sloan - Lapporte - Katalysatoren

3.3.1 Ziegler-Natta-Katalysatoren für Polymerisationen

Im Rahmen von Arbeiten am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr zur Oligomerisierung von Olefinen mit Aluminiumalkylen ⁷⁴⁾ fanden 1953 *Ziegler et. al.* ⁷⁵⁾, daß Mischungen aus Übergangsmetallverbindungen der 4. bis 6. Gruppe und Triethylaluminium bei Normaldruck Ethylen zu unverzweigten Polymeren umsetzten. Bereits wenige Monate nach Bekanntgabe des "Mülheimer Normaldruck-Polyethylen-Verfahrens" wurde die Polymerisation von α -Olefinen durch homogene *Ziegler*-Katalysatoren rasch entwickelt ⁷⁶⁾. Heute werden für die Synthese von high-density-Polyethylen (HDPE) und anderen Polyolefinen bevorzugt hochaktive "Ziegler-Katalysatoren der 2. Generation" verwendet, bei denen die Übergangsmetallkomponente, z.B. TiCl_4 , auf der Oberfläche einer Magnesiumverbindung verankert ist ⁷⁷⁾.

3.3.2 Hydrierkatalysatoren vom *Ziegler*-Typ

1963 stellten *Sloan et. al.* ⁷⁸⁾ fest, daß die Reaktionsprodukte zwischen Acetylacetonaten von Cobalt, Eisen oder Chrom und Triisobutylaluminium die Hydrierung von Olefinen katalysieren. *Laporte* und *Schütt* ⁷⁹⁾ gelangten im gleichen Jahr die Hydrierung verschiedener Arene mit einem entsprechenden Nickel-Katalysator. In der Folgezeit beschäftigten sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit diesen Systemen ⁸⁾.

Technische Bedeutung erfahren verschiedene vom Institut Français du Pétrole (IFP) entwickelte Verfahren, wie z.B. der IFP-Vapidrol-Prozeß zur Hydrierung überschüssiger, im Steamcracker anfallender C₃- und C₄-Schnitte ⁸⁰⁻⁸²⁾ und der IFP-Dimersol-Prozeß zu deren Dimerisierung ⁸³⁾. Außerdem wurden technische Anwendungen zur Selektivhydrierung von Cyclopentadien zu Cyclopenten ⁸⁴⁾ sowie von Naphthalin zu Tetrahydronaphthalin ^{85,86)} beschrieben.

3.3.3 Einflußparameter

3.3.3.1 Allgemeines

Der Einfluß verschiedener Parameter auf Aktivität und Selektivität der ZSL-Katalysatoren wurde von einer Vielzahl von Autoren untersucht. Allgemeingültige Aussagen werden jedoch dadurch erschwert, daß zahlreiche Wechselwirkungen zwischen den Parametern auftreten. Da die Autoren häufig von sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ausgehen, ist ein direkter Vergleich kaum möglich. Darüberhinaus liegen in der Literatur oft widersprüchliche Angaben vor.

3.3.3.2 Übergangsmetall

Als Übergangsmetallkomponente können reduzierbare Verbindungen zahlreicher Metalle der 1. und 4. bis 8. Nebengruppe verwendet werden ⁸⁾. Zu den Edelmetallkatalysatoren liegen allerdings nur vereinzelt Angaben vor. Die Reihenfolge der Hydrieraktivitäten verschiedener Metalle hängt

von den Reaktionsbedingungen für Katalysatorherstellung und Hydrierung, insbesondere aber vom verwendeten Substrat ab. In Tab. 1 sind einige Beispiele zusammengestellt. Man beachte insbesondere die Umkehrung der Aktivitätsreihenfolge für die Cyclooctadien-Isomeren und die Unterschiede für die beiden Doppelbindungen in Vinylcyclohexen.

Tab. 1: Einfluß des Übergangsmetalls in ZSL-Katalysatoren auf die Hydrieraktivität für verschiedene Substrate

Autor	Lit.	Substrat	Aktivitätsreihenfolge
Sloan	78	Olefine	Co > Fe > Cr » Cu ^{a)}
Laporte	79	Benzol	Ni ≥ Co > Fe > Cr > Cu
Kalechits	87,88	Cyclohexen	Co > Ni > Fe > Cr
"	88	1-Hexen, 1-Hepten	Co ≥ Ni > Fe > Cr
"	88	3-Hepten, 2-Methylpenten	
"		2,3-Dimethyl-2-penten	Ni > Co > Fe > Cr
"	89	Benzol	Ni ≥ Co > Cu ≥ Fe > Mn > Cr > V > Ti
Dziergowski	90	1,3-Cyclooctadien	Ni > Fe > Co
"	90	(cis,cis)-1,5-Cyclooctadien	Fe > Co > Ni
"	91	4-Vinylcyclohexen ^{b)}	1.Stufe: Ni ≈ Co; 2.Stufe: Co > Ni
Fell	10	Pyren	Ni ≥ Co > Pt > Pd » Cu > Fe, Ti, V, Mn, Ce, Cr

a) Ausfällung von metallischem Kupfer

b) 1.Stufe: Vinylcyclohexen → Ethylcyclohexen

Allgemein zeigt sich, daß die Metalle der 8. Nebengruppe bedeutend aktiver sind als die übrigen Elemente. Bei Verwendung einiger bimetallicher Systeme, z. B. Co-Ni oder Co-Fe, treten synergistische Effekte auf ^{91,92)}.

3.3.3.3 Liganden und Anion der Übergangsmetallkomponente

Die Übergangsmetallkomponente wird meist als Acetylacetonat, Carboxylat oder Alkoholat, seltener auch als Halogenid eingesetzt. Der Komplex soll im verwendeten Reaktionsmedium gut löslich sein und darf keine zu große Stabilität besitzen. Je nach verwendetem Ligand ist der Nickel- oder der Cobalt-Komplex aktiver ⁸⁾.

