

4 Ergebnisse

4.1 Hydrierung linolsäurereicher Fettsäuremethylester

4.1.1 Vorversuche zur Festlegung allgemeiner Reaktionsparameter

Um die günstigsten Reaktionsbedingungen für spätere Reihenversuche festzulegen, wurden zunächst einige Vorversuche durchgeführt, bei denen insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Katalysatoraktivität in Abhängigkeit von verschiedenen Einflußgrößen ermittelt wurde. Als Ausgangsmaterial stand ein Methylestergemisch aus "Technischer Linolsäure" zur Verfügung (71% Linolsäure, 27% Ölsäure und 2% Stearinsäure in der C18-Fraktion). Die Fettsäurezusammensetzung entspricht etwa der in linolsäurereichem, sog. "alten" Sonnenblumenöl.

Die Katalysatorherstellung erfolgte in einem von der Hydrierung getrennten Verfahrensschritt durch Zutropfen einer Lösung oder Suspension der Übergangsmetallverbindung zu einer Lösung von Triethylaluminium. Wurden die Komponenten in umgekehrter Reihenfolge zusammengegeben, bildeten sich stets größere Mengen Feststoff, und die überstehende Katalysatorlösung hatte eine geringere Aktivität.

Tab. 10: Einfluß der Arbeitsweise bei der Herstellung eines ZSL-Katalysators auf Reaktionsgeschw., Katalysatoraktivität und maximalen C18:1-Anteil

vorgelegte Komponente	zuetropfte Komponente	$\frac{-r_{H_2}^o}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{a^o}{\text{h}^{-1}}$	$\frac{\text{max.}[18:1]}{\%}$
Ni(acac) ₂	(C ₂ H ₅) ₃ Al	2.5	26 600	78.1
(C ₂ H ₅) ₃ Al	Ni(acac) ₂	3.3	34 600	76.4

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; frisch rektifiziert
 17.5 cm³ Decan, V_R = 25 cm³
 8.5 μmol Ni(acac)₂ (n_{UM} : n_{Ester} = 1:2000)
 42.5 μmol Al(C₂H₅)₃ (n_{UM} : n_{Al} = 1:5) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: T = 375 K (100 °C)
 p = 3 MPa (30 bar)

Weitere Versuche zeigten, daß es günstig war, den Katalysator möglichst konzentriert herzustellen. Einerseits erhöhte dies die Reproduzierbarkeit, da sich dann Spuren von Luft oder Feuchtigkeit nicht so sehr auswirkten, andererseits hatte die Alterungszeit, d. h. der Zeitraum zwischen Katalysatorherstellung und -verwendung, bei den konzentrierteren Lösungen einen geringeren Einfluß auf die Versuchsergebnisse.

Da zur Katalysatorherstellung ohnehin gewisse Lösemittelmengen benötigt werden, wurden die Hydrierversuche zunächst in Decan und Toluol durchgeführt.

Tab. 11: Einfluß des Lösemittels auf Reaktionsgeschw., Aktivität und Produktzusammensetzung bei maximalem C18:1-Gehalt

Lösemittel →	Decan	Toluol
$-r_{H_2}^o / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	9.7	0.49
a^o / h^{-1}	25 600	1300
$U_{18:2}$ a)	93.9 %	93.2 %
[18:0]	11.0 %	20.4 %
[18:1]	84.7 %	74.8 %
[18:2]	4.3 %	4.8 %
cis-Anteil	75.3 %	69.0 %

a) C18:2-Umsatz bei maximalem C18:1-Anteil

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; einfach destilliert
 17.5 cm³ Lösemittel (Decan oder Toluol), $V_R = 25 \text{ cm}^3$
 0.034 mmol Ni(acac)₂ ($n_{UM} : n_{Ester} = 1:500$)
 0.17 mmol Al(C₂H₅)₃ ($n_{UM} : n_{Al} = 1:5$) } in 2 cm³ Lösemittel

Reaktionsbedingungen: $T = 375 \text{ K}$ (100°C)
 $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar)

In Toluol erreichte der Katalysator nur 1/20 der in Decan möglichen Aktivität, was gleichzeitig mit einer Selektivitätseinbuße verbunden war. Im Gegensatz zur Hydrierung von z.B. polykondensierten Aromaten, bei der ein inhibierendes Lösemittel die Selektivität zur Bildung niedrighydrierter Zwischenprodukte erhöht ¹⁰⁾, ist hier die Verwendung des nichtinhibierenden Lösemittels Decan günstiger.

Zur Ermittlung der für die Hydrierversuche günstigsten Katalysatorkonzentration wurden einige Versuche mit dem besonders hydrieraktiven $\text{Ni}(\text{acac})_2 / \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -System bei 100°C und 3 MPa (30 bar) H_2 -Druck durchgeführt. Aus Abb. 6 erkennt man, daß für die Hydrierung ein Mindest-Katalysator:Substrat-Molverhältnis von 1:1000 (0.1 mol-%) benötigt wird. Unterhalb dieser Konzentration wird der Katalysator durch Begleitstoffe im Edukt vollständig inaktiviert.

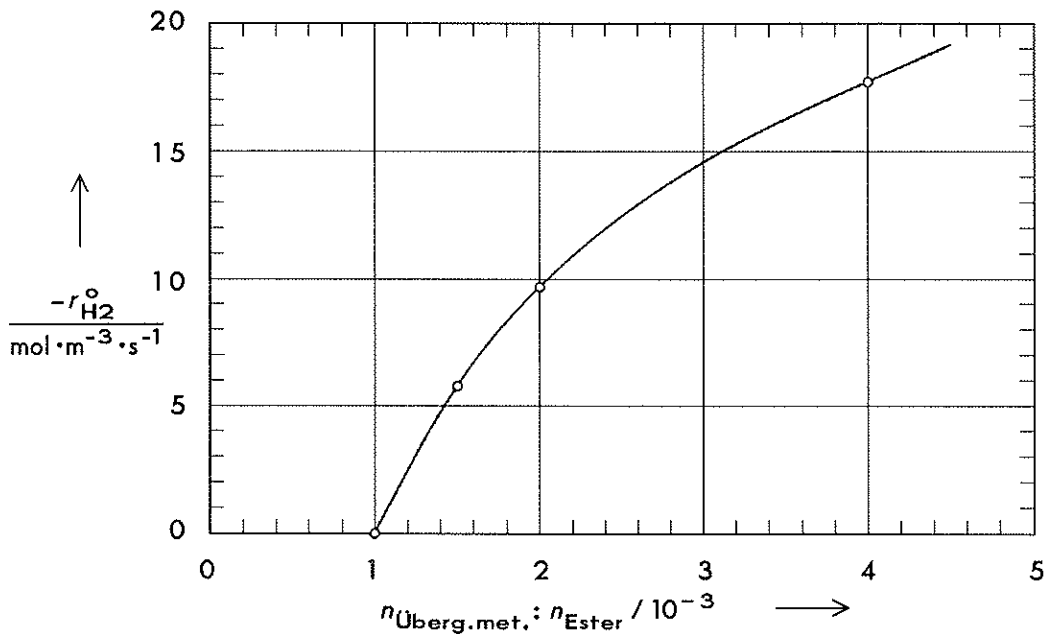


Abb. 6: Abhängigkeit der Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeit $-r_{\text{H}_2}^0$ vom molaren Katalysator: Substrat - Verhältnis $n_{\text{ÜM}}:n_{\text{Ester}}$

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; einfach destilliert

17.5 cm³ Decan, $V_{\text{R}} = 25 \text{ cm}^3$

2 cm³ Katalysatorlösung: $\text{Ni}(\text{acac})_2 / \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Decan

$n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 1000 \dots 1 : 200$, $n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 5$

Reaktionsbedingungen: $T = 375 \text{ K}$ (100°C)

$p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar)

Die Mindestkatalysatorkonzentration hängt sehr stark von der Vorbehandlung, aber auch von der "Alterungszeit" der oxidations- und polymerisationsempfindlichen Linolsäure ab. So konnte ein sorgfältig gereinigter Linolsäuremethylester noch mit einem Katalysator:Substrat-Verhältnis von 1:4000 hydriert werden, nach einem Jahr Standzeit des Linolsäureesters

wurde trotz Aufbewahrung unter Argon die achtfache Katalysatormenge benötigt. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, mußte daher mit wesentlich größeren Katalysatorkonzentrationen gearbeitet werden.

Bei konstantem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:500 wurden für einen $\text{Co}(\text{acac})_3 / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ - Katalysator Versuchsreihen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen Al:Co bei zwei Temperaturen durchgeführt. Abb. 7 zeigt den Verlauf der Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeiten $-r_{\text{H}_2}^{\circ}$.

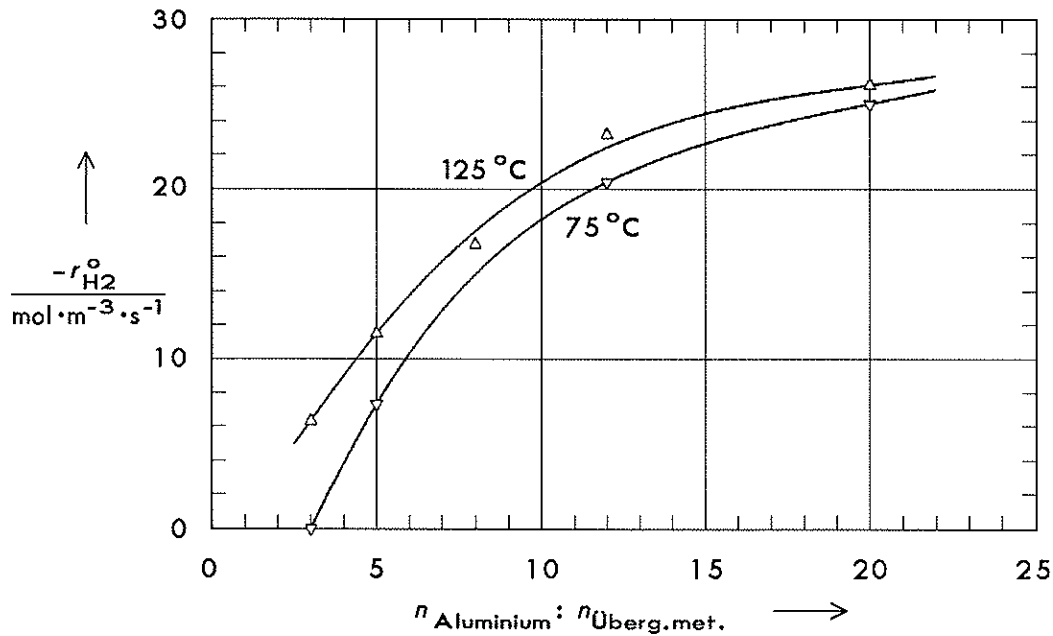


Abb. 7: Abhängigkeit der Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeit $-r_{\text{H}_2}^{\circ}$ vom molaren Aluminium : Übergangsmetall-Verhältnis $n_{\text{Al}}:n_{\text{UM}}$

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; einfach destilliert

17.5 cm Decan, $V_{\text{R}} = 25 \text{ cm}^3$

2 cm³ Katalysatorlösung: $\text{Co}(\text{acac})_3 / \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Decan

$n_{\text{UM}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 500$, $n_{\text{UM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 3 \dots 1 : 20$

Reaktionsbedingungen: $T = 350 \text{ K} / 400 \text{ K} (75 \text{ °C} / 125 \text{ °C})$

$p = 6 \text{ MPa} (60 \text{ bar})$

Für die Hydrierungen wird ein temperaturabhängiges Mindestmischungsverhältnis benötigt, unterhalb dessen der Katalysator durch Fettbegleitstoffe vollständig inaktiviert wird. Mit zunehmendem Al:Co-Verhältnis wird die Reaktion schneller. Ein von Hydrierungen anderer Substrate bekannter Vergiftungseffekt^{111,113)} tritt auch bei Al:Co-Verhältnissen von ca. 20 noch nicht auf.

Um den Einfluß der Temperatur zu ermitteln, wurden für einen $\text{Co}(\text{acac})_3 / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ -Katalysator mehrere Messungen durchgeführt (Abb. 8).

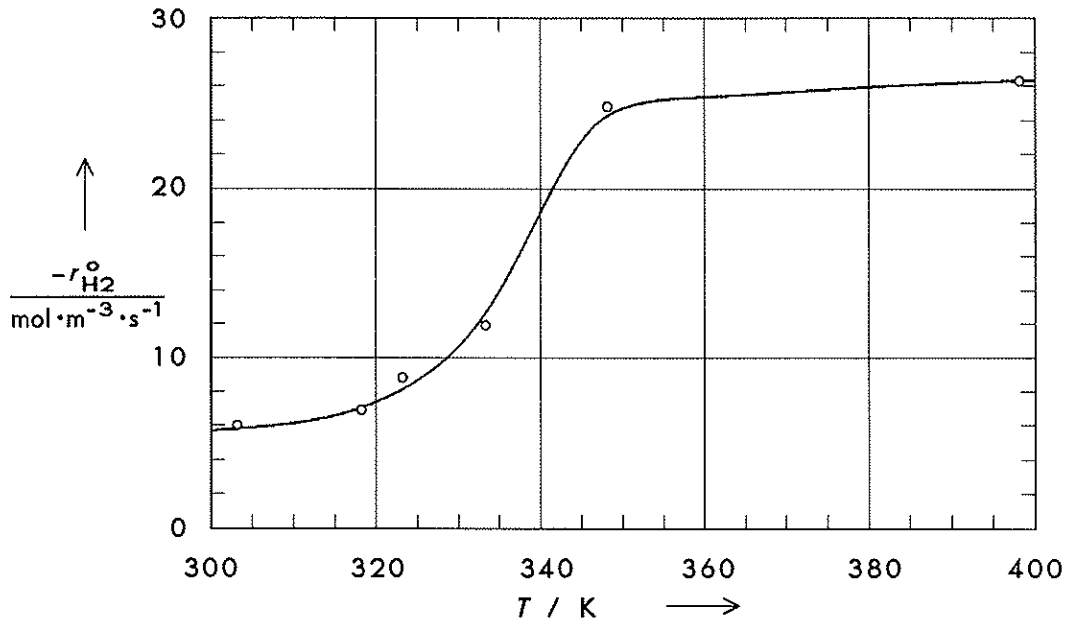


Abb. 8: Abhängigkeit der Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeit $-r_{\text{H}_2}^0$ von der Temperatur T

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; einfach destilliert
 17.5 cm³ Decan, $V_R = 25 \text{ cm}^3$
 0.034 mmol $\text{Co}(\text{acac})_3$ ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Ester}} = 1:500$)
 0.17 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Al}} = 1:20$) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \dots 400 \text{ K}$
 $p = 6 \text{ MPa (60 bar)}$

Im Bereich von 50 bis 75 °C lag die scheinbare Aktivierungsenergie bei 93.2 kJ·mol⁻¹, bei höheren Temperaturen trat Limitierung der Katalyse durch den Wasserstofftransport an der Phasengrenzfläche ein.

Die Reaktionen sollten unter kinetischer Kontrolle, d.h. unter Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die chemische Reaktion am Katalysator, ablaufen. Aus diesem Grund wurden Reaktionsbedingungen gewählt, bei denen die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion klein ist, also niedrige Temperatur und niedriger Druck.

4.1.2 Reinheitsanforderungen an die Substrate

Wie bereits erwähnt, enthielt das Methylestergemisch von "Technischer Linolsäure" noch Begleitsubstanzen, die als Katalysatorgift wirkten. Versuche zur Reinigung durch Erhitzen mit Natriumborhydrid^{190,191)} oder Triethylaluminium auf 50 °C und anschließende Filtration über basisches Aluminiumoxid brachten hier nur wenig Besserung. Dies zeigt, daß es sich hierbei nicht nur um freie Säuren oder Peroxide handelt, sondern eher um Spuren von Schwefel-, Phosphor- oder Halogenverbindungen nativen Ursprungs.

Durch Rühren des vordestillierten Ausgangsproduktes mit großen Mengen eines Nickelacetylacetonat-Triethylaluminium-Katalysators konnten die störenden Begleitstoffe fast vollständig beseitigt werden. Allerdings entstanden bei diesem Verfahren, abhängig von Temperatur und Einwirkungsdauer des Reinigungs-Katalysators sowie von den Bedingungen der nachfolgenden Katalysatorabtrennung durch Destillation über einen Dünnschichtverdampfer, unterschiedliche Anteile konjugierter und trans-isomerisierter Fettsäuremethylester, sowie geringe Mengen aus Triethylaluminium gebildeter Ethylester.

Durch sorgfältige Vakuum-Rektifikation des vordestillierten Rohestergemisches über eine Kolonne mit 50 theoretischen Böden konnte schließlich ein Edukt mit gleicher Reinheit wie nach der Katalysatorbehandlung gewonnen werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß keine Isomerisation auftritt und darüberhinaus die Inertbestandteile Palmitinsäure- (C16:0) und Stearinsäuremethylester (C18:0) abgetrennt werden können. Alle weiteren Versuche wurden mit dem rektifizierten Ester durchgeführt.

4.1.3 Einfluß des Übergangsmetalls

Bei der Hydrierung von Linolsäuremethylester treten einfach ungesättigte Methylester als Zwischenprodukte auf. In einer Reihe von Versuchen wurde untersucht, welcher maximale Anteil an diesen Zwischenprodukten, ausgehend von einem technischen Linolsäuremethylester mit 31 % Ölsäuremethylestergehalt, während des Reaktionsverlaufs mit verschiedenen Übergangsmetallkomponenten erhalten werden kann. Interessant erschien

der Einsatz von Edelmetallkatalysatoren, da hierzu nur vereinzelt Literaturangaben vorliegen.

In Tab. 12 sind die Katalysatoren nach fallender Wirksamkeit geordnet. Lag die Aktivität auch bei 175 °C und 3 MPa (30 bar) Wasserstoffdruck unter 50 h⁻¹, wurde der Hydrierverlauf nicht bis zum Erreichen des C18:1-Maximums aufgezeichnet; aus dem Beginn der Reaktionsverläufe geht hervor, daß für keinen dieser Katalysatoren 70% Zwischenprodukt überschritten wird.

Tab. 12: Einfluß des Übergangsmetalls in einem ZSL-Katalysator auf Aktivität und Selektivität

Überg.metall u. Oxidationszahl	$\frac{p}{\text{kPa}}$	$\frac{T}{\text{°C}}$	$\frac{\alpha^\circ}{\text{h}^{-1}}$	max. [18:1]	max. [cis-18:1]
Pd (II)	300	25	1620 ^{a)}	93	74
Co (II)	300	25	1550	85	55
Ni (II)	300	25	1220	87	67
Rh (III)	300	25	830	60	39
Ru (III)	300	25	315	47	33
Pt (II) ^{b)}	300	25	60	65	42
Ir (III)	300	25	40	51	36
Fe (III)	3000	175	93	44	25 ^{c)}
Ce (III)	3000	175	24		
Zr (IV)	3000	175	17		
Cr (III)	3000	175	17		
Cu (II) ^{d)}	3000	175	10		
V (IV) ^{e)}	3000	175	8		
Mn (II)	3000	175	< 3		
Ti (III)	3000	175	< 3		
Zn (II)	3000	175	< 3		

a) zweite Reaktionsstufe: $\alpha = 650 \text{ h}^{-1}$

b) doppelte Katalysatormenge, α wurde kurz vor Ende der Reaktion bestimmt

c) kein Maximum für C18:1(cis), der Wert gilt für Zeitpunkt des C18:1-Maximums

d) Katalysator ist schwarze, unlösliche Suspension

e) VO(acac)₂

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; rektifiziert

(0.5 % C18:0, 31.0 % C18:1, 68.6 % C18:2)

17.5 cm³ Decan, V_R = 25 cm³

0.085 mmol ÜM-Acetylacetonat (Stearat

für Ni u. Co) ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200$) } in 2 cm³ Decan
 0.85 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) }

Hohe Hydrieraktivität findet sich nur in der 8. Nebengruppe. Besonders aktive Katalysatoren sind solche auf Nickel-, Cobalt- oder Palladium-Basis*) Bemerkenswert ist, daß die aktivsten Systeme auch die höchste Selektivität aufweisen. Enthält der Katalysator kein Metall der 8. Nebengruppe, so hydriert er entweder nicht oder äußerst langsam bei drastischen Reaktionsbedingungen mit geringer Selektivität unter gleichzeitiger Isomerisierung oder Dimerisierung der Fettsäureester.

Es wurden auch einige Metallkombinationen eingesetzt. Allerdings war bei diesen Versuchen weder eine erhöhte Aktivität noch eine größere Selektivität zu beobachten (siehe Tab. 13).

Tab. 13: Verwendung von Übergangsmetallkombinationen in ZSL-Katalysatoren

ÜM-Komponente 1	ÜM-Komponente 2	$n_{\text{ÜM1}} : n_{\text{ÜM2}}$	$\frac{\alpha^\circ}{\text{h}^{-1}}$	max. [18:1]	max. [cis-18:1]
Ni(st) ₂	Pd(acac) ₂	9:1	970	81	65
Ni(st) ₂	Co(st) ₂	1:1	880	82	64
Ni(st) ₂	Fe(st) ₃	1:1	570	80	65

Im Gegensatz zu der sonst üblichen Verfahrensweise wurden bei diesen Versuchen die Übergangsmetallkomponenten in Decan vorgelegt und eine Lösung von Triethylaluminium in Decan zugetropft.

Ansatz : 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; rektifiziert
 17.5 cm³ Decan, $V_R = 25 \text{ cm}^3$
 0.085 mmol ÜM-Verbindungen (Gesamtmenge)
 0.85 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$)
 $(n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200)$ } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K (25 }^\circ\text{C)}$
 $p = 300 \text{ kPa (3 bar)}$

4.1.4 Ausgewählte Beispiele

In Abb. 9 ist für den Nickelstearat-Triethylaluminium-Katalysator der Hydriergrad, d. h. das zeitabhängige Verhältnis von tatsächlich aufgenommenem

*) Im Gegensatz zu Literaturangaben (siehe Tab. 9) ist der Co-Katalysator etwas reaktiver als der Ni-Katalysator, letzterer ist aber unempfindlicher gegen Katalysatorgifte.

mener Wasserstoffmenge zur maximal möglichen Wasserstoffaufnahme bei vollständiger Hydrierung, gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Weiterhin sind die molaren Anteile von C18:0, C18:1 und C18:2, bezogen auf die Gesamtmenge an C18-Fettsäuren, sowie der cis-Anteil in der C18:1-Fraktion eingezeichnet.

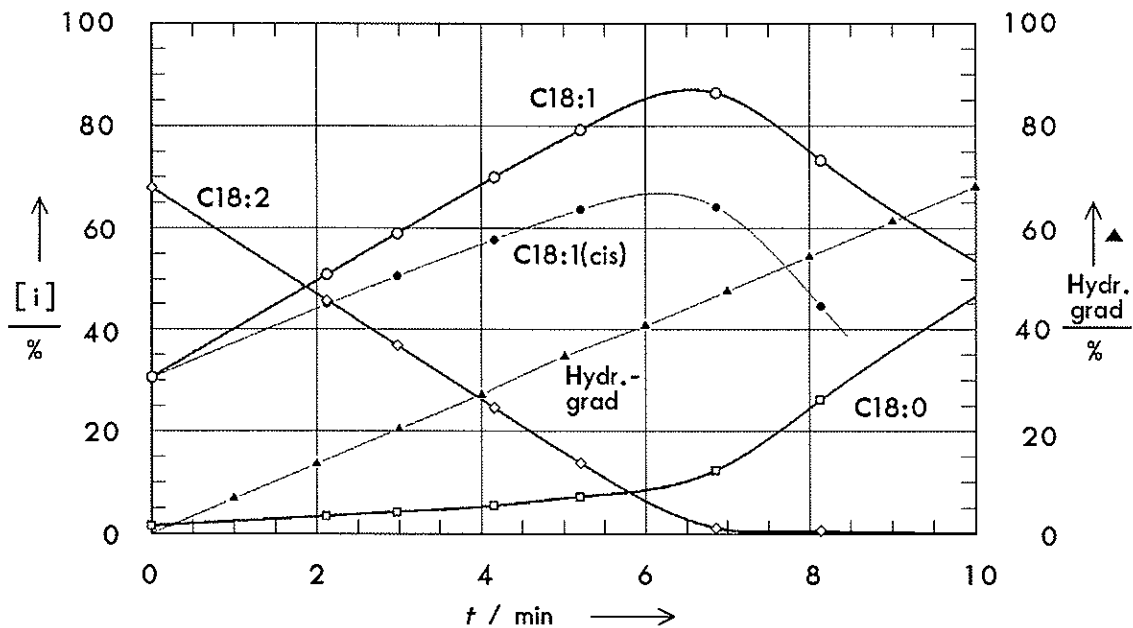


Abb. 9: Hydrierung von technischem Linolsäuremethylester mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; rektifiziert
 17.5 cm³ Decan, V_R = 25 cm³
 0.085 mmol Ni(st)₂ (n_{UM} : n_{Ester} = 1 : 200)
 0.85 mmol (H₅C₂)₃Al (n_{UM} : n_{Al} = 1 : 10) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: T = 300 K (25 °C)
 p = 300 kPa (3 bar)

Die Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch die Steigung der Hydriergradkurve gegeben ist, bleibt bis zu einem Hydriergrad von 95% konstant. Die Reaktion ist also von nullter Ordnung bezogen auf die Summe der Edukte C18:1 und C18:2. Dennoch werden diese beiden Komponenten im Gemisch unterschiedlich schnell hydriert. Zu Beginn der Reaktion wird fast nur C18:2 zu C18:1 ohne Bildung von C18:0 umgesetzt, und erst, wenn der C18:2-Gehalt unter 10% abgesunken ist, setzt die Hydrierung von C18:1 zu C18:0 ein.

Bei Hydrierung mit Cobaltstearat-Triethylaluminium ergibt sich ein ähnliches Bild. Der Co-Katalysator ist geringfügig aktiver als das Ni-System und liefert einen höheren trans-Anteil im Hydrierprodukt.

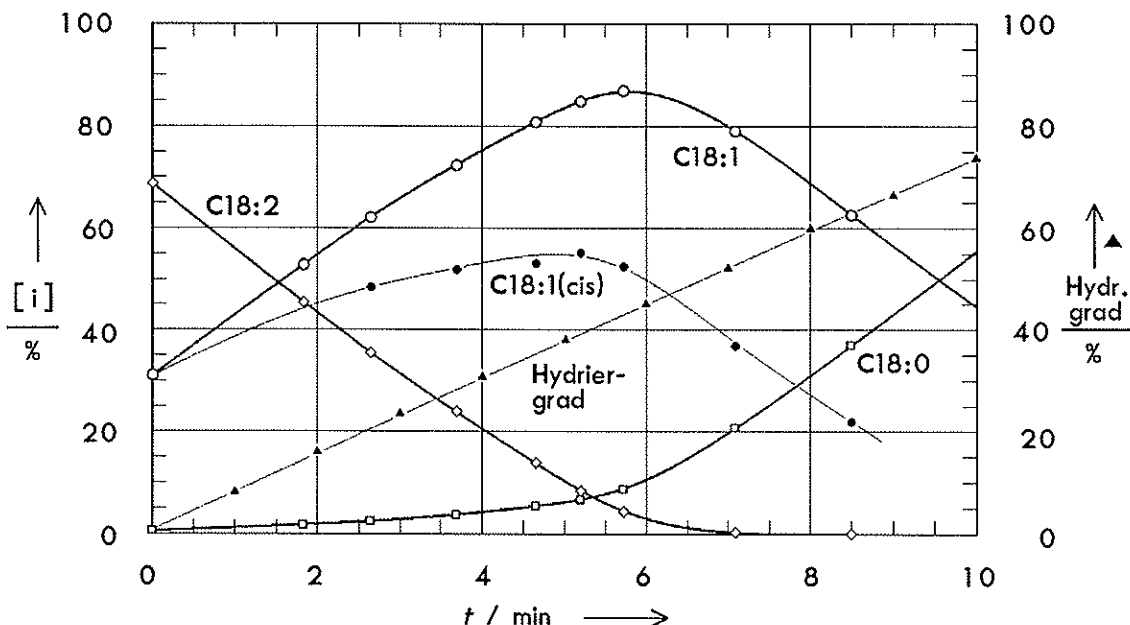


Abb. 10: Hydrierung von technischem Linolsäuremethylester mit einem homogenen Cobalt-ZSL-Katalysator

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; rektifiziert
 17.5 cm³ Decan, V_R = 25 cm³
 0.085 mmol Co(st)₂ (n_{UM}: n_{Ester} = 1: 200)
 0.85 mmol (H₅C₂)₃Al (n_{UM}: n_{Al} = 1: 10) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: T = 300 K (25 °C)
 p = 300 kPa (3 bar)

Als Beispiel für einen sehr unselektiven Katalysator sei das Ruthenium-Triethylaluminium-System angeführt. Hydrierung von einfach und doppelt ungesättigtem Ester findet gleichzeitig statt und das C18:1-Maximum ist daher nur schwach ausgeprägt (Abb. 11).

Für die meisten Versuche bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit bis kurz vor Ende der Hydrierung konstant, oder sie nimmt durch Desaktivierung des Katalysators kontinuierlich ab. Allerdings wurden zwei Ausnahmen festgestellt. Bei dem Palladiumacetylacetonat-Triethylaluminium-System ist die Hydriergeschwindigkeit von C18:2 höher als die von C18:1, was sich in einem Knick in der Hydriergradkurve äußert. Die Folge ist eine größere Selektivität zu C18:1 (siehe Abb. 12).

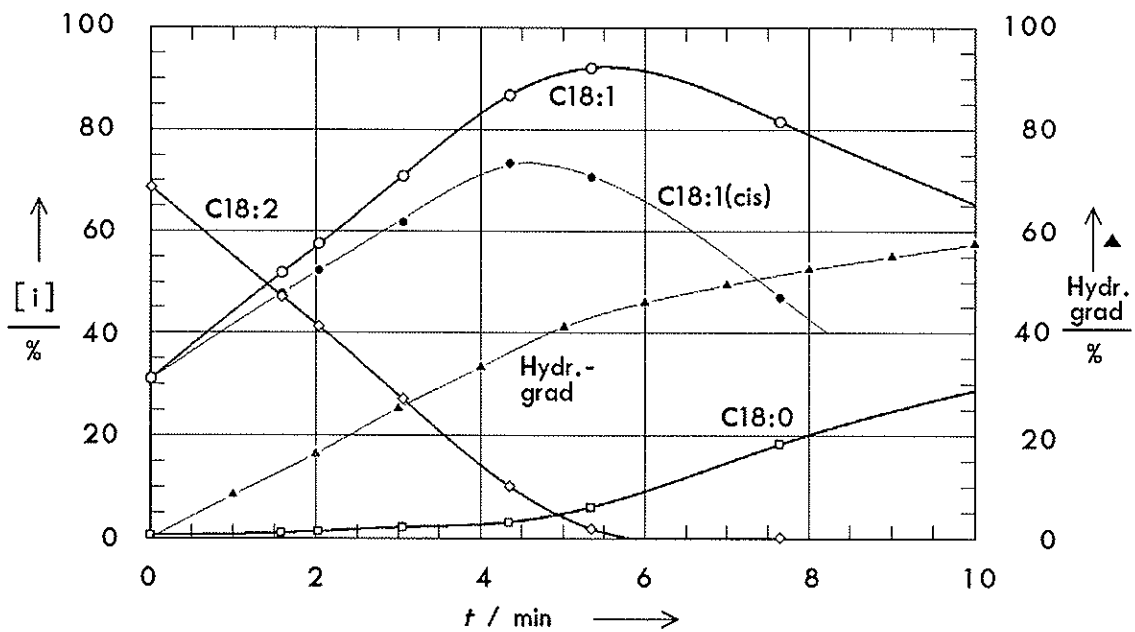
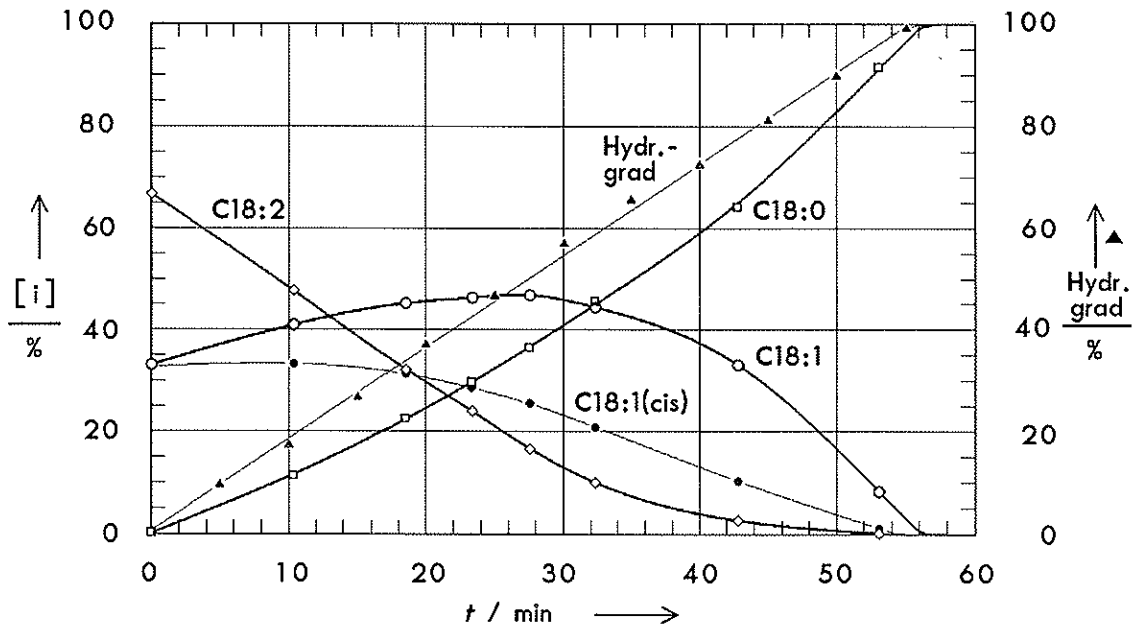


Abb. 11 (oben): Hydrierung von techn. Linolsäuremethylester mit einem Ruthenium-ZSL-Kat.