Tab. 2: Einfluß der Liganden auf die Aktivität eines ZSL-Katalysators

Autor	Lit.	ÜM	Substrat	Lösem.	Aktivitätsreihenfolge
Lapporte	93	Ni	Aren	Pentan	Benzoat > Acetylacetonat > Acetat > Chlorid ^{a)}
Tajima	94	Co	konj.Dien	Benzol	Chlorid > Acetylacetonat > o-Formylphenolat > Phosphinligand > Pyridinligand ^{b)}

a) gleiche Reihenfolge für Löslichkeit in Pentan

b) umgekehrte Reihenfolge für Stabilität der Komplexe

3.3.3.4 Reduktionsmittel

Als Reduktionsmittel können zahlreiche Alkyle und komplexe Hydride der 1. bis 3. Hauptgruppe verwendet werden, die wirksamsten Komponenten sind die aluminiumorganischen Verbindungen. Katalysatoren, die Trimethylaluminium enthalten, sind allerdings nicht sehr aktiv, da Trimethylaluminium nur langsam alkyliert und die Bildung der aktiven Spezies nicht über eine β -Eliminierung, sondern über einen Carben-Mechanismus ablaufen muß (vgl. Abschnitt 3.3.5.3) ^{8,95,96}). Lange Alkylreste wirken sich günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

Tab. 3: Einfluß des Reduktionsmittels auf die Aktivität eines ZSL-Katalysators

Autor	Lit.	ÜM	Substrat	Aktivitätsreihenfolge
Kalechits	97	Ni,Fe	1-Hexen, Cyclohexen	$(C_2H_5)_3Al \geq (i-C_4H_9)_3Al \geq (C_2H_5)_2AlCl$ $\approx (C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$
Shmidt	98	Ni,Fe	1-Hexen, 1-Penten	$(C_2H_5)_2AlCl > (C_2H_5)_3Al \gg (C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$
Tajima	99	Ti,V	1,3-Butadien	$(n-C_4H_9)Li > (C_6H_5)MgBr$
Koritata	100	Cu	Sojaöl	$(C_{10}H_{21})_3Al \approx (C_8H_{17})_3Al \approx (C_6H_{13})_3Al$ $> (C_2H_5)_2Mg > (C_2H_5)_2Al(OC_2H_5) > (C_2H_5)_3Al$
"	"	"	"	$(i-C_4H_9)_3Al > (n-C_4H_9)_3Al$
"	"	"	"	$(i-C_4H_9)_2Al(OC_2H_5) > (i-C_4H_9)_3Al > (i-C_4H_9)_2AlH$

3.3.3.5 Lösemittel

Der Einfluß des Lösemittels auf die Hydrierung ist substratabhängig und aufgrund seiner komplexen Natur schwierig zu ermitteln. Allgemein sinkt jedoch die Wirksamkeit des Katalysators mit zunehmender Polarität oder Komplexfähigkeit⁸⁾. Allerdings kann ein inhibierendes Lösemittel zur Steuerung der Selektivität nützlich sein, wie z.B. bei der Selektivhydrierung polykondensierter Arene¹⁰⁾.

3.3.3.6 Weitere Komponenten

Neben den notwendigen Bestandteilen Übergangsmetallverbindung und Reduktionsmittel kann ein *Ziegler*-Katalysator noch weitere Komponenten enthalten. Der Zusatz phosphor- oder stickstoffhaltiger Liganden senkt zwar die Aktivität¹⁰¹⁾, kann aber die Selektivität insbesondere für die Hydrierung konjugierter Doppelbindungssysteme, wie z.B. in Cyclopentadien, erhöhen¹⁰²⁻¹⁰⁵⁾. Ein Zusatz geringer Mengen Sauerstoff¹⁰⁶⁾ oder sauerstoffhaltiger acider Verbindungen wie Ethanol¹⁰⁷⁾, Wasser¹⁰⁸⁾ oder Carbonsäuren¹⁰⁹⁾ kann sich hingegen aktivitätssteigernd auswirken.

3.3.3.7 Aluminiumalkyl: Übergangsmetall - Verhältnis

ZSL-Katalysatoren besitzen nur in einem eng eingegrenzten Bereich des Molverhältnisses $n_{Al}/n_{ÜM}$ eine hohe Aktivität^{8,110)}. Wird eine zu geringe Menge Reduktionsmittel eingesetzt, resultiert ein unlöslicher, wenig aktiver Katalysator¹⁰⁰⁾, ein zu hoher Überschuß bewirkt einen Vergiftungseffekt¹¹¹⁾. Das optimale Verhältnis $n_{Al}/n_{ÜM}$ hängt nicht nur vom verwendeten Übergangsmetall und der Art der Aluminiumkomponente ab, sondern es wird auch in entscheidendem Maße vom Lösemittel und dem Substrat bestimmt^{*)}. Nach *Kalechits*⁹⁷⁾ liegt das Optimum für zweiwertige Übergangsmetalle bei sechs bis acht, für dreiwertige bei acht bis zwölf. In koordinierenden Lösemitteln, wie z.B. Benzol, ist ein größerer

*) Eine ausführliche Tabelle findet sich in⁸⁾.

Überschuß erforderlich ¹¹²⁾, bei Anwesenheit großer Mengen starker *Lewis*-Basen, wie z.B. Dioxan, tritt ein Vergiftungseffekt überhaupt nicht mehr auf ^{113,114)}.

3.3.3.8 Verdünnung

Noskova et. al. ¹¹⁵⁾ zeigten, daß bei der Hydrierung von Cyclohexen mit einem ZSL-Katalysator auf Cobalt-Basis in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge des Lösemittels Heptan ein scharfes Maximum in der Hydrieraktivität durchlaufen wird. *Hillion* ¹¹⁶⁾ weist darauf hin, daß es günstig ist, den Katalysator getrennt vom Substrat in möglichst hoher Konzentration herzustellen.

3.3.3.9 Temperatur

Aktive ZSL-Systeme können noch bei Temperaturen von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebildet werden ¹¹⁷⁾. Mit steigender Herstellungstemperatur verlieren sie etwas an Aktivität ¹¹⁸⁾, dagegen steigt die Hydriergeschwindigkeit mit zunehmender Reaktionstemperatur. *Sokol'skii* ¹¹⁸⁾ bestimmte die Aktivierungsenergie im Bereich von 0 bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die Hydrierung von Cyclohexen mit einem Chrom-Katalysator in verschiedenen Lösemitteln:

Heptan	$43.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Toluol	$30.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Chlorbenzol	$20.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.3.3.10 Katalysatorherstellung

Auf den Einfluß von Temperatur und Konzentration bei der Katalysatorpräformierung wurde bereits hingewiesen. Es ist günstiger, das Reduktionsmittel vorzulegen und die Übergangsmetallkomponente zuzutropfen, als umgekehrt zu verfahren ¹¹⁹⁾. Anschließend sollte unter Schutzgas eine mindestens 15 minütige Alterungszeit abgewartet werden, da ansonsten lange Induktionsperioden während der Hydrierung auftreten ¹²⁰⁾.