Abb. 12 (unten): Hydrierung von techn. Linolsäuremethylester mit einem Palladium-ZSL-Kat.

Ansatz : 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.; rektifiziert
 17.5 cm³ Decan, $V_R = 25 \text{ cm}^3$
 0.085 mmol Ru(acac)₃ (Abb. 11) bzw.
 Pd(acac)₂ (Abb. 12) ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200$)
 0.85 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25 °C)
 $p = 300 \text{ kPa}$ (3 bar)

Die zweite Ausnahme ist der Platinacetylacetonat-Triethylaluminium-Katalysator, der seine höchste Aktivität gegen Ende der Hydrierung erreichte. Offensichtlich wird bei diesem System die aktive Spezies in einer langsamen Reaktion erst nach einigen Stunden gebildet.

4.1.5 Hydrierung von reinem Linolsäuremethylester

Die Hydrierung eines als einzigen Nebenbestandteil 6 % Ölsäuremethylester enthaltenden Linolsäuremethylesters unterscheidet sich kaum von derjenigen des technischen Esters. Der maximal erreichbare cis-Anteil im einfach ungesättigten Zwischenprodukt ist natürlich geringer, da im Edukt weniger Ölsäuremethylester vorliegt. Die geringeren Katalysatoraktivitäten sind vermutlich auf den Einsatz einer weniger wirksamen Rektifikationskolonne zur Eduktreinigung zurückzuführen. Der Nickel-Katalysator ist gegen die Verunreinigungen resistenter als der Cobalt- und der Palladium-Katalysator.

Tab. 14: Hydrierung von 94 %igem Linolsäuremethylester mit verschiedenen Ziegler-Katalysatoren

Überg.metallkomponente	$\frac{\alpha^\circ}{h^{-1}}$	max. [18:1]	max. [cis-18:1]
Ni(st) ₂	990	86	58
Co(st) ₂	490	82	42
Pd(acac) ₂	640 a)	91	68

a) zweite Reaktionsstufe: $\alpha = 110 h^{-1}$

Ansatz : 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester ,rektifiziert

(0.1 % C18:0, 6.0 % C18:1, 93.6 % C18:2, 0.3 % C18:3)

17.5 cm³ Decan, V_R = 25 cm³

0.085 mmol ÜM-Komp. (n_{ÜM} : n_{Ester} = 1 : 200)
 0.85 mmol (H₅C₂)₃Al (n_{ÜM} : n_{Al} = 1 : 10) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: T = 300 K (25 °C)

p = 300 kPa (3 bar)

4.1.6 Hydrierung von konjugiertem Linolsäuremethylester

Neben Linolsäuremethylester wurde auch ein Methylestergemisch konjugiert-ungesättigter Octadecadiensäure eingesetzt. Mit dem konjugierten Substrat konnten geringfügig höhere Selektivitäten erzielt werden.

Tab. 15: Hydrierung von alkalikonjugiertem Linolsäuremethylester

Überg.metallkomponente	$\frac{a^0}{h^{-1}}$	$\frac{a^1}{h^{-1}}$	max. [18:1]
Ni(st) ₂	1300	900	91
Co(st) ₂	900	500	88

Erläuterungen: a^0 ist die Aktivität zu Beginn der Hydrierung

a^1 ist die Aktivität nach vollständigem Verbrauch konjug. Esters

Ansatz: 5 g = 17 mmol alkalikonjugierter Linolsäuremethylester (Isomerengemisch)
 (1.8 % C18:0, 33.5 % C18:1, 5.6 % C18:2(9,12), 59.1 % C18:2(konjug.))
 17.5 cm³ Decan, $V_R = 25 \text{ cm}^3$
 0.085 mmol ÜM-Komp. ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200$) } in 2 cm³ Decan
 0.85 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) }

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25 °C)

$p = 300 \text{ kPa}$ (3 bar)

4.2 Hydrierung linolsäurearmer Fettsäuremethylester

4.2.1 Allgemeines

Technische Ölsäureester oder überwiegend aus Ölsäureestern bestehende natürliche Öle enthalten stets kleinere Mengen höher ungesättigter Verbindungen, meistens Linolsäureester, was eine industrielle Anwendung dieser Produkte erschwert. Durch Selektivhydrierung sollte dieser mehrfach ungesättigte Anteil verringert werden, ohne übermäßig viel Stearinsäure oder isomere Octadecensäuren zu bilden.

Die Fa. Henkel stellte für diese Versuche "Technischen Ölsäuremethylester" und Sonnenblumenöl "neu" - Fettsäuremethylester zur Verfügung. Die Zusammensetzung der C18-Fraktion ist Tab. 16 zu entnehmen.

4.2.2 Hydrierverlauf

Die Edukte wurden ohne Lösemittel und ohne Vorreinigung in die Reaktion eingesetzt. Um die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten auszugleichen, wurde mit höheren Katalysatorkonzentrationen und erhöhtem Druck gearbeitet. Die Aktivität für den Co- oder Ni-ZSL-Katalysator lag zwischen 400 und 800 h⁻¹. Die Selektivität dieser beiden Systeme ist fast gleich, der Cobalt-Katalysator liefert allerdings höhere Anteile trans-isomerisierter Verbindungen.

Tab. 16: Hydrierung von Sonnenblumenöl-Estern mit Ni- und Co-ZSL-Katalysatoren

[%] in C18-Fraktion	Start	Hydrierung →			
[C18:2] / %	8.5	4	2	1	0.5
[C18:1] / %	87.5	86-88	85-87	83-85	82-83
[C18:0] / %	4.0	8-10	11-13	14-15	16-18
% trans (Ni-Kat.)	0.0	3	4	5	6
% trans (Co-Kat.)	0.0	6	9	12	14

Ansatz: 10 g = 34 mmol Sonnenblumenöl "neu"-Fettsäuremethylester (Henkel)
 $\text{Ni(st)}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ oder $\text{Co(st)}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ - Katalysator in Decan
 $n_{\text{Ni,Co}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 100 \dots 1 : 200$; $n_{\text{Ni,Co}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25 °C)
 $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar)

Tab. 17: Hydrierung von techn. Ölsäuremethylester mit Ni- und Co-ZSL-Katalysatoren

[%] in C18-Fraktion	Start	Hydrierung →			
[C18:2] / %	10.0	4	2	1	0.5
[C18:1] / %	87.4	87-89	86-89	85-88	83-87
[C18:0] / %	1.6	7- 8	9-12	11-14	12-16
% trans (Ni-Kat.)	3.6	9	12	14	16
% trans (Co-Kat.)	3.6	16	20	24	26

Ansatz: 10 g = 34 mmol technischer Ölsäuremethylester (Henkel)
 $\text{Ni(st)}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ oder $\text{Co(st)}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ - Katalysator in Decan
 $n_{\text{Ni,Co}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 100 \dots 1 : 200$; $n_{\text{Ni,Co}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25 °C)
 $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar)

Abb. 13 zeigt die Isomerenverteilung in der C18:1-Fraktion eines teilhydrierten Sonnenöl-Fettsäuremethylesters. Die ursprüngliche Verteilung war 98.5% Ölsäure (9 c) und 1.5% Vaccensäure (11 c).

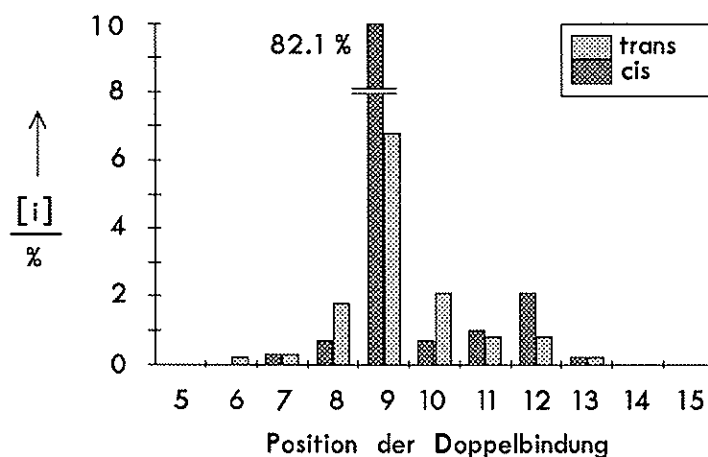


Abb. 13: Isomerenverteilung in der C18:1-Fraktion eines mit $\text{Co(st)}_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ zu 18.8 % hydrierten Sonnenöl-Fettsäuremethylesters (0.9 % C18:2; 83.2 % C18:1; 15.9 % C18:0)

Der größte Teil der Doppelbindungen befindet sich noch in 9-Position, ein kleiner Teil ist um ein C-Atom verschoben. Die Doppelbindungen in 12-Position stammen von hydriertem Linolsäureester.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei der hydrierenden Entfernung von Linolsäureestern aus technischen Ölsäureestern mittels Nickel- oder Cobalt-Ziegler-Katalysatoren der Anteil an einfach ungesättigten Fettsäuren weitgehend erhalten werden kann. Allerdings tritt während der Hydrierung Stellungs- und besonders cis/trans-Isomerisierung auf.

4.3 Hydrierung von Modellverbindungen

4.3.1 Allgemeines

Nachdem verschiedene *Ziegler*-Katalysatoren erfolgreich zur selektiven Hydrierung zweifach ungesättigter Fettsäuremethylester in technischen Gemischen eingesetzt wurden, sollte die Selektivhydrierung aus verschiedenen Gründen auch an Modelldienen durchgeführt werden.

- 1.) Bei der Hydrierung von Linolsäure- oder ähnlichen Estern ist eine Vielzahl von Isomeren im Produktgemisch möglich. Daher erfordert die Analyse dieser Gemische aufwendige Verfahren und liefert schlecht überschaubare, sehr umfangreiche Datensammlungen. Bei Beschränkung auf kleinere Moleküle vereinfacht sich die Analytik und Auswertung erheblich (vgl. Tab. 18).

Tab. 18: Theoretische Anzahl möglicher Doppelbindungs-Isomeren verschiedener Verbindungen

Verbindung	Stellungs- isomere	cis/trans- isomere	Verbindung	Stellungs- isomere	cis/trans- isomere
n-Octadecadiensäure	105	392	n-Octadiensäure	10	32
n-Octadecensäure	16	31	n-Octensäure	6	11
n-Octansäure	1	1	n-Octansäure	1	1
SUMME	122	424	SUMME	17	44
(cis,cis)-Cyclooctadien	3	3	n-Heptadien	6	15
(cis)-Cycloocten	1	1	n-Hepten	3	5
Cyclooctan	1	1	n-Heptan	1	1
SUMME	5	5	SUMME	10	21

- 2.) Durch Untersuchung des Reaktionsverlaufes mit Dienen unterschiedlicher Struktur, insbesondere mit Isomeren oder Homologenreihen, werden Informationen über die Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator erhalten.

4.3.2 n-Alkadiene mit terminalen Doppelbindungen

4.3.2.1 Einleitung

Im Gegensatz zum Einfluß der Substitution an Doppelbindungen, welcher bereits von anderen Autoren untersucht wurde (vgl. Abschn. 3.3.4.1), liegen in der Literatur keine Angaben über den Einfluß des Abstandes zweier Doppelbindungen auf die Selektivität des Katalysators vor. Da dies aber für die Selektivhydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäureester von großer Bedeutung ist, wurde die Hydrierung der Homologenreihe 1,4-Pentadien bis 1,7-Octadien mit ZSL-Katalysatoren auf Nickel-, Cobalt- und Palladium-Basis durchgeführt. 1,3-Butadien kam nicht zum Einsatz, weil die Selektivhydrierung dieses Substrates in der Literatur bereits ausführlich beschrieben ist.

4.3.2.2 Hydrierung reiner α,ω -Alkadiene mit ZSL-Katalysatoren auf Nickel- und Cobalt-Basis

In Vorversuchen mit 1,7-Octadien und einem $\text{Co}(\text{st})_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ -Katalysator wurde ein für die Hydrieraktivität optimales Übergangsmetall:Aluminium-Verhältnis von 4 ermittelt, das für alle weiteren Versuche mit Olefinen beibehalten wurde. Die Hydrierversuche wurden in Decan oder Octan als Lösemittel durchgeführt.

Der Reaktionsverlauf für den Nickel- und Cobalt-Katalysator ist fast identisch. Die folgenden drei Abbildungen zeigen die Hydrierkurven mit dem Cobalt-Katalysator, die zugehörigen Erläuterungen und Schlußfolgerungen gelten jedoch für beide Systeme.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme blieb bei allen vier Substraten bis zu einem Hydriergrad von 95% konstant, der Hydriergrad ist also proportional zur Reaktionszeit. Bei Reaktionsbeginn wird bevorzugt 1-Olefin gebildet, Nebenprodukte sind in mengenmäßiger Reihenfolge Alkan, (trans)-2-Olefin, (cis)-2-Olefin und andere Olefine.

1,6-Heptadien und 1,7-Octadien, und damit auch alle höheren α,ω -Alkadiene, unterscheiden sich im Hydrierverhalten nicht. Das Dien wird

hydriert und nur wenig zu Verbindungen mit innenstehenden Doppelbindungen isomerisiert. Da diese Isomeren langsamer hydriert werden, reichern sie sich bis zum Ende der Dienhydrierung auf maximal 5 % der Reaktionsmasse an. Eine Selektivität der Hydrierung zum Monoolefin ist nicht gegeben, alle Doppelbindungen werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit angegriffen. Die Ausbeute an Monoolefin beträgt nur 50 %, wobei der Anteil an doppelbindungsisomeren Monoolefinen hoch ist.

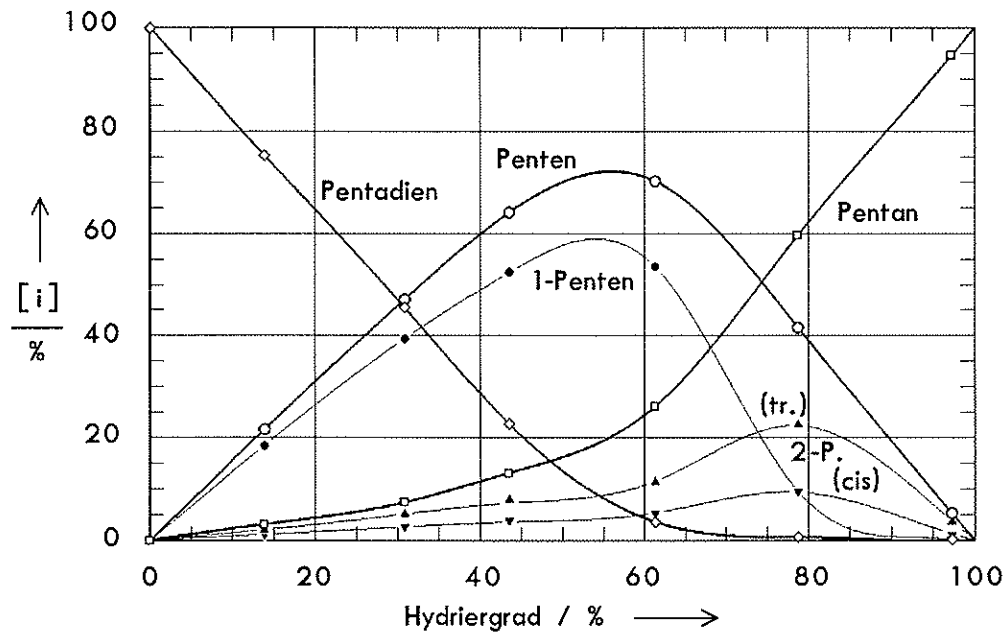
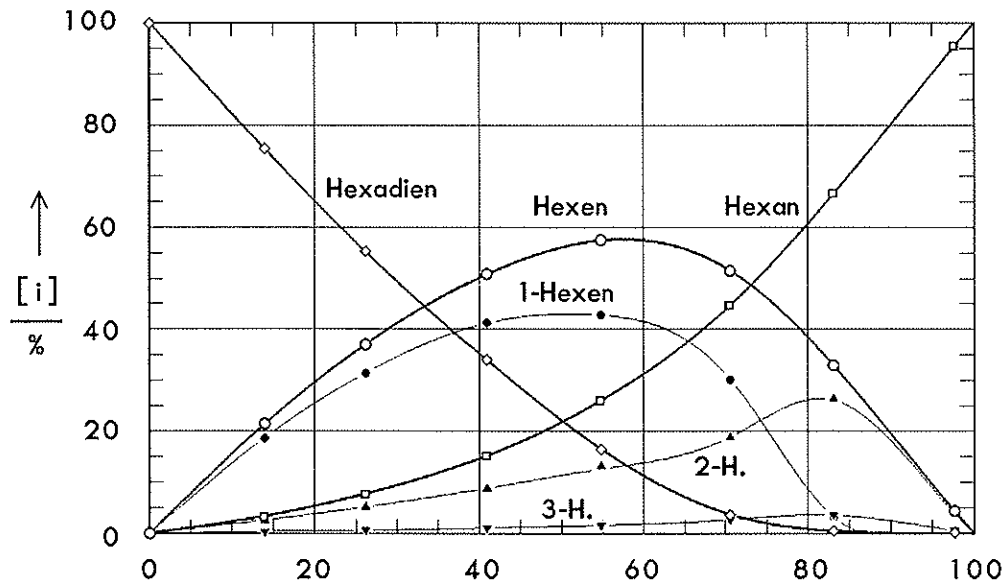
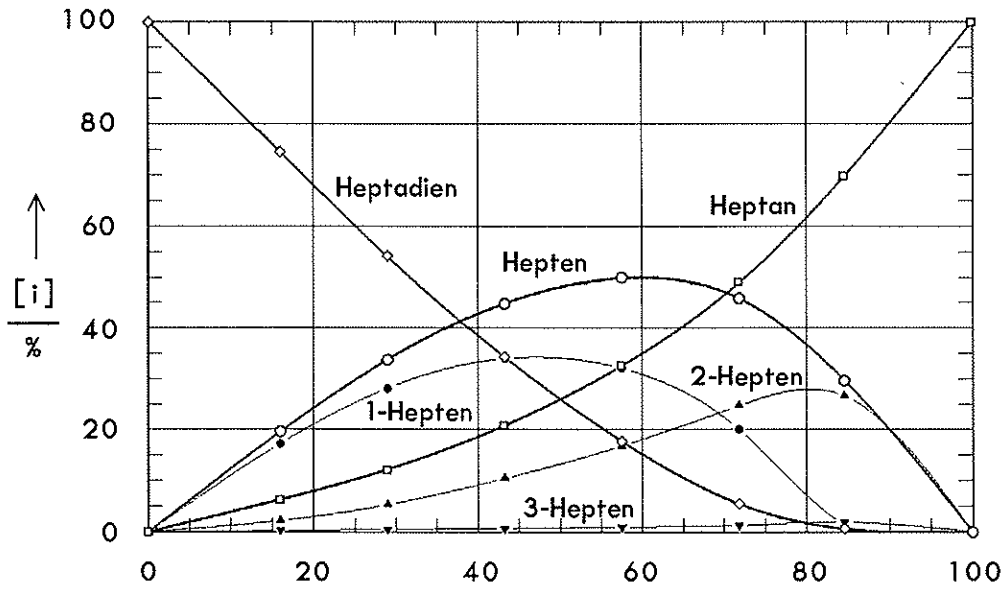
Tab. 19: Hydrierung homologer α, ω -Alkadiene mit ZSL-Katalysatoren auf Ni- und Co-Basis

Substrat (Alkadien)	Überg.metall- Komponente	$\frac{a^0}{h^{-1}}$	max. [Alken]	max. [1-Alken]
1,7-Octadien	Ni(st) ₂	680	50	36
	Co(st) ₂	1070	48	36
1,6-Heptadien	Ni(st) ₂	870	48	37
	Co(st) ₂	1450	50	35
1,5-Hexadien	Ni(st) ₂	2130	61	44
	Co(st) ₂	1550	58	44
1,4-Pentadien	Ni(st) ₂	1430	75	55
	Co(st) ₂	800	72	58

Ansatz : 40 mmol α, ω -Alkadien ; dest. und über Al_2O_3 filtriert oder über Na getrocknet
 Lösemittel: Decan für 1,7-Octadien und 1,6-Heptadien } Gesamtvolumen der
 Octan für 1,5-Hexadien und 1,4-Pentadien } Mischung $V_R = 20 \text{ cm}^3$
 0.1 mmol Überg.metall ($n_{UM} : n_{Dien} = 1 : 400$) }
 0.4 mmol $(H_5C_2)_3Al$ ($n_{UM} : n_{Al} = 1 : 4$) } in 2 cm^3 Decan oder Octan
 (für Versuch 1,4-Pentadien / Co(st)₂ wurde doppelte Kat.menge benötigt)

Reaktionsbedingungen : $T = 300 \text{ K}$ (25°C)
 $p = 300 \text{ kPa}$ (3 bar)

Auch die Hydrierung von 1,5-Hexadien verläuft ähnlich wie bei den höheren α, ω - Alkadienen. Die maximalen Anteile an Monoolefin und 1-Olefin liegen etwas höher, das 2-Olefin-Maximum ist deutlicher ausgeprägt. Es ist zu beachten, daß der Anteil an Dien-Isomeren im Gemisch klein bleibt. Bei der Doppelbindungsisomerisierung des 1,5-Hexadien entsteht unmittelbar ein 1,4-Dien, und dieses wird, wie auch die folgenden Versuche mit dem 1,4-Pentadien zeigen, aufgrund der 1,4-Stellung der Doppelbindungen bevorzugt hydriert.

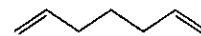


Die Hydrierung von 1,4-Pentadien führt, ähnlich wie bei den natürlichen Fettsäureestern mit ihren 1,4-ständigen Doppelbindungen, selektiv zum Monoen. Es ist nur sehr wenig 1,3-Pentadien in der Reaktionsmischung nachzuweisen, der Anteil dieser konjugierten Verbindungen an der Dienfraktion bleibt stets kleiner als 2 %. Bis zu einem Hydriergrad von 50 %, entsprechend einem Pentadienumsatz von 85 %, wird bevorzugt 1-Penten gebildet, was gegen einen Reaktionsverlauf über konjugiertes 1,3-Pentadien spricht. Bei einer der Hydrierung vorausgehenden Isomerisierung zum Konjugierten müßte nämlich das 2-Alken Hauptprodukt sein.

Erst nach dem vollständigen Umsatz des Pentadiens wird das gebildete 1-Penten hydriert (oder zu 2-Penten isomerisiert, welches dann anschließend hydriert wird). Solange noch 1,4-Pentadien vorhanden ist, bleiben die freien Koordinationsstellen des Katalysators durch das Dien blockiert, so daß die Monoenhydrierung nur langsam erfolgen kann.

Abbildungen auf Seite 50: Hydrierung von α,ω -Alkadienen
mit einem homogenen Cobalt-ZSL-Katalysator

Abb. 14 (oben): Hydrierung von 1,6-Heptadien



(1,7-Octadien ergibt gleichen Reaktionsverlauf)

Ansatz: 40 mmol 1,6-Heptadien; destilliert und über Al_2O_3 filtriert
12.5 cm³ Decan, $V_R = 20 \text{ cm}^3$
0.1 mmol $\text{Co}(\text{st})_2$ ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Dien}} = 1 : 400$) } in 2 cm³ Decan
0.4 mmol $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{Al}$ ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 4$) }

Abb. 15 (Mitte): Hydrierung von 1,5-Hexadien



Ansatz: 40 mmol 1,5-Hexadien; destilliert und über Al_2O_3 filtriert
13.1 cm³ Octan, $V_R = 20 \text{ cm}^3$
0.1 mmol $\text{Co}(\text{st})_2$ ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Dien}} = 1 : 400$) } in 2 cm³ Octan
0.4 mmol $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{Al}$ ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 4$) }

Abb. 16 (unten): Hydrierung von 1,4-Pentadien



Ansatz: 40 mmol 1,4-Pentadien; über Natrium getrocknet
14.0 cm³ Octan, $V_R = 22 \text{ cm}^3$
0.2 mmol $\text{Co}(\text{st})_2$ ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Dien}} = 1 : 200$) } in 4 cm³ Octan
0.8 mmol $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{Al}$ ($n_{\text{UM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 4$) }

Reaktionsbedingungen (alle 3 Versuche): $T = 300 \text{ K}$ (25°C)
 $p = 300 \text{ kPa}$ (3 bar)

4.3.2.3 Hydrierung reiner α,ω -Alkadiene mit ZSL-Katalysatoren auf Palladium-Basis

Ähnlich wie bei mehrfach ungesättigten Fettsäureestern weist sich der Palladium-Katalysator auch bei diesen Substraten gegenüber den Nickel- und Cobalt-Systemen durch eine erhöhte Selektivität zur Bildung einfach ungesättigter Zwischenprodukte aus. Schon bei 1,7-Octadien ist die Hydrierung einer Doppelbindung im Dien gegenüber dem Monoen leicht bevorzugt, diese Tendenz nimmt mit abnehmendem Abstand der Doppelbindungen stark zu.

Tab. 20: Hydrierung homologer α,ω -Alkadiene mit ZSL-Katalysatoren auf Pd-Basis

Substrat (Alkadien)	$\frac{\alpha^\circ}{h^{-1}}$	max. [Alken]	max. [1-Alken]
1,7-Octadien	670	53	31
1,6-Heptadien	990	68	34
1,5-Hexadien	1290	78	38
1,4-Pentadien	1070	84	66

Ansatz: 40 mmol α,ω -Alkadien; dest. und über Al_2O_3 filtriert oder über Na getrocknet
 Lösemittel: Decan für 1,7-Octadien und 1,6-Heptadien } Gesamtvolumen der
 Octan für 1,5-Hexadien und 1,4-Pentadien } Mischung $V_R = 20 \text{ cm}^3$
 0.1 mmol Überg.metal ($n_{Pd} : n_{Dien} = 1 : 400$) }
 0.4 mmol $(H_5C_2)_3Al$ ($n_{Pd} : n_{Al} = 1 : 4$) } in 2 cm^3 Decan oder Octan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25°C)
 $p = 300 \text{ kPa}$ (3 bar)

Erstaunlicherweise bleibt im Gegensatz zur Hydrierung zweifach ungesättigter Ester mit Palladium-ZSL-Katalysatoren bei den Alkadienen ohne weitere funktionelle Gruppe die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme während der gesamten Reaktion praktisch konstant. Das Auftreten von zwei, durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten voneinander abgegrenzte Reaktionsstufen bei den Estern könnte sowohl durch Modifizierung des Katalysators durch die Esterfunktion als auch durch den höheren Überschuß an Triethylaluminium verursacht werden.

Als Beispiel ist hier lediglich die Hydrierung von Pentadien gezeigt, die Meßwerte für die anderen Substrate können den Tabellen in Anhang C entnommen werden.

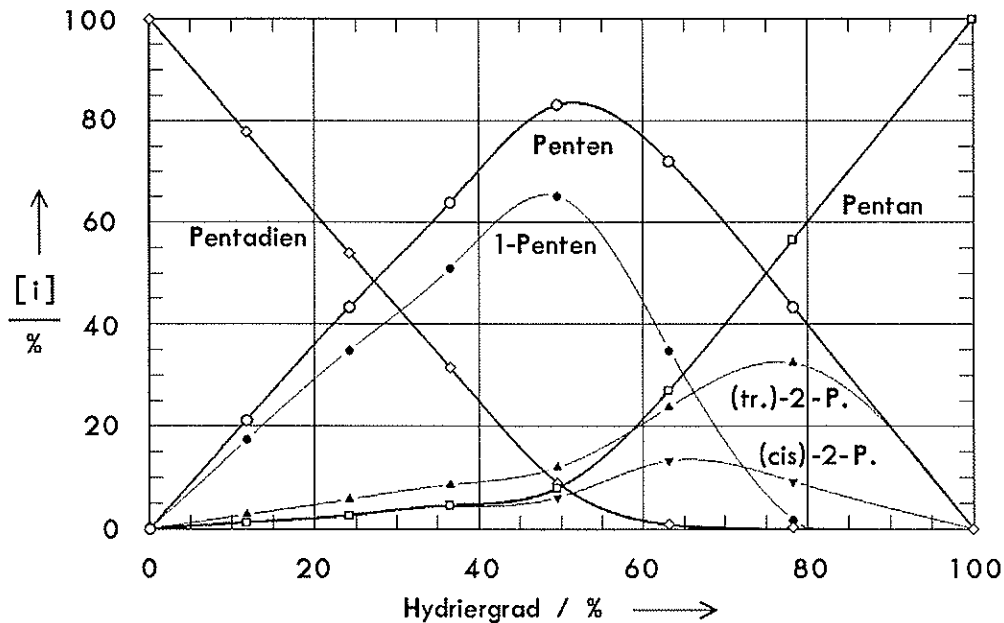


Abb. 17: Hydrierung von 1,4-Pentadien mit einem Palladium-ZSL-Katalysator

Ansatz: 40 mmol 1,4-Pentadien; über Natrium getrocknet

14.0 cm³ Octan, V_R = 20 cm³

0.1 mmol Pd(acac)₂ (n_{Pd} : n_{Dien} = 1 : 400) } in 2 cm³ Octan

0.4 mmol (H₅C₂)₃Al (n_{Pd} : n_{Al} = 1 : 4)

Reaktionsbedingungen: T = 300 K (25 °C)

p = 300 kPa (3 bar)

4.3.2.4 Hydrierung von α,ω-Alkadien / α-Alken-Gemischen mit ZSL-Katalysatoren auf Nickel-Basis

Durch die Hydrierung eines Gemisches von 1,4-Pentadien mit 1-Hexen und im Vergleich hierzu auch eines 1,5-Hexadien / 1-Penten-Gemisches sollten die oben entwickelten Vorstellungen vom Reaktionsablauf der durch den homogenen ZSL-Katalysator bewirkten Selektivhydrierung von Dienen mit 1,4-ständigen Doppelbindungen noch einmal bestätigt werden.