3.3.4 Substrate

3.3.4.1 Alkene

Wie aus Tab. 4 zu ersehen ist, sinkt die Hydriergeschwindigkeit mit zunehmender sterischer Hinderung an der Doppelbindung. Für die Einordnung von Cyclohexen liegen widersprüchliche Angaben vor, was eventuell durch unterschiedliche Reinheiten der Substrate verursacht wurde.

Tab. 4: Reihenfolge der Hydriergeschwindigkeit für verschiedene olefinische Substrate

Autor	Lit.	ÜM	Aktivitätsreihenfolge (Hydrierung olefinischer Doppelbindungen)
Yakubchik	121	Cr	1,5-Hexadien > Cyclohexen > 2-Methyl-2-buten
Laporte	93	Ni,Co	1-Octen > 2-Octen > Cycloocten > 3-Octen
Kroll	113	Co	1-Hexen » Cyclohexen
Takegami	122	Fe	Vinylbenzol > Indol > Cyclohexen > Safrol > Limonen > Isosafrol
Harmon	123	Ti	Cyclohexen > 1-Octen > Stilben
"	"	Cr	Cyclohexen > 1-Octen > 2-Penten > 2-Methyl-2-buten
Lühder	124	Co	Norbornen > Cyclohexen

Olefinische Doppelbindungen können auch in Polymeren ^{125,126)}, Aminen ¹²⁷⁾, Carbonsäureestern und -anhydriden ⁹³⁾ hydriert werden. Aldehyd-, Keto- und Nitrilgruppen werden selbst reduziert.

3.3.4.2 Alkadiene (mit Ziel Selektivhydrierung)

Bei konjugierten oder cyclischen Dienen und Verbindungen mit zwei sterisch unterschiedlich beanspruchten Doppelbindungen sind unter milden Reaktionsbedingungen Selektivhydrierungen möglich. Die Katalysatoren sind meist phosphin- oder pyridinmodifiziert.

Tab. 5: Selektive Hydrierungen verschiedener Alkadiene mit ZSL-Katalysatoren

Autor	Lit.	ÜM	Ligand	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{p}{\text{kPa}}$	Substrat	Produkte
Tajima	99	Fe V ^{a)}	cp/CO	45	6000	Butadien	(Z)- u. (E)-2-Buten
			cp	100	6000	Butadien	2-Buten
	94	Co ^{b)}	Py, Ph ₃ P	90	4000	Isopren	2-Methyl-2-buten
Jannes	128	Co ^{c)}	Py	90	100	Butadien	1- u. (Z/E)-2-Buten
						Isopren	2-Methyl-1- u. 2-buten
						4-Vinylcyclohexen	4-Ethylcyclohexen
Dziergowski	91	Cr, Fe	-		1,3- u. 1,5-COD	Cycloocten	
	90	Fe	-	40		1,3- u. 1,5-COD	Cycloocten ^{d)}
Strohmeier	129	Ni	DMF	50	100	1,3- u. 1,5-COD	Cycloocten ^{d)}
Sakai	130,131	Ni	Ph ₃ P	40	100	1,4-Cyclohexadien	Cyclohexen ^{e)}
						1,2-Dimethyl-CHD	1,2-Dimethylcyclohexen
						1,3-Cyclooctadien	Cycloocten ^{f)}
Lassau	84,102	Ni	Py/Amin	25	3000	Cyclopentadien	Cyclopenten

Abkürzungen: cp=Cyclopentadien; Ph=Phenyl; Py=Pyridin; DMF=Dimethylformamid
 COD=Cyclooctadien; CHD=1,4-Cyclohexadien

- a) Ti hydriert unselektiv, Zr ist inaktiv d) 1,3-COD reagiert schneller und selektiver
 b) ohne Ligand völlig unselektiv e) CHD tropfenweise zugeben, sonst Polymere
 c) heterogenisiert völlig unselektiv f) 1,5-COD dimerisiert zu Bicycloocten-[3,3,0]

3.3.4.3 Arene

Für die Hydrierung aromatischer Systeme sind drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich als für Olefine¹²⁴⁾. In polykondensierten Arenen können Selektivhydrierungen durchgeführt werden^{10,93,132)}. Mit ZSL-Katalysatoren ebenfalls hydrierbar sind Phenole zu Cyclohexanol^{93,127,133)}, Anilin zu Cyclohexylamin mit Nebenprodukt Dicyclohexylamin und Pyridin zu Piperidin⁹³⁾.

3.3.4.4 Andere Verbindungen

Dreifachbindungen werden schneller hydriert als Doppelbindungen^{113,134)}. Mit Hilfe von ZSL-Katalysatoren können daher Acetylenpuren in Ethylen beseitigt werden^{93,135,136)}. Nitrile und Nitroverbindungen werden zu

primären und sekundären Aminen reduziert, Ketone zu sekundären Alkoholen^{93,127,133}). Benzaldehyd reagiert mit Wasserstoff bei Anwesenheit eines *Ziegler*-Katalysators auf Nickel-Basis zu einem Gemisch aus Benzylalkohol, Benzylbenzoat und Toluol; Myristinsäuremethylester ($C_{13}H_{27}CO_2CH_3$) war bei Anwesenheit von Ni- oder Cu-Katalysatoren bis 250 °C und 21 MPa (210 bar) Wasserstoffdruck nicht reduzierbar^{93)*}. Neben den bereits genannten Verbindungen ist noch die Hydrierung von Kohle und Schweröl dokumentiert¹³⁷).

3.3.5 Mechanismus

3.3.5.1 Allgemeines zum Mechanismus der Hydrierung mit ZSL-Katalysatoren

Obwohl ZSL-Katalysatoren seit über 25 Jahren systematisch untersucht werden und bereits technische Anwendung erfahren, sind die Kenntnisse über den Aufbau der aktiven Spezies immer noch unvollständig und beruhen oft auf Hypothesen anstatt auf fundierten Nachweisen⁸⁾. In der Literatur stößt man auf vollständig gegensätzliche Vorstellungen: Als aktiver Katalysator sollen das dispergierte Metall¹³⁸⁾, unterschiedliche Hydridphasen¹³⁹⁾ oder diverse, aluminiumfreie oder aluminiumhaltige Komplexe oder Cluster^{79,93,140-152)} wirken⁺). Selbst über die Frage, ob der Katalysator homogen oder mikrodispers vorliegt, herrscht Uneinigkeit. Es scheint mittlerweile gesichert, daß sich bei der Reduktion der Übergangsmetallverbindung eine komplizierte Mischung bildet, die nicht nur von den Herstellungsbedingungen beeinflußt wird, sondern sich darüber hinaus auch zeitabhängig verändert¹⁴⁵⁻¹⁴⁷⁾. Träger der katalytischen Funktion sind vermutlich mehrere Komponenten in den jeweils vorliegenden Gemischen¹³⁹⁾. Im folgenden sollen einige mechanistische Aspekte beispielhaft vorgestellt werden.