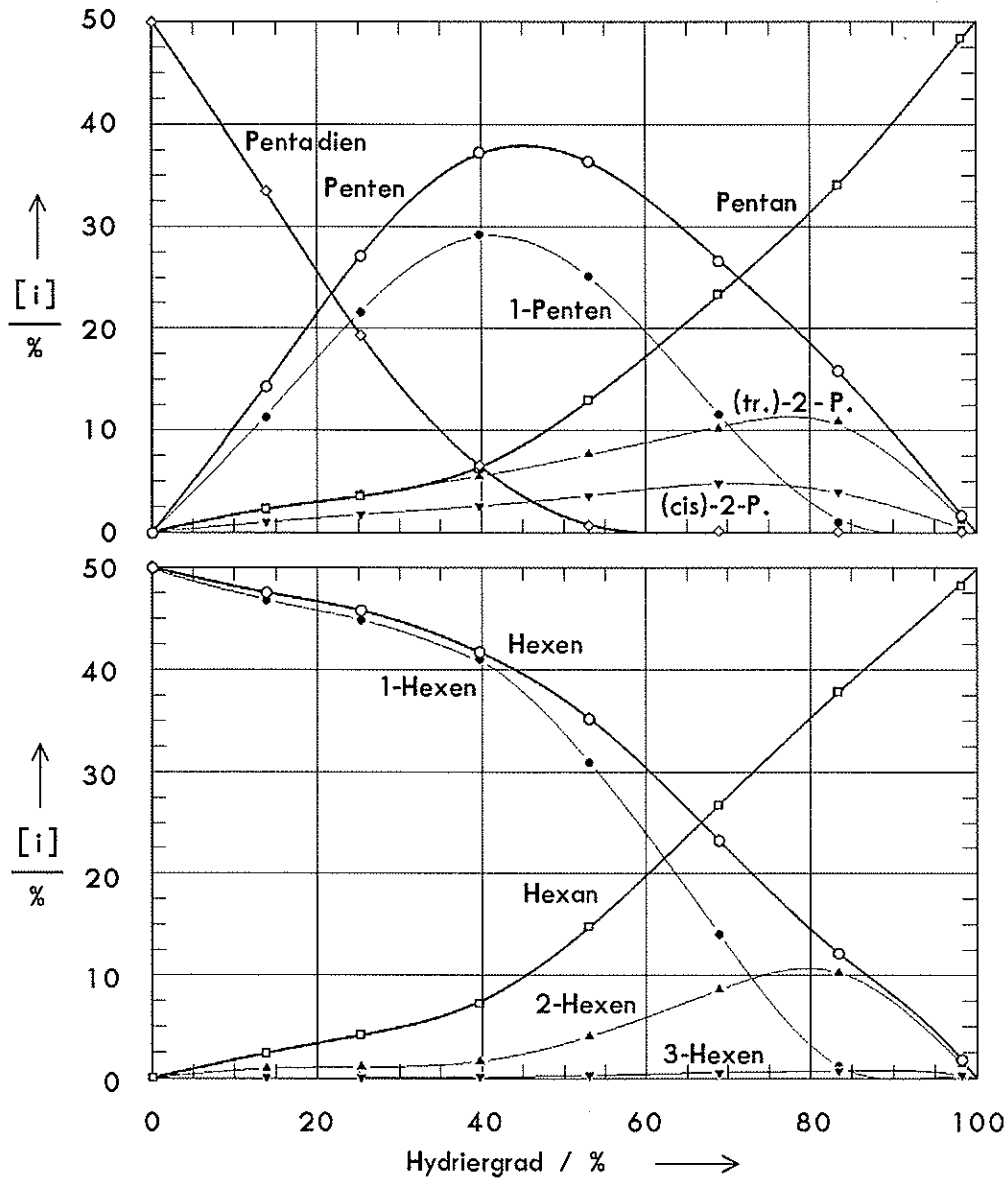


Abb. 18: gemeinsame Hydrierung von 1,4-Pentadien und 1-Hexen mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

Ansatz: 20 mmol 1,4-Pentadien; über Natrium getrocknet
 20 mmol 1-Hexen; über Natrium getrocknet
 13.5 cm³ Octan, $V_R = 21 \text{ cm}^3$
 0.15 mmol Ni(st)₂ ($n_{UM} : n_{Alken} = 1 : 267$)
 0.6 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{UM} : n_{Al} = 1 : 4$) } in 3 cm³ Octan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K} (25^\circ \text{C})$
 $p = 300 \text{ kPa} (3 \text{ bar})$

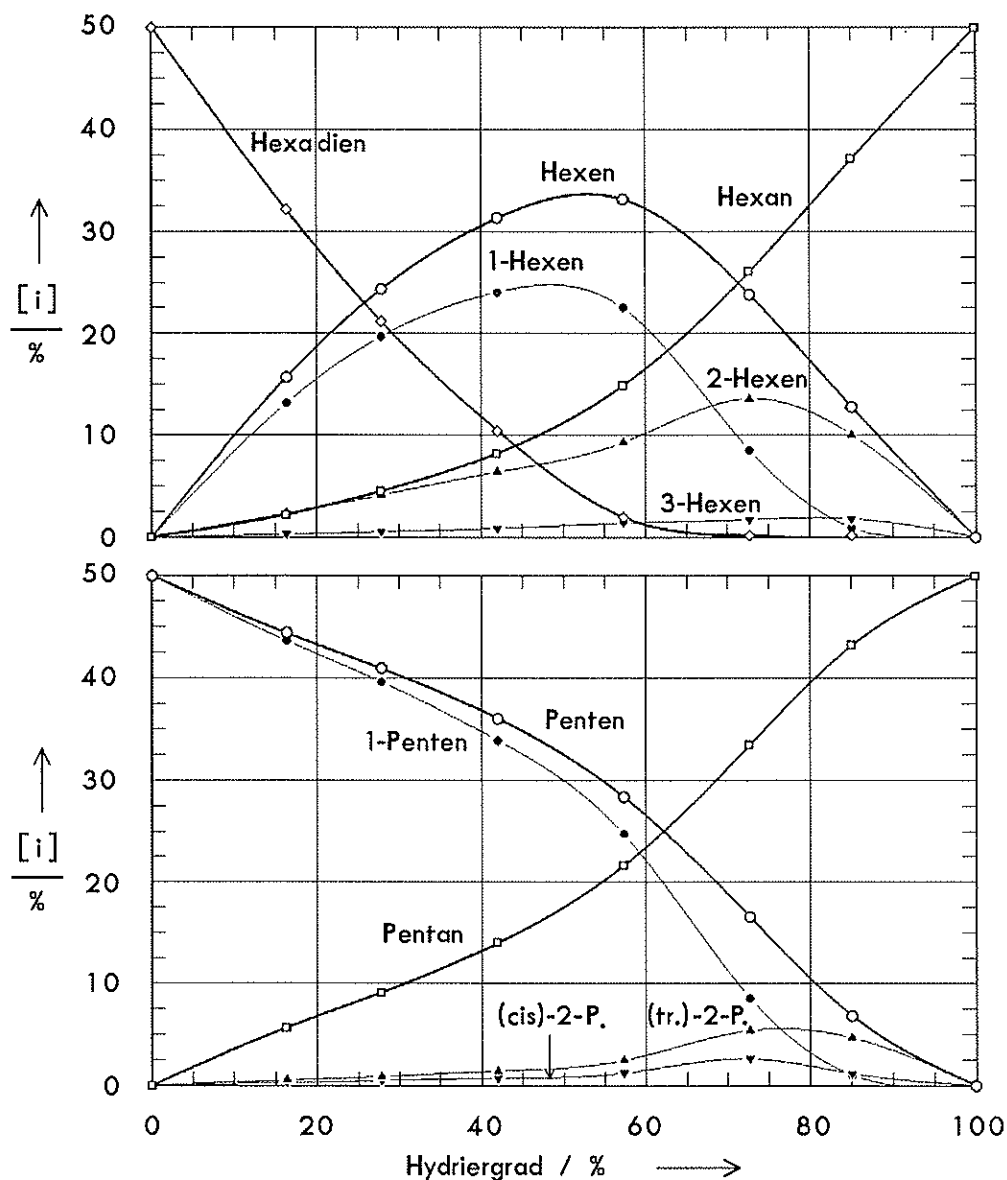


Abb. 19: gemeinsame Hydrierung von 1,5-Hexadien und 1-Penten mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

Ansatz: 20 mmol 1,5-Hexadien; destilliert und über Al_2O_3 filtriert
 20 mmol 1-Penten; über Natrium getrocknet
 13.5 cm^3 Octan, $V_R = 22 \text{ cm}^3$
 0.2 mmol $\text{Ni}(\text{st})_2$ ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Alken}} = 1 : 200$)
 0.8 mmol $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{Al}$ ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 4$) } in 4 cm^3 Octan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25°C)
 $p = 300 \text{ kPa}$ (3 bar)

Abb. 18 und 19 zeigen die Zusammensetzungs-Zeit-Kurven für beide Versuche, jeweils getrennt für die C₅- und C₆-Fraktion. Man erkennt, daß die Hydrierung und Isomerisierung von 1-Hexen durch 1,4-Pentadien stark gehemmt werden. Aufgrund der mit reinen α,ω -Alkadienen erhaltenen Ergebnisse kann angenommen werden, daß das 1,4-Dien als stärkerer Komplexligand alle Monoene vom Katalysator verdrängt. Erst nach vollständigem Abbau des Diens können Penten und Hexen den Katalysator komplexieren und werden beide hydriert und isomerisiert.

Der Einfluß von 1,5-Hexadien auf 1-Penten ist erwartungsgemäß bedeutend geringer, da das Dien aufgrund des größeren Abstandes der Doppelbindungen nicht so stark an den Katalysator gebunden wird und zumindest teilweise von Monoenen verdrängt werden kann, welche dann gleichzeitig mit dem Dien hydriert und isomerisiert werden.

4.3.3 Cyclooctadien

In Cyclooctadien liegen im Gegensatz zu den offenkettigen Alkadienen etwas andere Voraussetzungen für die Hydrierung vor. Es treten nur cis-Doppelbindungen auf und die Anzahl möglicher Isomere ist sehr klein.

Abbildungen auf Seite 57: Hydrierung der Cyclooctadien-Isomeren mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

Abb. 20 (oben): Hydrierung von (cis,cis)-1,5-Cyclooctadien



Abb. 21 (Mitte): Hydrierung von (cis,cis)-1,4-Cyclooctadien
(Isomerengemisch: 5.0 % 1,3-COD, 94.3 % 1,4-COD, 0.6 % 1,5-COD)



Abb. 22 (unten): Hydrierung von (cis,cis)-1,3-Cyclooctadien



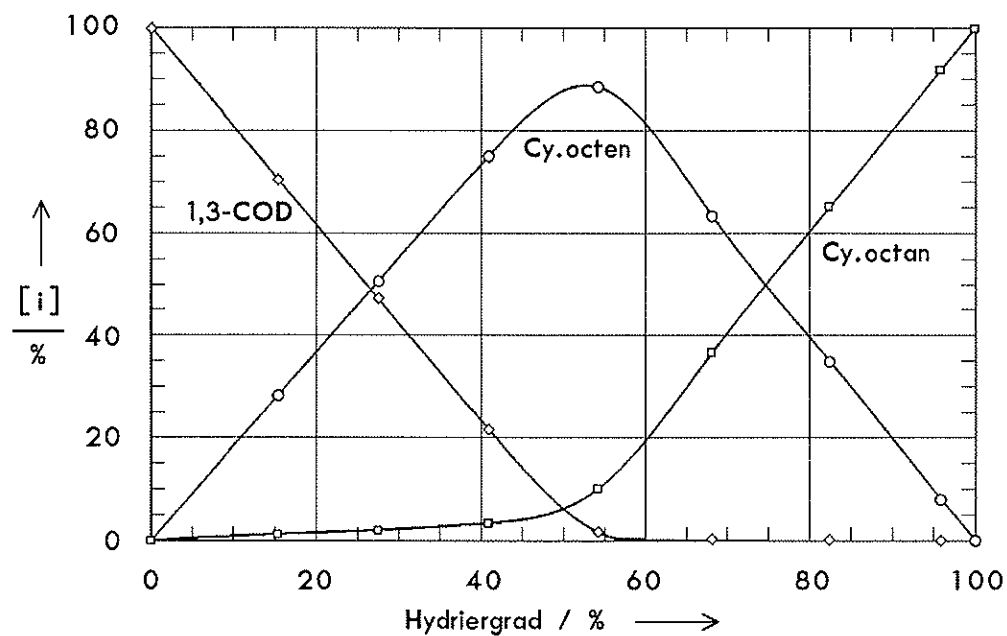
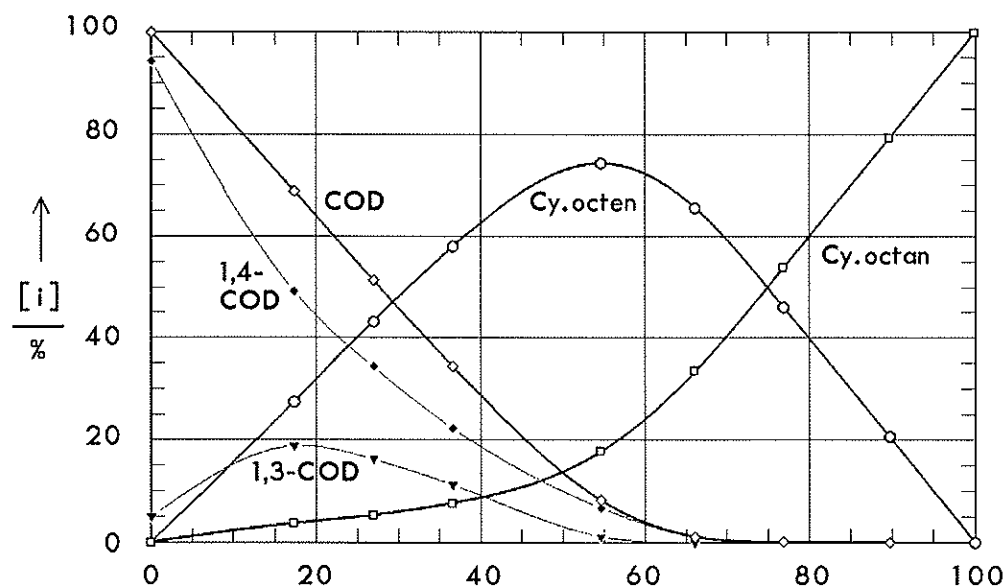
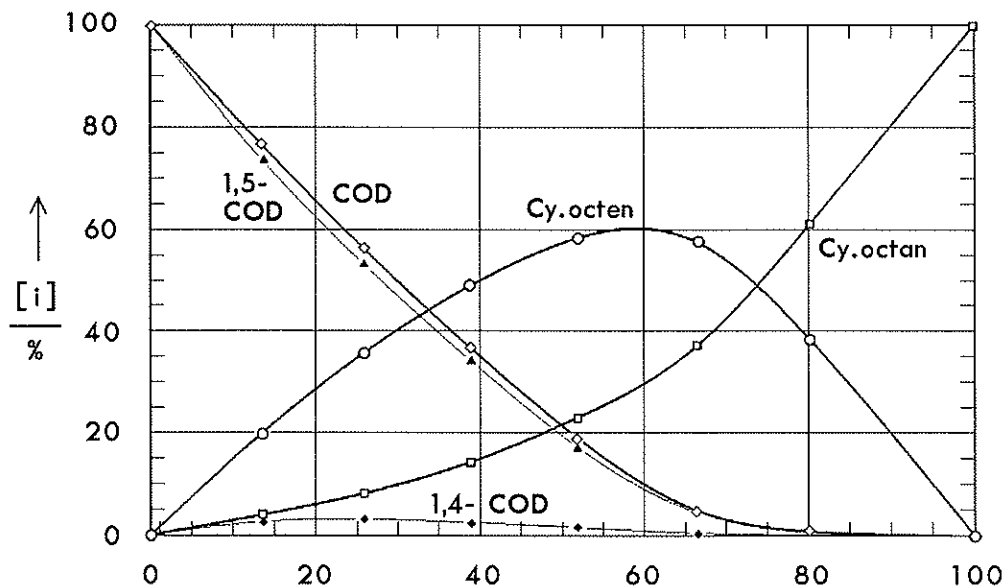
Abkürzungen: COD = Cyclooctadien; Cy. = Cyclo-; st = Stearat

Ansatz (alle 3 Versuche):

40 mmol = 4.3 g Cyclooctadien; destilliert und über Al₂O₃ filtriert
13.1 cm³ Decan, V_R = 20 cm³
0.2 mmol Ni(st)₂ (n_{Ni} : n_{COD} = 1 : 200)
0.8 mmol (H₅C₂)₃Al (n_{Ni} : n_{Al} = 1 : 4) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen (alle 3 Versuche): T = 300 K (25 °C)

p = 300 kPa (3 bar)



Tab. 21: Hydrierung der Cyclooctadien-Isomeren mit ZSL-Katalysatoren auf Ni-Basis

Substrat	$\frac{\alpha^\circ}{h^{-1}}$	max. [8:1]	Zusammensetzung bei 50% COD-Umsatz				
			[1,3-COD]	[1,4-COD]	[1,5-COD]	[Cy.octen]	[Cy.octan]
1,5-Cyclooctadien	270	60	0.3	2.7	47	40	10
1,4-Cyclooctadien ^{a)}	690	75	16	34	1	44	5
1,3-Cyclooctadien	540	89	50	0.1	0.2	48	2

a) 5.0 % 1,3-COD, 94.3 % 1,4-COD, 0.6 % 1,5-COD, 0.1 % Cycloocten

Abkürzungen: COD = Cyclooctadien; Cy. = Cyclo-; st = Stearat

Ansatz: 40 mmol = 4.3 g (cis,cis)-Cyclooctadien (COD); dest. und über Al_2O_3 filtriert

13.1 cm³ Decan, $V_R = 20$ cm³

0.2 mmol Ni(st)₂ ($n_{Ni} : n_{COD} = 1 : 200$)
 0.8 mmol $(H_5C_2)_3Al$ ($n_{Ni} : n_{Al} = 1 : 4$) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300$ K (25 °C)

$p = 300$ kPa (3 bar)

Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt für alle drei Substrate bis zu einem Hydriergrad von 95 % konstant. Auch für diese Verbindungen sinkt der maximal erreichbare Anteil an einfach ungesättigtem Zwischenprodukt mit zunehmendem Abstand der Doppelbindungen. 1,3-Cyclooctadien läßt sich mit der höchsten Selektivität und praktisch isomerisierungsfrei zu Cycloocten hydrieren.

Abbildungen auf Seite 59: Hydrierung verschiedener Arene mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

Abb. 23 (oben): Hydrierung von 1,2-Diphenylethan

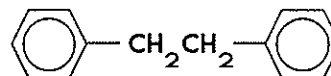


Abb. 24 (Mitte): Hydrierung von Diphenylmethan

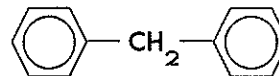
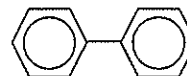


Abb. 25 (unten): Hydrierung von Biphenyl



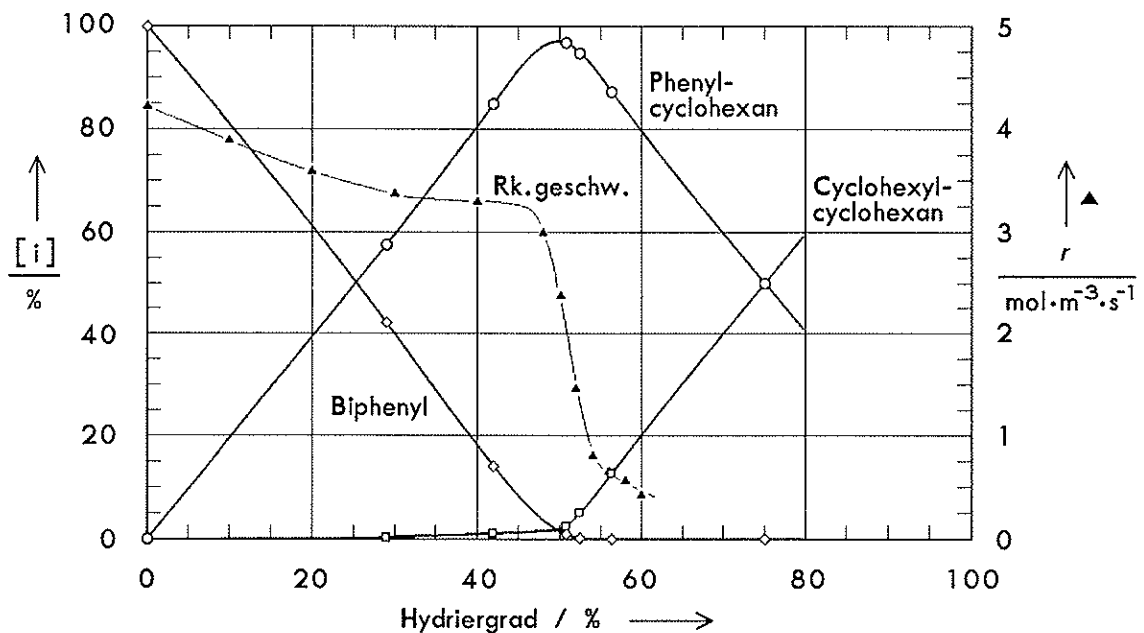
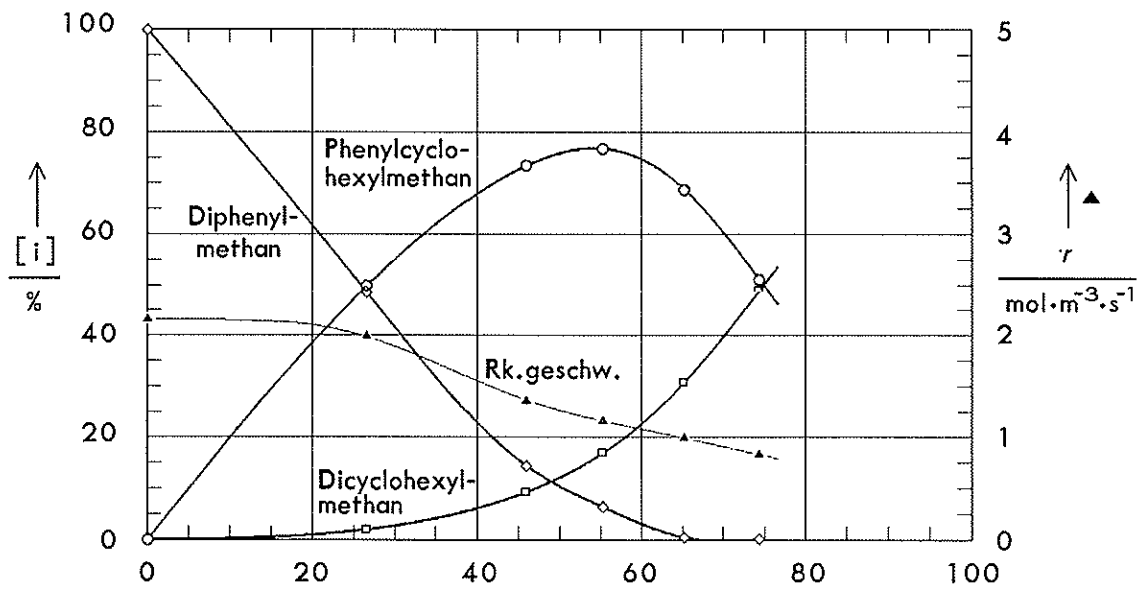
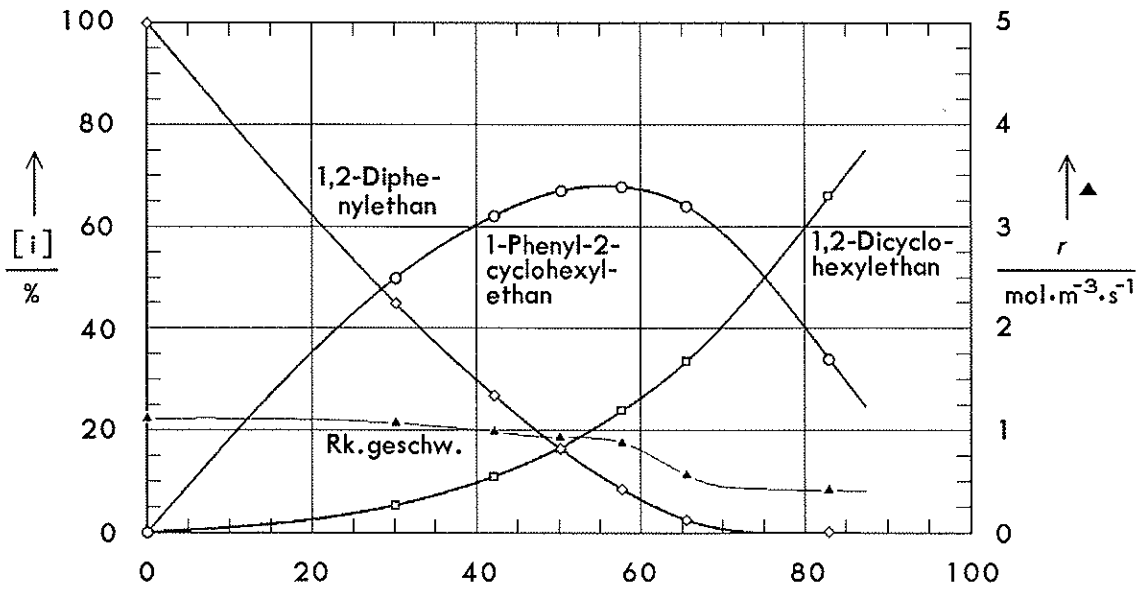
Ansatz (alle 3 Versuche): 20 mmol Aren; nicht vorbehandelt

Lösemittel Decan (Gesamtvolumen der Mischung: $V_R = 20$ cm³)

0.4 mmol Überg.metal ($n_{Ni} : n_{Aren} = 1 : 50$)
 0.16 mmol $(H_5C_2)_3Al$ ($n_{Ni} : n_{Al} = 1 : 4$) } in 4 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen (alle 3 Versuche): $T = 375$ K (100 °C)

$p = 3$ MPa (30 bar)



Während der Hydrierung des 1,4-Cyclooctadiens tritt ein erheblicher Anteil an 1,3-Cyclooctadien auf, die höhere Selektivität im Vergleich zu 1,5-Cyclooctadien könnte in diesem Fall nicht nur durch stabilere Bindung an den Katalysator, sondern auch durch einen teilweisen Reaktionsverlauf über das konjugierte Substrat zurückzuführen sein. Da die Hydrierung aller Isomeren das gleiche Produkt liefert, läßt sich diese Frage nicht durch Analyse der Reaktionsprodukte entscheiden.

4.3.4 Biphenyl und Diphenylalkane

Zur Hydrierung aromatischer Systeme sind erhöhte Temperaturen, erhöhter Druck und größere Katalysatorkonzentrationen erforderlich. Analog zu den offenkettigen Alkadienen wurden Hydrierversuche mit Arenen durchgeführt, bei denen als ungesättigte Zentren zwei Phenylreste durch unterschiedlich lange Brücken miteinander verbunden waren.

Für die Versuche wurden die drei Substrate Biphenyl, Diphenylmethan und 1,2-Diphenylethan (Bibenzyl) verwendet.

Tab. 22: Hydrierung verschiedener Arene mit ZSL-Katalysatoren auf Ni-Basis

Substrat	$\frac{\alpha^0}{h^{-1}}$	$\frac{\alpha^1}{h^{-1}}$	max. [Phenylalkan]
1,2-Diphenylethan	200	100	68
Diphenylmethan	390	230	77
Biphenyl	760	150	97

Erläuterungen: α^0 ist die Katalysatoraktivität zu Beginn der Hydrierung
 α^1 ist die Katalysatoraktivität nach einem Hydriergrad von 50 %

Ansatz: 20 mmol Aren; nicht vorbehandelt

Lösemittel Decan (Gesamtvolumen der Mischung: $V_R = 20 \text{ cm}^3$)
 0.4 mmol Überg.metal ($n_{Ni} : n_{Aren} = 1 : 50$)
 0.16 mmol $(H_5C_2)_3Al$ ($n_{Ni} : n_{Al} = 1 : 4$) } in 4 cm^3 Decan

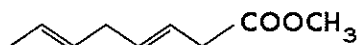
Reaktionsbedingungen: $T = 375 \text{ K}$ (100°C)
 $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar)

In Abb. 23 bis 25 sind die Reaktionsabläufe einschließlich der Reaktionsgeschwindigkeit dargestellt. Die Hydrierung von Biphenyl erfolgt in zwei

Stufen mit stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten, die Selektivität zur Bildung von Phenylcyclohexan ist extrem groß. Dies wird dadurch verursacht, daß Biphenyl als durchgehend konjugiertes aromatisches System gegenüber isolierten Benzolkernen eine erhöhte Reaktivität besitzt. Bei den beiden anderen Substraten sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit während der Hydrierung kontinuierlich. Die Selektivität ist deutlich vermindert und nimmt mit zunehmendem Abstand der aromatischen Zentren ab.

4.3.5 3,6-Octadiensäuremethylester

Diese Modellverbindung gibt ein vereinfachtes Abbild der Bindungsverhältnisse in natürlichen Fettsäureestern wieder.



Sie enthält zwei Doppelbindungen in 1,4-Abstand, von denen keine terminal oder zur Carbonylgruppe konjugiert steht. Sie ist in wenigen Schritten und in hoher Reinheit herstellbar. Nachteilig ist ihre extreme Tendenz zur Peroxidbildung und Polymerisation.

Hydrierversuche mit ZSL-Katalysatoren auf Cobalt- oder Palladium-Basis führten lediglich zur einer schnellen Desaktivierung des Katalysators, die Hydrierung mit einem Nickel-ZSL-Katalysator lief hingegen problemlos ab. Die Anfangs-Aktivität des Nickel-Systems betrug 1980 h^{-1} und blieb bis zu einem Hydriergrad von 95% praktisch konstant. Der maximal erreichbare Anteil an einfach ungesättigtem Zwischenprodukt betrug 80%. Wie aus Tab. 19 ersichtlich, wurden bei 1,4-Pentadien, das ja den gleichen Doppelbindungsabstand aufweist, nur 75% Ausbeute an Monoen erreicht. Ob die Unterschiede in der Selektivität durch die unterschiedliche Zusammensetzung des Katalysators (Nickel:Aluminium-Verhältnis), durch die Anwesenheit der Estergruppe oder einfach durch die unterschiedliche Substratgröße (endständige bzw. innenständige Doppelbindungen) verursacht wird, ist ohne weitere Versuche nicht entscheidbar.

In Abb. 26 sind die Konzentrationsverläufe für C8:2, C8:1 und C8:0 sowie für einige Isomerengruppen in der C8:1-Fraktion gegen den Hydriergrad aufgetragen. Eine ausführliche Tabelle mit allen Isomeren findet sich in Anhang C.

Die (cis)-3-Doppelbindung im eingesetzten 3,6-Octadiensäuremethylester-Isomerenmischung (50.7 % 3t,6t; 44.0 % 3c,6t; 5.2 % 3c/t,6c) wird etwa doppelt so schnell hydriert wie die (trans)-3- oder (trans)-6-Doppelbindung, die Folge ist ein sehr hoher Anteil von (trans)-6-Octensäuremethylester im Produktgemisch.

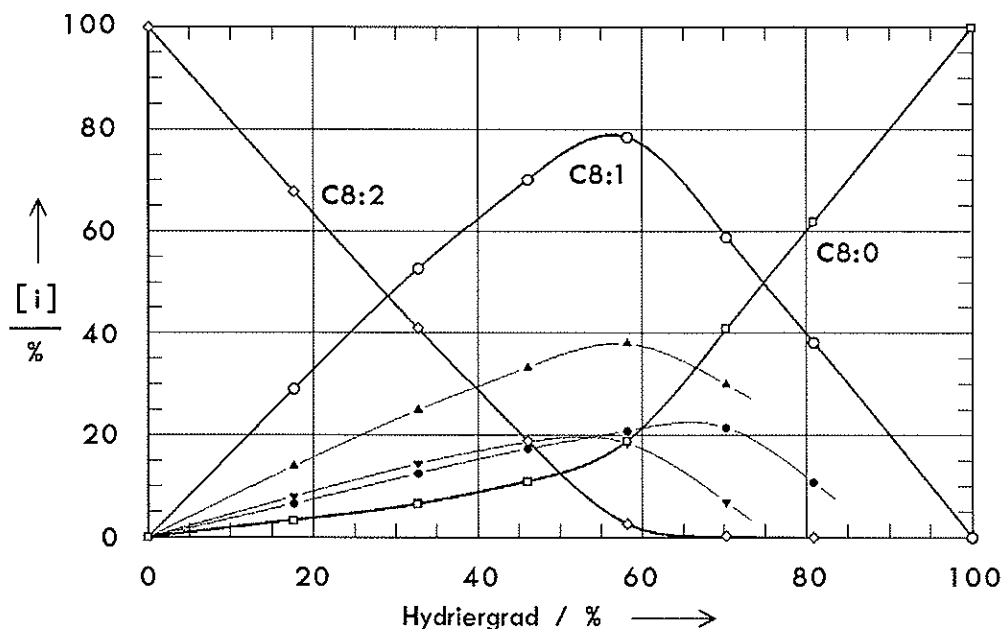


Abb. 26: Hydrierung von 3,6-Octadiensäuremethylester mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| ◇ 3,6-Octadiensäuremethylester | ▲ 6-Octensäuremethylester |
| ○ Octensäuremethylester-Gemisch | ● 4- u. 5-Octensäuremethylester |
| □ Caprylsäuremethylester | ▼ 3-Octensäuremethylester |

Ansatz: 20 mmol = 3.1 g Octadiensäuremethylester; rektifiziert und über Al_2O_3 filtriert (Isomerenmischung: 50.7 % 3t,6t; 44.0 % 3c,6t; 5.2 % 3c/t,6c)
 15.0 cm³ Decan, $V_R = 20 \text{ cm}^3$
 0.1 mmol $\text{Ni}(\text{st})_2$ ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200$)
 1.0 mmol $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{Al}$ ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25 °C)
 $p = 300 \text{ kPa}$ (3 bar)

Im zweiten Reaktionsabschnitt, in welchem die Octensäureester zu Caprylsäuremethylester C8:0 hydriert werden, sinkt die Reaktivität der Doppelbindungen in der Reihenfolge $3c > 3t > 6c/t$. Die Aktivierung durch die β -Stellung zur Carbonylgruppe wirkt sich also stärker aus als die Nähe einer Doppelbindung zum Molekülende.