*) Nach neueren Erkenntnissen ist eine Reduktion von Carbonsäureestern zu Alkoholen bei Verwendung großer Katalysatormengen möglich: *B. Fell* und *A. Kotoko*; *Fat. Sci. Technol.* (früher: *Fette · Seifen · Anstrichm.*) 92, 338 [1990]

+) Eine gute Übersicht über die Vorschläge zur aktiven Spezies findet sich in der Dissertation von *P. Elsler*, RWTH Aachen, 1988; weniger ausführlich auch in⁸⁾.

3.3.5.2 Metallhydridmechanismus nach Sloan

Der erste mechanistische Ansatz für *Ziegler-Sloan-Laporte*-Katalysatoren stammt von *Sloan* ⁷⁸⁾ selbst. Im ersten Schritt erfolgt eine Alkylierung des Übergangsmetalls, durch Hydrogenolyse oder β -Eliminierung bildet sich dann eine Hydridspezies, die Bestandteil des katalytischen Cyclus ist.

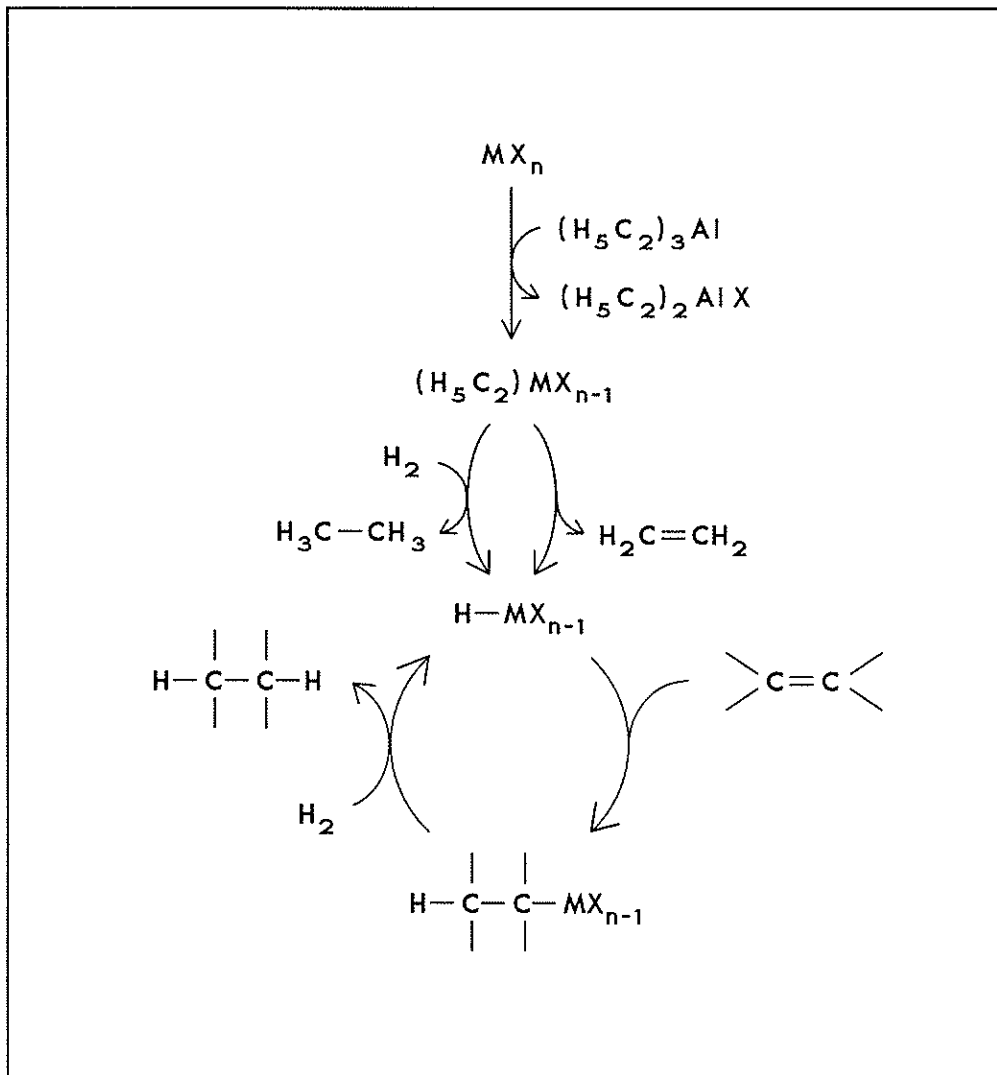


Abb. 2: Metallhydridmechanismus für Hydrierungen mit ZSL-Katalysatoren

3.3.5.3 Bildung von Metall(0)

Nach *Wilke*⁹⁶⁾ bleibt die Reduktion von Nickelacetylacetonat mit Triethylaluminium nicht auf der Stufe des Hydrids stehen, sondern es erfolgt reduktive Eliminierung zum Nickel(0).