4.4 Hydrierung von Linolsäuremethylester

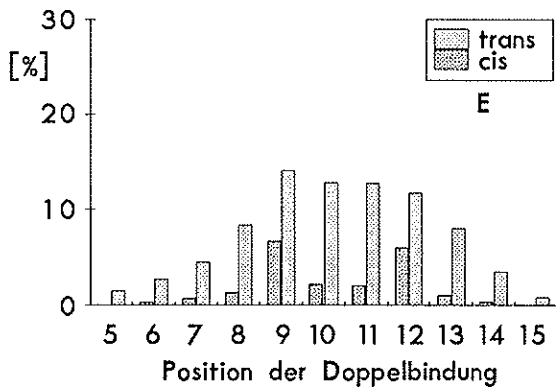
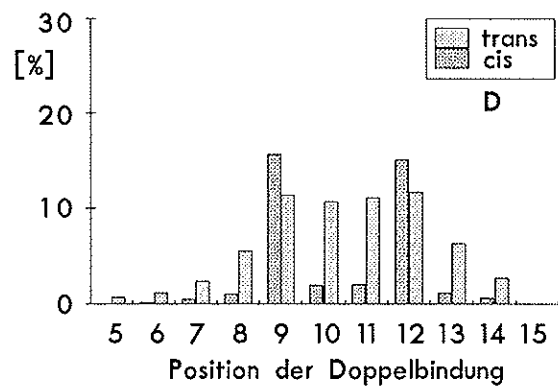
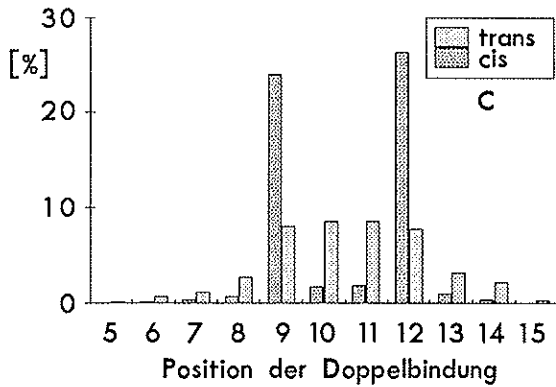
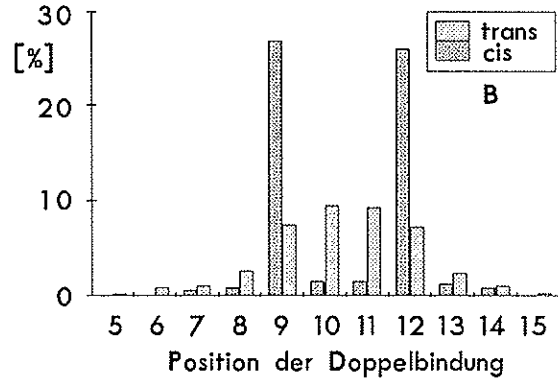
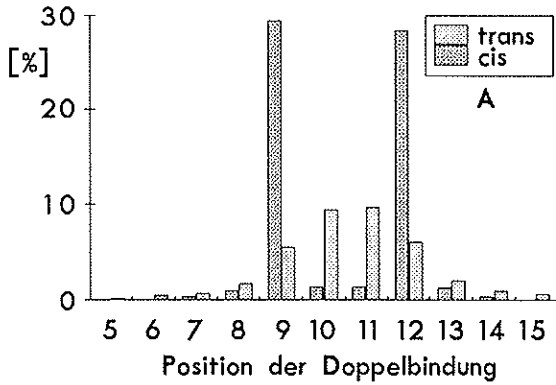
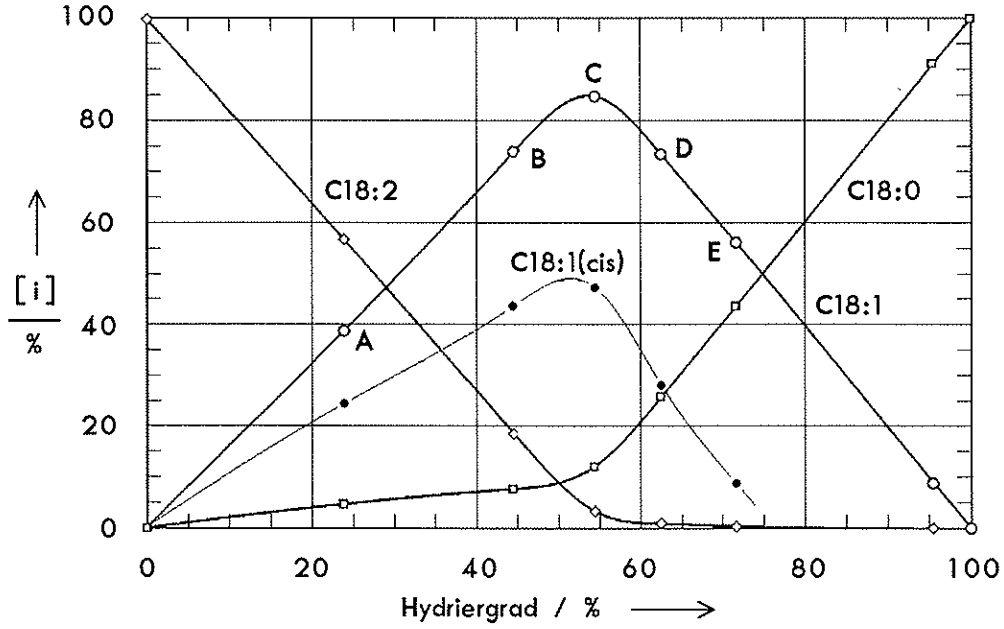
4.4.1 Vorbemerkung

Nachdem der Einfluß wichtiger Reaktionsparameter auf die Hydrierung linolsäurereicher Fettestergemische untersucht war und die Katalysatoren erfolgreich zur Selektivhydrierung von Linolsäuremethylester in technischen Ölsäureestern angewendet werden konnten, wurden weitere Hydrierversuche an Modellverbindungen vorgenommen, um bessere Einblicke in den Reaktionsablauf zu erlangen. Im nun folgenden Teil der Arbeit sollte der genaue Reaktionsablauf für die Hydrierung von reinem Linolsäuremethylester untersucht werden, insbesondere um Daten über die Kopplung zwischen Hydrierung und Isomerisierung zu erhalten.

4.4.2 Isomerenverteilung während der Hydrierung von Linolsäuremethylester

Abb. 27 zeigt die Konzentrationsverläufe von Edukt, einfach ungesättigtem Zwischenprodukt und dem Endprodukt Stearinsäuremethylester, sowie den Anteil an einfach ungesättigten Verbindungen mit *cis*-Doppelbindung für die Hydrierung von 99%igem Linolsäuremethylester mit Nickelstearat / Triethylaluminium. Die Reaktion läuft mit fast gleichbleibender Reaktionsgeschwindigkeit ab ($\alpha^0 = 1150 \text{ h}^{-1}$).

Die Isomerenverteilungen für die einzelnen Meßpunkte sind der Tabelle in Anhang C zu entnehmen. Die Verteilung in der C18:1-Fraktion ist in nachfolgenden Diagrammen graphisch dargestellt.



Die fünf Balkendiagramme geben die prozentuale Zusammensetzung der C18:1-Fraktion zu den im oberen Diagramm mit den Buchstaben A bis E bezeichneten Meßpunkten an.

4.4.3 Folgerungen

Linolsäuremethylester (1,4-Dien) wird schnell hydriert und langsam trans-isomerisiert. Die Bildung konjugierter Octadecadiensäureester (1,3-Dien) erfolgt langsam, diese werden sofort hydriert und treten daher im analysierten Reaktionsgemisch nicht auf. Andere Stellungsisomere (1,5-Dien) werden nur äußerst langsam gebildet und reichern sich aufgrund der geringeren Tendenz zur Hydrierung gegen Ende der Dienhydrierung an (vgl. Tab. 23).

Tab. 23: Isomergehalt in der C18:2-Fraktion während der Hydrierung von Linolsäuremethylester (Ansatz und Reaktionsbedingungen: siehe Abb. 27)

Hydriergrad / %	0	23.9	44.5	54.4
Umsatz $U_{18:2}$ / %	0	43.8	81.4	96.8
trans-Isomere / %	0.7	12.7	34.9	65.6
Stellungsisomere / %	1.1	5.2	12.4	46.9

Solange noch 1,4-Dien-Isomere vorhanden sind, werden diese bevorzugt, und zwar zur einfach ungesättigten Verbindung, hydriert. Hauptprodukte sind C18:1(9c) und C18:1(12c) zu etwa gleichen Anteilen. Die beiden Doppelbindungen in der Linolsäure werden also mit gleicher Geschwindigkeit und zum größten Teil ohne vorherige Konjugation hydriert, anderenfalls müßten auch C18:1(10t) und C18:1(11t) Hauptprodukte sein.

Abb. 27 (Seite 64): Hydrierung von reinem Linolsäuremethylester mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

Ansatz: 16,5 g = 56 mmol Linolsäuremethylester, 99%; rektifiziert
kein Lösemittel

0.28 mmol Ni(st)₂ ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200$)
2.80 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25 °C)
 $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar)

In der C18:1(cis)-Fraktion stehen die Doppelbindungen fast nur in Position 9 und 12. Die Stellung der Doppelbindungen in der C18:1(trans)-Fraktion unterliegt einer breiten Verteilung mit Maximum bei Position 10 und 11. Diese beiden Isomeren werden bevorzugt aus konjugierter Linolsäure gebildet.

Nach Beendigung der Linolsäurehydrierung werden die einfach ungesättigten Verbindungen hydriert. Die Hydriergeschwindigkeit ist, wie die symmetrische Isomerenverteilung zeigt, unabhängig von der Position der Doppelbindung. Die Isomerisierung von C18:1 ist gehemmt, solange noch C18:2 vorhanden ist, nach vollständiger Hydrierung der letzteren Komponente steigt die Isomerisierungsrate steil an.

Tab. 24: Isomergehalt in der C18:1-Fraktion während der Hydrierung von Linolsäuremethylester (Ansatz und Reaktionsbedingungen: siehe Abb. 27)

Hydriergrad / %	0	23.9	44.5	54.4	62.5	71.6
trans-Isomere / %	0	35.9	40.7	44.9	63.0	78.6
Stellungsisomere / %	0	31.8	32.7	35.3	46.7	61.7
Isomere, gesamt / %	0	42.1	47.0	51.1	69.3	87.7

4.5 Hydrierung von Linolensäuremethylester

4.5.1 Vorbemerkung

Im letzten Abschnitt der Untersuchungen sollten die an Linolsäuremethylester und Modelldienen gewonnenen Erkenntnisse auf die Hydrierung von Linolensäuremethylester unter Erhalt von Linolsäureestern übertragen werden. Eine derartige Selektivität ist besonders schwierig zu erreichen, da in beiden Estern 1,4-ständige Doppelbindungen vorliegen und damit beide Moleküle ähnlich starke Liganden für das Katalysatormetall sind.

4.5.2 Einfluß des Übergangsmetalls

90 % iger α -Linolensäuremethylester (10 % Linolsäuremethylester) wurde mit ZSL-Katalysatoren auf Nickel-, Cobalt- und Palladiumbasis hydriert. Tab. 25 stellt die Ergebnisse gegenüber.

Tab. 25: Hydrierung von α -Linolensäuremethylester (90 %) mit verschiedenen Ziegler-Katalysatoren

Überg.metall-komponente	$\frac{\alpha^\circ}{h^{-1}}$	max. [18:2]	max. [18:1]
Ni(st) ₂	690	55	61
Co(st) ₂	600	46	55
Pd(acac) ₂	670 ^{a)}	53	75

a) zweite Reaktionsstufe: $\alpha = 110 h^{-1}$

Abkürzungen: acac = Acetylacetonat; st = Stearat

Ansatz : 5 g = 17 mmol α -Linolensäuremethylester (90 %), rektifiziert

(0 % C18:0, 0.1 % C18:1, 9.5 % C18:2, 90.4 % C18:3)

17.5 cm³ Decan, $V_R = 25 \text{ cm}^3$

0.085 mmol ÜM-Komp. ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200$) } in 2 cm³ Decan
 0.85 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$)

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25 °C)

$p = 300 \text{ kPa}$ (3 bar)

Die Hydrierung von Linolensäuremethylester führt zunächst zu C18:2 und C18:1 in vergleichbaren Anteilen. Nach vollständigem Umsatz des Eduktes werden bevorzugt die C18:2-Isomeren mit 1,4-ständigen Doppelbindungen, im wesentlichen (cis,cis)-9,12-Linolsäure und (cis,cis)-12,15-Octadecadiensäure, hydriert. Erst wenn diese Verbindungen verbraucht sind, werden auch andere Isomere und die C18:1-Fettsäureester zu Stearinsäuremethylester C18:0 hydriert.

Beim Nickel- und Cobalt-Katalysator bleibt die Hydriergeschwindigkeit während des gesamten Versuches gleich, der Palladium-Katalysator hat nur während der Hydrierung 1,4-ständiger Doppelbindungssysteme hohe Aktivität.

In Abb. 28 ist der Hydrierverlauf für Palladiumacetylacetonat dargestellt. Um die zwei Stufen in der Reaktionsgeschwindigkeit zu zeigen, wurden die Konzentrationen nicht wie in den anderen Diagrammen gegen den Hydriergrad, sondern gegen die Zeit aufgetragen.