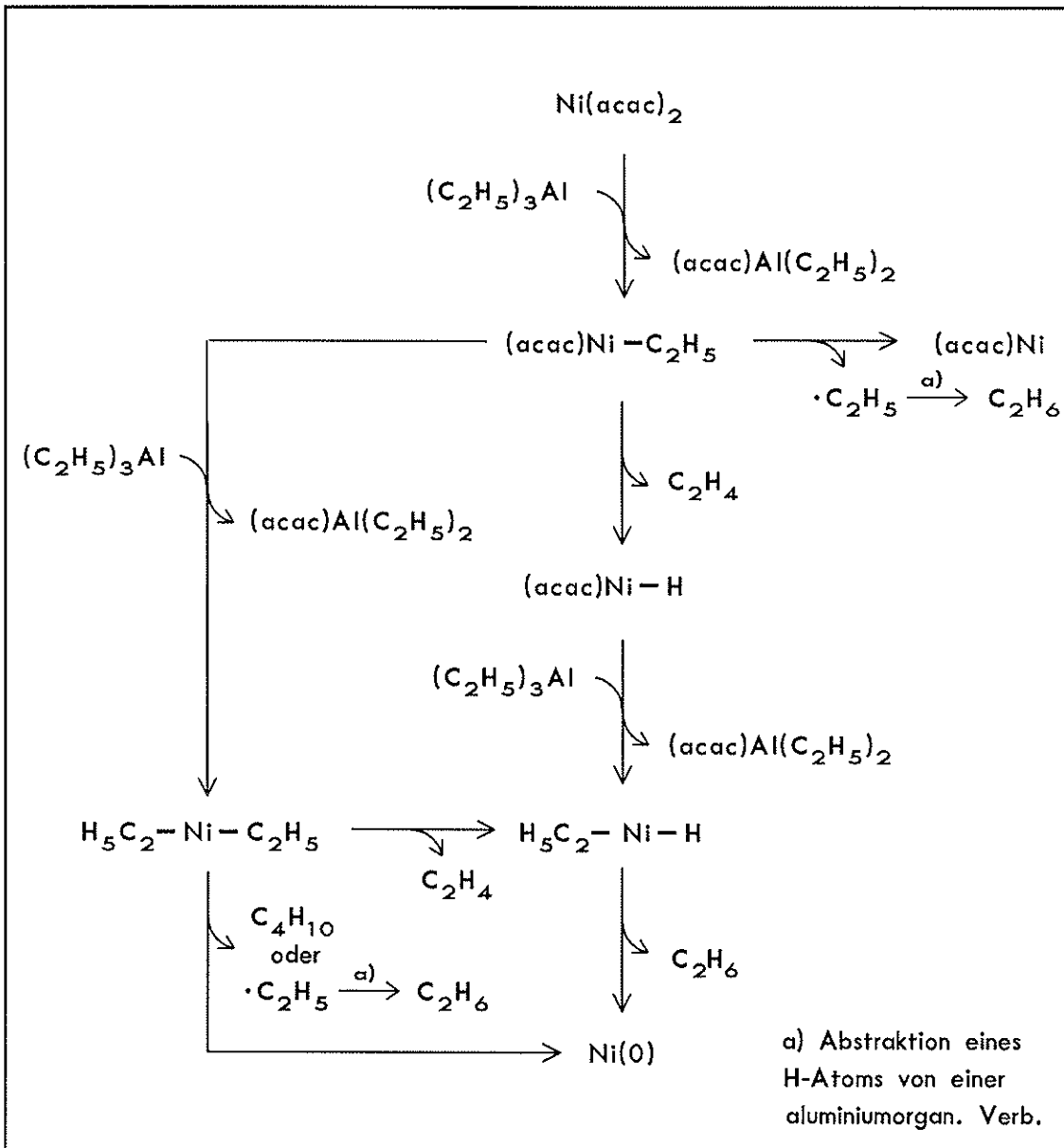


Abb. 3: Reaktion zwischen Nickelacetylacetonat und Triethylaluminium nach *Wilke*

Wird als Reduktionsmittel Trimethylaluminium verwendet, kann keine β -Eliminierung erfolgen. Die Bildung von Ni(0) läuft dann über Homolyse von Dimethylnickel oder über Nickel-Carben-Komplexe⁹⁵⁾.

Ein anderer Reaktionsweg zur Bildung von Metall(0) wurde von *Prince* und *Weiss* ¹⁵³⁾ vorgeschlagen.

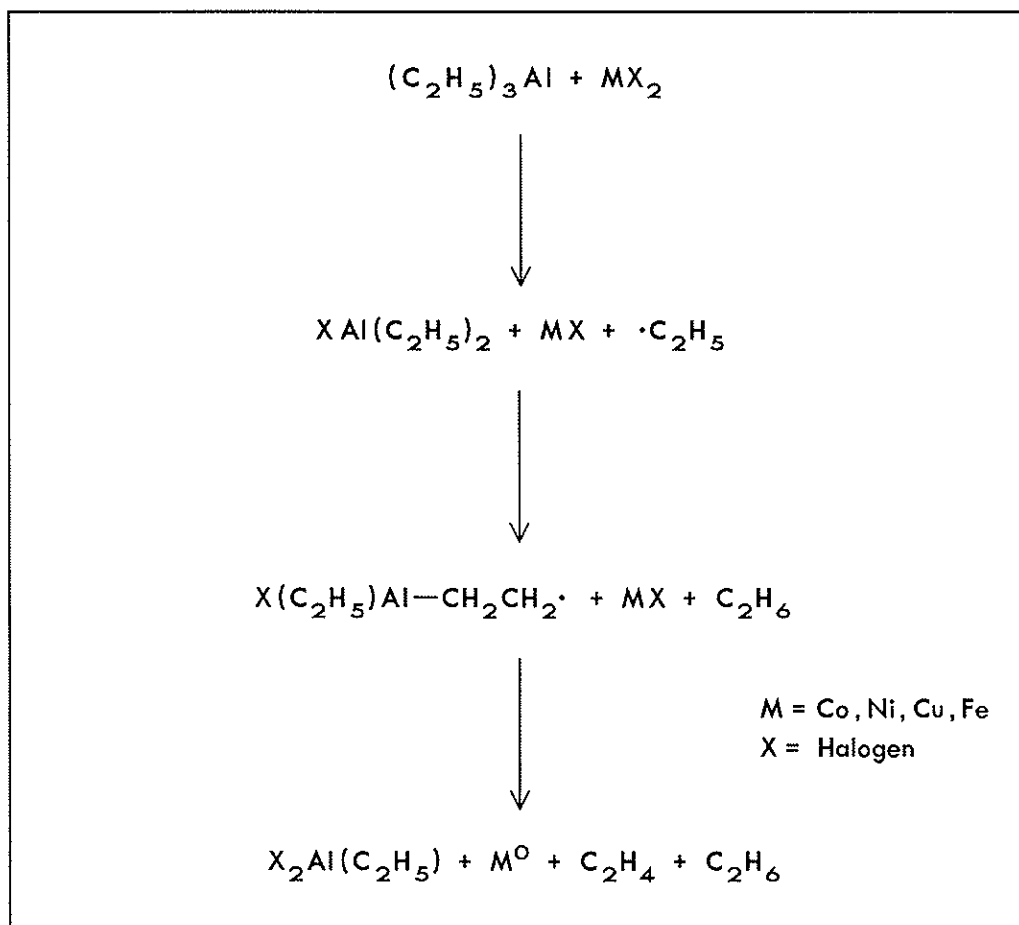
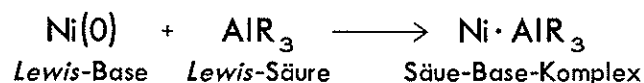


Abb. 4: Reaktion zwischen Übergangsmetallsalzen und Trialkylaluminium nach *Prince* und *Weiss*

3.3.5.4 Stabilisierung durch Aluminiumalkyle

Der aktive Katalysator wird durch einen Alkylaluminiumüberschuß stabilisiert und löslich gehalten ^{*)}. Im Falle von Metall(0) wird dies auf *Lewis*-Säure-Base-Wechselwirkung zurückgeführt ⁹⁶⁾:



Mit Metallkomplexen niedriger Oxidationsstufe kann es zur Bildung komplizierter Strukturen kommen, in welchen Übergangsmetall und Aluminium

^{*)} Ein Zusatz von Komplexbildnern, z.B. Pyridin, stabilisiert ebenfalls den Katalysator in homogener Form.

über μ_2 -verbrückte Liganden verbunden sind. In Abb. 5 ist als Beispiel für einen der zahlreichen Strukturvorschläge ein von *Saraev* ^{146,147)} postulierter quadratisch-planarer Komplex des nullwertigen Cobalts abgebildet, der durch Reduktion von Cobaltacetylacetonat mit Triethylaluminium gebildet werden soll.

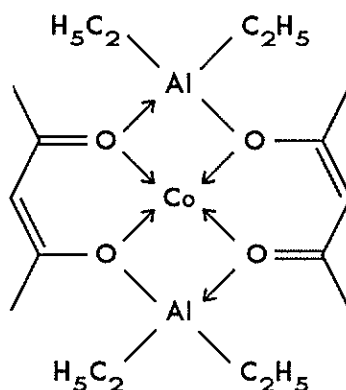


Abb. 5: Cobalt-Komplex nach *Saraev*

Werden die so stabilisierten Komplexe in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht, bilden sich nach *Tyrlík* und *Michalski* ¹³⁹⁾ komplexe Hydride. Dieser Prozeß ist bei größeren Teilchenverbänden mit einer Kondensation zu noch größeren Clustern verbunden.

3.3.5.5 Bindung und Hydrierung der Olefine

Untersuchungen von *Tzinmann* ¹⁵⁴⁾ weisen darauf hin, daß sich unterschiedliche Katalysatoren bilden, je nachdem, ob der Katalysator in Gegenwart oder bei Abwesenheit des zu hydrierenden Olefins hergestellt wird. Der Einbau von Olefin in den Komplex wird für die Induktionsperiode verantwortlich gemacht ¹²⁰⁾.

Kalechits ⁹⁷⁾ folgert aus der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Olefinstruktur und der Metall-Wasserstoff-Bindungsenergie, daß das Olefin vor der Hydrierung über eine π -Bindung als Ligand an das Übergangsmetall gebunden wird. In Clustern treten die Olefine in Wechselwirkung mit mehreren Metallatomen ¹⁵⁵⁾, die Kinetik der Hydrierung cyclischer Diene weist auf Mehrfachkoordinierung der katalytischen Zentren hin ⁸⁾.

3.4 Einsatz von *Ziegler*-Katalysatoren für die Hydrierung nativer Öle und Fette

3.4.1 Allgemeines

Wie bereits in Abschnitt 3.2.9 beschrieben, ist seit 1966 bekannt, daß Acetylacetonate der 1. Übergangsmetallperiode als Katalysatoren für die Hydrierung ungesättigter Fettsäureester wirken. *Tajima* und *Kunioka* ¹⁵⁶⁾ konnten 1968 die Aktivität dieser Katalysatoren durch Zusatz von Triethylaluminium erheblich steigern, wobei die Reihenfolgen für Aktivität und Selektivität der verschiedenen Übergangsmetalle erhalten blieben. Zwei Jahre später setzten *Misono* und *Uchida* ¹⁵⁷⁾ diese *Ziegler*-Katalysatoren für die Hydrierung von Baumwollöl-Fettsäureestern ein. Bereits 1972 wiesen *Hinze* und *Frost* ¹⁵⁸⁾ auf die geringe Tendenz zur *cis/trans*- und Positions-isomerisierung hin. *Abley* und *McQuillin* ¹⁵⁹⁾ zeigten im gleichen Jahr, daß in Linolsäuremethylester die von der Carboxylgruppe entferntere Doppelbindung bevorzugt hydriert wird.

In der Folgezeit wurde der Einsatz von *Ziegler*-Katalysatoren von mehreren Autoren systematisch untersucht. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten der russischen Arbeitsgruppe um *Noskova*, der tschechischen Gruppe um *Svoboda* und *Vankova* und der Mitarbeiter am französischen Institut für Petrolchemie IFP.

3.4.2 Aktivität und Selektivität

Zweifach ungesättigte Fettsäuremethylester lassen sich mit ZSL-Katalysatoren selektiv zu einfach ungesättigten Estern umsetzen, solange ein Umsatz von 90% nicht überschritten wird. Der dreifach ungesättigte Linolensäureester läßt sich nur zu einem Gemisch von einfach und zweifach ungesättigten Estern hydrieren. Sollen geringe Mengen an Linolensäureester aus einem Öl weghydriert werden, so ist dies mit erheblichen Verlusten an Linolsäure verbunden.

Die Angaben zur Katalysatoraktivität in den folgenden Tabellen sind nur schlecht untereinander vergleichbar, da stets unterschiedliche Reaktionsbedingungen und Reinheiten der Substrate vorliegen.

Tab. 6: Hydrierung linolensäurefreier Fettester mit verschiedenen ZSL-Katalysatoren (Katalysator, Reaktionsbedingungen, Katalysatoraktivität α , Umsatz an zweif. ungesätt. Verb. $U_{18:2}$ und Selektivität für Bildung an einf. ungesätt. Verb. $\sigma_{18:1}$)

Autor	Lit.	Substrat	ÜM- Verb.	$\frac{\eta_{\text{Fetts.}}}{\eta_{\text{ÜM}}}$	Red.mittel	$\frac{\eta_{\text{Red.m.}}}{\eta_{\text{ÜM}}}$	T °C	P kPa	α h ⁻¹	$U_{18:2}$ %	$\sigma_{18:1}$ %
Tajima ^{a)}	156	Linols.me.	Ni(acac) ₃	29:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	5:1	150	15000	13.0	89.7	99.6
Abley	159	Linols.me. ^{b)}	Co(acac) ₃	5:1	NaBH ₄	1:1	25	100	11.6	80.3	100.0
Lirvin	160	Linols.me. ^{b)} Sonnenbl. ^{b)}	NiCl ₂ ·6H ₂ O RhCl ₃ (Py) ₃	10:1 20:1	NaBH ₄	3:1	50	100	19.1 390 1.0	100 98 85	85 96.9 82.3 ^{c)}
Noskova	161	Sonnenbl.	Co(st) ₂	54:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	9:1 ^{d)}	40	100	2000 ^{e)}	86.6	94.7
Noskova	162	Sonnenbl.	Ni(st) ₂	100:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	6:1	20	100	1300 ^{e)}	72.7	84
			Ni(st) ₂ ^{f)}				60		1500 ^{e)}	83.7	86
							20			75.6	84
							60			90.9	92
Noskova	163	Sonnenbl.	Fe(st) ₂	54:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	5:1	20	100	90 ^{e)} 230 ^{e)}	53 80	92 82
							80			53	96
										80	92

Substrate: Linolensäuremethylester oder Sonnenblumenöl "alt" (entsäuert und gebleicht); ohne Lösemittel oder in Heptan

Abkürzungen: acac=Acetylacetonat; st=Stearat; Py=Pyridin

Erläuterungen: die Stoffmenge $\eta_{\text{Fetts.}}$ im Substrat:Katalysator-Verhältnis ist die Molzahl der Fettsäuren, nicht der Ester

(dies war nötig, um die Angaben für Methylster und Triglyceride vergleichen zu können)

a) auch Daten für andere Metalle vorhanden

b) in Dimethylformamid als Lösemittel

c) C18:1-Fraktion: 17.2% trans-; 12% Stellungs-Isomere

d) Molverhältnis mit 8 bis 10 angegeben

e) Anfangswerte

f) auf Träger Ni(OH)₂

Tab. 7: Hydrierung linolensäurearmer Fettester mit verschiedenen ZSL-Katalysatoren (Katalysator, Reaktionsbedingungen, Aktivität α , Restgehalt an C18:3 nach Hydrierung, Umsatz an mehrfach ungesättigter Verb. $U_{18:2/3}$ als Maß für den Verlust an Linolsäure und Selektivität zur Bildung an einfach ungesättigter Verbindung aus mehrfach ungesättigter Verbindung $\sigma_{18:1}$)

Autor	Lit.	Substrat	ÜM-Verb.	$\frac{n_{\text{Fetts.}}}{n_{\text{ÜM}}}$	Red.mittel	$\frac{n_{\text{Red.m.}}}{n_{\text{ÜM}}}$	T °C	P kPa	$\frac{\alpha}{h^{-1}}$	Rest- [18:3]	$\frac{U_{18:3/2}}{\%}$	$\frac{\sigma_{18:1}}{\%}$
Tajima a)	156	Soja.me.	Ni(acac) ₃	29:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	5:1	150	15000	8.6	Spur	76.8	100
Svoboda	164	Soja.me. b)	Co(acac) ₃	218:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	25:1	20	13	7.4	0.9	64.8	100
Svoboda	165	Soja.me. b)	Ni(acac) ₂	862:1	NaAlH ₂ X ₂	10:1	20	100	740	0.8	38.0	97.6
Stern	166	Sojaöl	Cu(st) ₂	94:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	1.8:1	175	2000	1300	2.5	55.0	100
Koritala	70	Sojaöl	Pd(acac) ₂	6000:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	35:1	60	1000	6.9	0.7	22.6	98
									1450		55.0	90

Substrate: Sojaöl oder Sojaöl-Fettsäuremethylester, Linolensäuregehalt um 10 %; ohne Lösemittel oder in Heptan

Abkürzungen: acac=Acetylacetonat; st=Stearat; X=OCH₂CH₂OCH₃

Erläuterungen: die Stoffmenge $n_{\text{Fetts.}}$ im Substrat:Katalysator-Verhältnis ist die Molzahl der Fettsäuren, nicht der Ester

a) auch Daten für andere Metalle vorhanden b) Katalysatorbildung "in situ"; kein Lösemittel

Tab. 8: Hydrierung linolensäurereicher Fettester mit verschiedenen ZSL-Katalysatoren (Katalysator, Reaktionsbedingungen, Aktivität α , Umsatz an dreifach ungesätt. Verb. $U_{18:3}$ und Selektivitäten zur Bildung zweifach und einfach ungesätt. Verb. $\sigma_{18:2}$ und $\sigma_{18:1}$)

Autor	Lit.	Substrat	ÜM-Verb.	$\frac{n_{\text{Fetts.}}}{n_{\text{ÜM}}}$	Red.mittel	$\frac{n_{\text{Red.m.}}}{n_{\text{ÜM}}}$	T °C	P kPa	$\frac{\alpha}{h^{-1}}$	$\frac{U_{18:3}}{\%}$	$\frac{\sigma_{18:2}}{\%}$	$\frac{\sigma_{18:1}}{\%}$
Emken	68	Leinöl.me.	Ni(acac) ₃	10:1	-	-	150	690	3.9	100	2.9	51.2
Tajima	156	Linolens.me.	Co(acac) ₃	29:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	5:1	150	15000	2.8	90.8	28.0	43.6
			Ni(acac) ₃						24.3	91.5	19.1	81.9
			Co(acac) ₃						22.9	90.0	23.5	75.8

Substrate: Linolensäuremethylester oder Leinöl-Fettsäuremethylester

Abkürzungen: acac=Acetylacetonat

Die Hydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäureester ist stets von Isomerisierungen begleitet, die bei Abwesenheit von Wasserstoff viel langsamer ablaufen¹⁶⁷⁾. Die cis/trans-Isomerisierung ist schneller als Positionsisomerisierung, und konjugierte Produkte kommen im Produktgemisch nur bei hohen Temperaturen in geringen Mengen vor.

3.4.3 Einfluß von Katalysatorzusammensetzung und -herstellung

Für die Hydrierung olefinischer Doppelbindungen in Estern sind, genau wie bei den Olefinen selbst, die Metalle der 8. Nebengruppe besonders aktiv. Synergistische Effekte sind bekannt für die bimetallischen Systeme Ni(st)_2 - M(st)_n - $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ($\text{M}=\text{Cr, Fe, Co, Cu}$)¹⁶⁹⁾.

Tab. 9: Einfluß des Übergangsmetalls in ZSL-Katalysatoren auf die Hydrieraktivität für olefinische Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäureestern

Autor	Lit.	Red.mittel	Aktivitätsreihenfolge
Tajima	156	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	$\text{Ni(acac)}_3 > \text{Co(acac)}_3 \approx \text{CoCl}_2 \approx \text{FeCl}_3$
Noskova	167	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	$\text{Ni(st)}_2 > \text{Co(st)}_2 > \text{Fe(st)}_3$
Abley	159	NaBH_4	$\text{RhCl}_3(\text{Py})_3 > \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tsintsadze	168	NaBH_4	$\text{RhCl}_3 > \text{NiCl}_2 > \text{CoCl}_2$ ^{a)}

Abkürzungen: acac=Acetylacetonat, st=Stearat, Py=Pyridin
a) für Olefine gilt die Reihenfolge $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh}$

Als Reduktionsmittel wurden neben Triethylaluminium auch aluminiumorganische Verbindungen mit längeren organischen Resten¹⁰⁰⁾, Alkylaluminiumhalogenide¹⁷⁰⁾, Diethylmagnesium¹⁰⁰⁾ und komplexe Hydride wie $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ ^{164,171-173)} und NaBH_4 ^{158,159,168,174)} eingesetzt. Aluminiumalkyle liefern wesentlich aktivere Katalysatoren als Natriumborhydrid. Für Kupferstearat als Übergangsmetallkomponente wurde gezeigt, daß sich lange Alkylreste in aluminiumorganischen Reduktionsmitteln günstig auf Stabilität und Aktivität der Katalysatoren auswirken¹⁰⁰⁾.

Das optimale Aluminium:Übergangsmetall-Verhältnis für die Hydrierung von mehrfach ungesättigten Fettsäureestern ist von zahlreichen

Parametern abhängig, es liegt aber generell bei viel höheren Werten als für die Hydrierung von Olefinen^{170,175)}. Die Reaktionsbedingungen während der Herstellung des Katalysators scheinen auf dessen Selektivität für die Fettesterhydrierung, im Gegensatz zur Olefinhydrierung, nur geringen Einfluß auszuüben¹⁷⁶⁾.

3.4.4 Modifizierung

Ein Zusatz von Wasser, Ethylalkohol (0.5 Mol/Mol Ni), Glycerin oder Tributylphosphat (1 Mol/Mol Ni) erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrierung mit einem *Ziegler*-Katalysator auf Nickel-Basis¹⁰⁷⁾. *Koritala*^{100,177)} konnte die Aktivität löslicher ZSL-Katalysatoren durch Zugabe unlöslicher Bestandteile wie Aluminiumoxid oder Kieselgel steigern. Ein Cobaltstearat-Triethylaluminium-System zeigte durch Heterogenisierung auf Cobalhydroxid Aktivitäts- und Selektivitätseinbuße¹⁶¹⁾, der umgekehrte Effekt war bei Heterogenisierung von Nickelstearat mit Nickelhydroxid zu beobachten¹⁶²⁾. Der Einfluß von Temperatur und Metallbeladung für einen mit γ -Aluminiumoxid heterogenisierten Nickel-*Ziegler*-Katalysator wurde von *Noskova* et. al.¹⁷⁸⁾ untersucht.

3.4.5 Katalysatorgifte

Stern et. al.¹⁶⁶⁾ konnten raffiniertes Sojaöl, welches noch 110 ppm Phosphor enthielt, mit einem Kupfer-ZSL-Katalysator hydrieren. Rapsöl mit 11.4 ppm Schwefel ließ sich mit 70 ppm Nickel-ZSL-Katalysator härten¹⁷⁹⁾. Allgemein gilt, daß *Ziegler*-Katalysatoren neben ihrer Unbeständigkeit gegen Luft, Wasser und Säuren auch sehr empfindlich auf Katalysatorgifte wie Schwefel oder Peroxide reagieren, wobei Nickel gegen letztere etwas resistenter ist als Cobalt¹⁸⁰⁾.

3.4.6 Trennung von Reaktionsprodukten und Katalysator

Murase und *Maruzeni*^{117,181,182)} sind Inhaber von Patenten für die Hydrierung von Ölen mit gleichzeitiger Produktkristallisation aus einer

großen Menge Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Üblicherweise wird jedoch der Katalysator unter Zerstörung durch Fällung mit Wasser¹⁶⁷⁾ oder Extraktion mit Säuren abgetrennt. So konnte z.B. der Nickel-Gehalt in gehärtetem Raps- oder Sojaöl durch Ausschütteln mit Phosphorsäure von 0.1% auf 3 ppm reduziert werden¹⁸³⁾.

3.4.7 Kinetik

Bei Wasserstoffdrucken von wenigen Atmosphären ist, sofern chemische Kontrolle der Hydrierung vorliegt, die Aktivierung von Wasserstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Reaktion ist daher von 1. Ordnung bezogen auf den Wasserstoffpartialdruck und die Katalysatorkonzentration und von 0. Ordnung für das Substrat¹⁶²⁾. An anderer Stelle¹⁶³⁾ wird die Ordnung für die eingesetzte Menge Edukt zu 0.5 angegeben und auf Katalysator-Desaktivierung bei zu großen Eduktmengen hingewiesen.

Wird die Reaktionsgeschwindigkeit zu groß, begrenzt der Übergang von Wasserstoff aus der Gasphase in die flüssige Phase die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme¹⁸⁴⁾, Folge ist eine Verarmung an ungesättigtem Fettester an der Phasengrenze¹⁸⁵⁾. Die Hydriergeschwindigkeit wird dann durch die Größe der Grenzfläche¹⁸⁶⁾ und den flüssigphasenseitigen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{\text{H}_2, \text{fl.}}$ ¹⁸⁷⁾ bestimmt.

3.4.8 Aktive Spezies

Die Suche nach der aktiven Spezies speziell während der Hydrierung von Fettestern wurde von *Noskova et. al.*^{110,188,189)} an dem Katalysatorsystem Eisenstearat-Triethylaluminium durchgeführt. Mittels Mößbauer-Spektroskopie konnte eine Korrelation zwischen Aktivität und der Anwesenheit eines polynuclearen Eisen-Clusters bei Variation von Temperatur und Fe / Al-Verhältnis nachgewiesen werden.