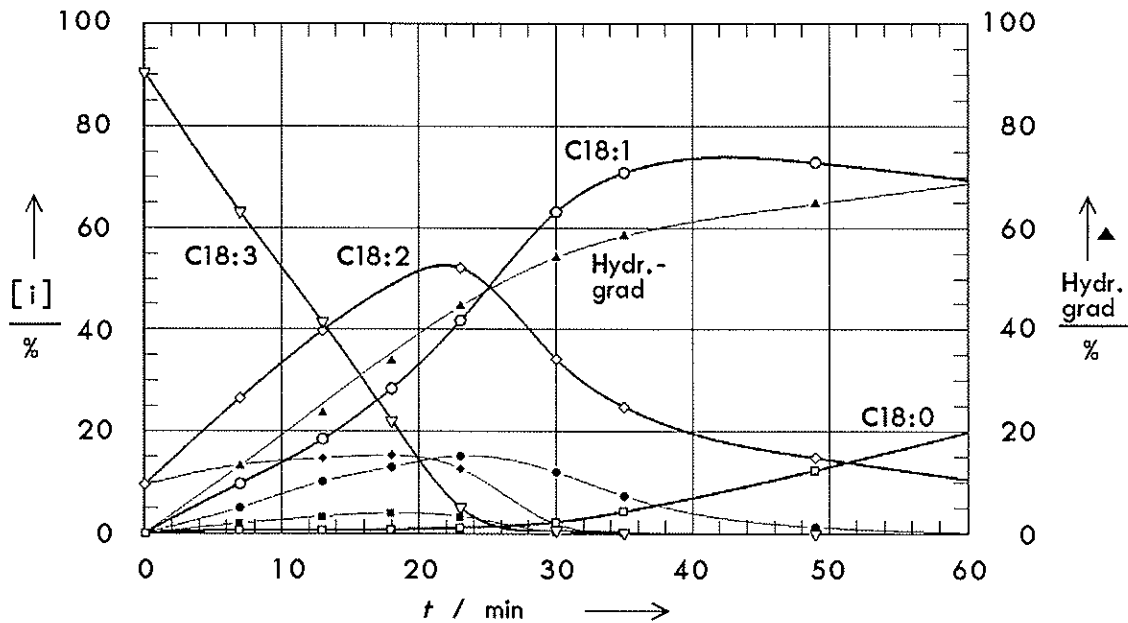


Abb. 28: Hydrierung von Linolensäuremethylester (90%) mit einem homogenen Palladium-ZSL-Katalysator

◆ C18:2(9c,12c) ● C18:2(9c,15c) ■ C18:2(12c,15c)

Ansatz : 5 g = 17 mmol α -Linolensäuremethylester (90%), rektifiziert
 17.5 cm³ Decan, $V_R = 25$ cm³
 0.085 mmol Pd(acac)₂ ($n_{Pd} : n_{Ester} = 1 : 200$)
 0.85 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{Pd} : n_{Al} = 1 : 10$) } in 2 cm³ Decan

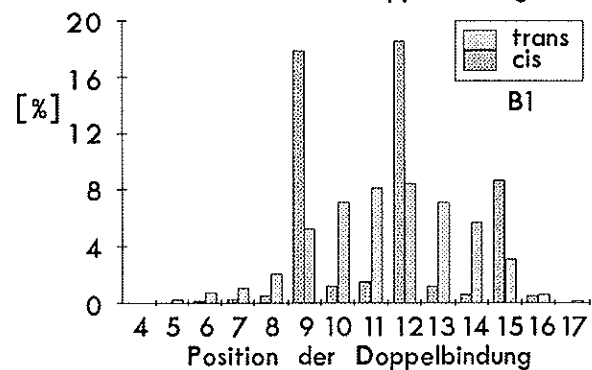
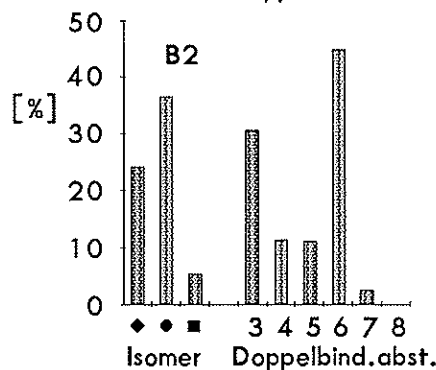
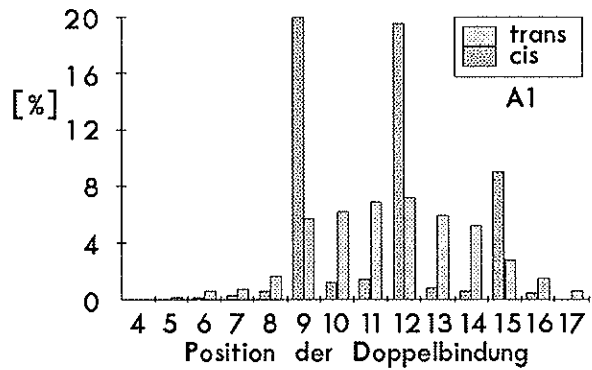
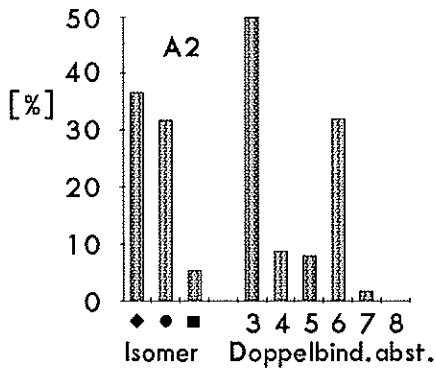
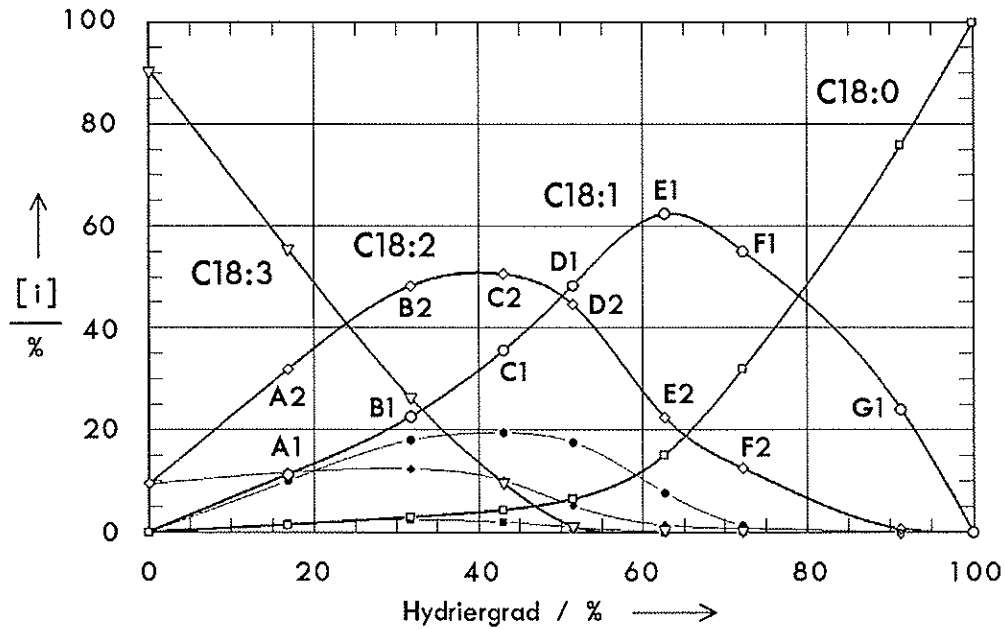
Reaktionsbedingungen: $T = 300$ K (25 °C)
 $p = 300$ kPa (3 bar)

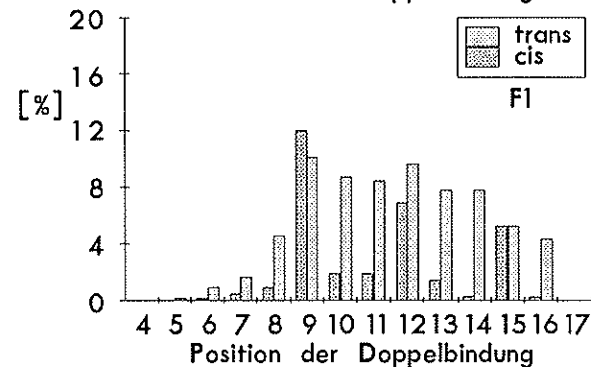
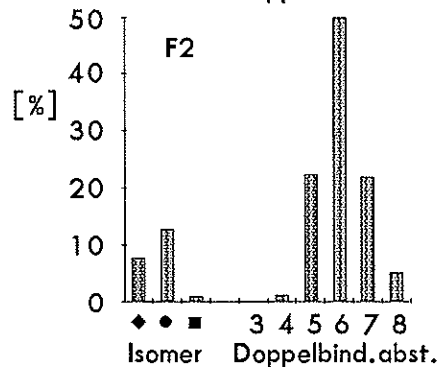
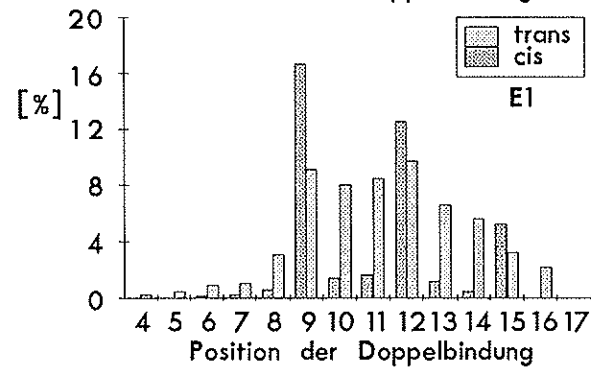
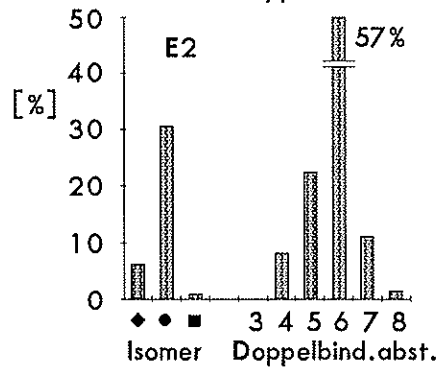
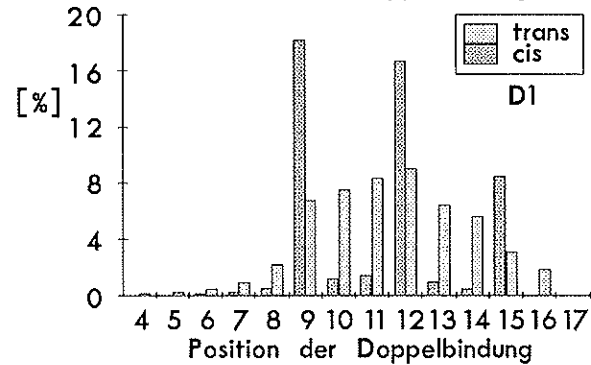
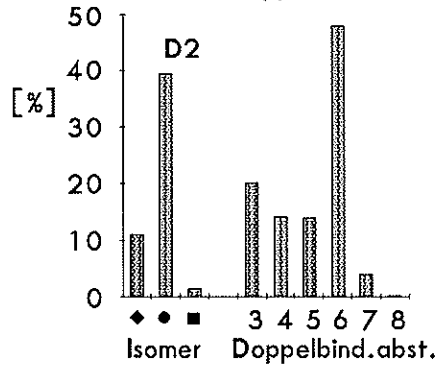
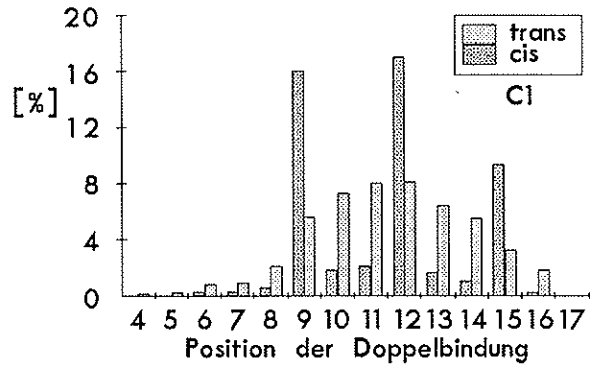
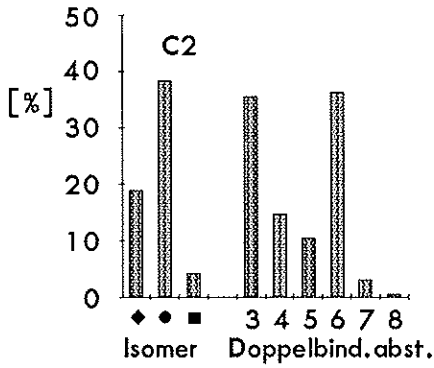
4.5.3 Hydrierung von Leinöl-Fettsäuremethylester mit einem ZSL-Katalysator auf Nickel-Basis

Außer reinem Linolensäuremethylester wurde auch ein Leinöl-Fettsäuremethylester (60% C18:3; 17% C18:2; 20% C18:1; 3% C18:0) mit einem Nickelstearat-Triethylaluminium-Katalysator unter gleichen Bedingungen (siehe Tab. 25) hydriert. Die Aktivität war mit 680 h⁻¹ identisch zu der mit 90% igem Linolensäureester, es konnte ein maximaler Anteil von 41% C18:2 bei einem Restgehalt von 4% C18:3 und maximal 67% C18:1 im Gemisch mit 17% C18:2 und 16% C18:0 erzeugt werden.

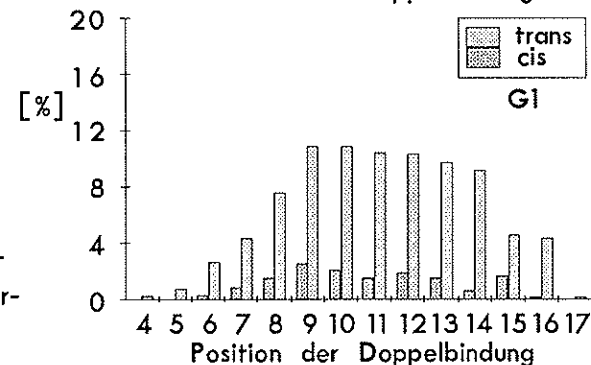
4.5.4 Isomerenverteilung während der Hydrierung von Linolensäuremethylester

Im letzten Versuch der vorliegenden Arbeit wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Linolensäuremethylester (Abschn. 4.4.2) die Isomerenverteilung während der Hydrierung von α -Linolensäuremethylester C18:3(9c,12c,15c) untersucht. Die Zusammensetzungen der C18:2- und C18:1-Fractionen ist nachfolgenden Diagrammen oder der Tabelle in Anhang C zu entnehmen.





links: Zusammensetzung der C18:2-Fraktion nach Isomeren (◆ = 9c, 12c; ● = 9c,15c; ■ = 12c,15c) und Abstand der Doppelbindungen (1,4-Dien = 3; 1,5-Dien = 4;...)



rechts: Zusammensetzung der C18:1-Fraktion nach Position und Konformation der Doppelbindungen

Die Anfangshydrieraktivität des Katalysators beträgt $\alpha^0 = 820 \text{ h}^{-1}$. Der eingesetzte α -Linolensäuremethylester ist nicht isomerenrein, er enthält neben 10% Linolsäuremethylester etwa 1% C18:3-Stellungsisomere, überwiegend γ -Linolensäuremethylester (6c,9c,12c), und 11% trans-Isomere der α -Linolensäure. Während der Hydrierung tritt weitere cis/trans-Isomerisierung auf, die Positionsisomerisierung der Doppelbindungen läuft mit niedriger Geschwindigkeit ab.

Tab. 26: Isomergehalt in der C18:3-Fraktion während der Hydrierung von α -Linolensäuremethylester (Ansatz und Reaktionsbedingungen: siehe Abb. 29)

Hydriergrad / %	0	16.9	31.8	43.0
Umsatz $U_{18:2}$ / %	0	38.7	70.9	89.4
trans-Isomere / %	11.1	17.1	25.9	32.3
Stellungsisomere / %	1.1	1.6	1.2	5.5

Zu Beginn der Hydrierung ist der Anteil an Linolsäuremethylester C18:2(9c, 12c) in der C18:2-Fraktion groß, da dieser bereits im Edukt vorhanden ist. Während der Hydrierung werden primär die Isomeren 9c,12c, 9c,15c und 12c,15c gebildet. Die beiden Verbindungen mit 1,4-Stellung der Doppelbindungen werden gleichzeitig mit der Linolensäure hydriert, so daß sich das 1,7-Dien mit zunehmender Reaktionsdauer in der C18:2-Fraktion anreichert.

In der C18:1-Fraktion fällt der vergleichsweise geringe Anteil an 15-Octadecensäure auf. Die nahe am Molekülende stehende Doppelbindung in 15-Position wird also bevorzugt vor Doppelbindungen in 9- oder 12-Position hydriert.

Abb. 29 (Seite 69/70): Hydrierung von Linolensäuremethylester mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

◆ C18:2(9c,12c) • C18:2(9c,15c) ■ C18:2(12c,15c)

Ansatz: 16.5 g = 56 mmol α -Linolensäuremethylester (90 %); rektifiziert
(0 % C18:0, 0.1 % C18:1, 9.5 % C18:2, 90.4 % C18:3)

kein Lösemittel

0.28 mmol Ni(st)₂ ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200$)
2.80 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) } in 2 cm³ Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25 °C)

$p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar)