

**Prom. Nr. 3545**

# **Über die katalytische Hochdruckreduktion von hydriertem Walratöl**

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

**ERNST HÜRLIMANN**

dipl. Ing.-Chem. ETH  
von Wädenswil (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer  
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Juris-Verlag Zürich  
1964

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,

unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für sein Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Besonders möchte ich auch

Herrn Dr. P. Guyer

für seine wertvollen Anregungen und die mir stets entgegengebrachte grosse Hilfsbereitschaft herzlich danken.

Leer - Vide - Empty

## INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	9
Theoretischer Teil	10
1. Walratöl und verwandte Produkte	10
1.1 Herkunft und Nomenklatur	10
1.2 Pottwalöl	11
1.3 Walratöl, Spermacetiöl	13
2. Fettalkohole	14
2.1 Verwendung und Vorkommen	14
2.2 Gewinnung	14
3. Katalytische Hochdruckreduktion von Fettsäuren, Fettsäureestern und fettsauren Salzen zu Fettalkoholen	16
3.1 Allgemeine Literatur	17
3.2 Reaktionsmechanismus	21
3.3 Katalysatoren	23
3.4 Stabilität der Katalysatoren	27
Praktischer Teil	29
1. Analytisches	29
1.1 Säurezahl und Verseifungszahl	29
1.2 Hydroxylzahl	30
1.3 Kohlenwasserstoffe	31
2. Ausgangsprodukt	31
3. Apparatives und Allgemeines	37
3.1 Chargenversuche	37
3.2 Kontinuierliche Versuche	38
4. Versuche mit Adkins-Katalysatoren	41
4.1 Herstellung der Adkins-Katalysatoren	41
4.2 Vorversuche	42
4.3 Beständigkeit des Adkins-Katalysators Nr. 3	47
4.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Katalysatoraktivität	50
4.5 Reoxydation von behandeltem Katalysator	58
4.6 Katalysatoranalyse	60
4.7 Versuche mit im Handel erhältlichen Katalysatoren	63

<b>5. Versuche bezüglich Daueraktivität mit zinkhaltigen Katalysatoren auf Carbonat- und Oxidbasis</b>	<b>68</b>
<b>5.1 Grundlegende Versuche</b>	<b>69</b>
<b>5.1.1 Katalysatoranalyse</b>	<b>78</b>
<b>5.2 Einfluss der Fällungsart</b>	<b>81</b>
<b>5.3 Einfluss des Gehaltes an Zusatzmetallen im Katalysator Nr. 7</b>	<b>85</b>
<b>5.4 Einfluss des Zinkgehaltes</b>	<b>90</b>
<b>5.5 Einfluss des Chromgehaltes</b>	<b>94</b>
<b>5.6 Schlussfolgerungen</b>	<b>98</b>
<b>6. Kontinuierliche Hydrierversuche</b>	<b>99</b>
<b>6.1 Vorversuche</b>	<b>99</b>
<b>6.2 Einfluss des Druckes auf den Umsatz</b>	<b>102</b>
<b>6.3 Zeitlicher Ablauf der Reaktion</b>	<b>104</b>
<b>7. Berechnung von Umsatz und Ausbeute aus den Kennzahlen</b>	<b>106</b>
<b>7.1 Kontinuierliche Versuche</b>	<b>106</b>
<b>7.2 Chargenversuche</b>	<b>107</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>109</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>
<b>Lebenslauf</b>	



## EINLEITUNG

Die ausgiebigste natürliche Quelle für Fettalkohole stellt das Oel des Pottwales dar, das vor allem Cetyl- und Oleylalkohol neben kleineren Mengen höherer und niederer, gesättigter und ungesättigter Homologen enthält. Zu der Zeit, als die wirtschaftliche Bedeutung der Fettalkohole noch gering war, konnte der Bedarf durch Verseifen dieses tierischen Rohproduktes gedeckt werden.

Als aber 1928 die kapillaraktiven Eigenschaften der Fettalkoholsulfate festgestellt wurden, stieg damit auch das Interesse für deren Ausgangsstoffe. Da die natürlichen Vorkommen der Nachfrage bald nicht mehr zu genügen vermochten und sie zudem die besonders interessanten mittleren Fettalkohole ( $C_{12}$ - $C_{14}$ ) nur in geringer Menge enthalten, wandte man sich der 1925 erstmals beschriebenen katalytischen Hochdruckreduktion von Fettsäureestern zu Fettalkoholen zu. Auf Grund intensiver Forschungsarbeit entwickelte sich dieses neue Verfahren schon in wenigen Jahren zur wichtigsten technischen Herstellungsart von Fettalkoholen. Es kann dabei von Fettsäureestern, inkl. Glyceriden, wie auch von freien, durch Fettspaltung erhaltenen oder synthetisch hergestellten Fettsäuren ausgegangen werden. Als wichtiges Edukt behauptete sich weiterhin das Walratöl, von welchem durch die katalytische Reduktion nun auch die Fettsäurekomponente in Alkohol übergeführt werden konnte.

Im Laufe der Zeit wurden auch für diese Hochdruckreduktion Anlagen für kontinuierlichen Betrieb gebaut, bei denen der Katalysator sich entweder in einem festen Bett befindet oder aber als Pulver den Edukten beigemischt wird, um nach der Reaktion wieder abgetrennt zu werden. Dem Festbettverfahren, das an sich wegen des rein anfallenden Produktes anzustreben wäre, haftet aber noch der Nachteil an, dass der Katalysator wegen Aktivitätsverlusts nach relativ kurzer Zeit ausgewechselt werden muss.

Als Beitrag zu den auch heute noch immer durchgeführten Untersuchungen zwecks Erhaltung stabilerer Kontakte soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, Gründe für den Aktivitätsverlust von Katalysatoren zu ermitteln und durch Variation von Zusammensetzung und Herstellungsart zu möglichst beständigen, für die Reduktion von hydriertem Walratöl geeigneten Kontakten zu gelangen.

## THEORETISCHER TEIL

### 1. Walratöl und verwandte Produkte

#### 1.1 Herkunft und Nomenklatur

Der Pottwal oder Spermwal (*Physeter macrocephalus*) und der Döbling oder Entenwal (*Hyperoodon rostratus*) nehmen unter den Walen eine Sonderstellung ein. Nicht nur durch das Vorhandensein von Zähnen - sie gehören zu den Zahnwalen - , sondern vor allem wegen der merkwürdigen Tatsache, dass fast ihr gesamter Fettvorrat nicht in Form der sonst im Tierreich üblichen Glyceride, sondern als Ester hochmolekularer Alkohole vorliegt. Diese im ganzen Körper als Oel verteilten Ester sind also zu den flüssigen Wachsen zu zählen.

Im Pottwal, dem grössten Zahnwal, findet sich im Schädel unter der äussern Kopfhaut und längs der Wirbelsäule in besonderen Behältern eine flüssige, gelbe, nahezu geruchlose Masse, deren Bezeichnung in der Literatur wechselnd und oft missverständlich ist. Sie wird mitunter als Spermöl, Spermacetiöl, Walratöl, Kopftran usw. bezeichnet, während darunter meistens eine daraus gewonnene, flüssige Fraktion verstanden wird. Die beste Benennung für das gesamte, vom tierischen Körper gelieferte unfraktionierte Produkt ist wohl Pottwalöl. Es kann dann weiter unterschieden werden zwischen Kopföl, Knochenöl und Körperöl, wobei sich das letztere wieder auftrennen lässt in das wichtige Körperspecköl, Muskelfleischöl, Oel aus dem Fettgewebe und andere.

Durch Ausfrieren und Abpressen wird aus dem Pottwalöl, insbesondere dem Kopföl, mit einer Ausbeute von 10 - 15 % der feste Walrat erhalten. Dieses ganz überwiegend aus Cetylpalmitat bestehende, weisse, perlmutterglänzende Wachs weist einen Schmelzpunkt von 42 - 49° C auf und enthält nur sehr wenige ungesättigte Bestandteile.

Walrat ist ein wertvolles Ausgangsprodukt für kosmetische und pharmazeutische Präparate. Ausserdem dient er zur Fabrikation von Appreturmitteln und zur Gewinnung von Cetylalkohol. Besonders früher war ein Gemisch von Walrat und ca. 4 % Bienenwachs eine wichtige Grundsubstanz in der Kerzenindustrie (Normalkerze), doch wird er auch heute noch zur Herstellung von Spezialkerzen verwendet.

Die nach dem Abtrennen des Walrates zurückbleibende flüssige Fraktion wird nun meistens mit Spermacetiöl, Spermöl oder Walratöl bezeichnet.

## 1.2 Pottwalöl

Der Hauptbestandteil des Pottwalöls sind die Wachsester, von denen viele ungesättigt sind, entweder nur in der einen Komponente oder gleichzeitig in der Säure und im Alkohol. Ein meistens nur geringer Anteil besteht aus Glyceriden. Im Specköl bestimmten E. André und Th. François (1) einen Glyceridgehalt von 13 - 18 %, entsprechend ca. 2 % Glycerin, während sich das Muskelfleischöl mit einem Glyceridanteil von 50 % den gewöhnlichen Fetten nähert. Dagegen geben M. Tsujimoto und H. Koyanagi (2) den Glyceridgehalt des Specköls zu 26,5 % an. Nach T. P. Hilditch und J. A. Lovern (3) besteht das Kopföl des Pottwals zu 29 % aus gesättigten Anteilen, die nur zu 2 % aus Glyceriden, dagegen zu 27 % aus Wachsestern bestehen.

An Fettsäuren sind im Pottwalöl sowohl feste (Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-) als auch flüssige (Capryl-, Caprin-, Physeter- (=stereoisomere Myristoleinsäure), Palmitolein-, Oelsäure), daneben in geringer Menge hochungesättigte Säuren mit den Eigenschaften der den Fischgeruch verursachenden Clupanodonsäure ( $C_{21}H_{33}COOH$ ) vorhanden.

Das Unverseifbare ist ein Gemisch aus festen und flüssigen Bestandteilen und enthält im wesentlichen Cetyl- und Oleylalkohol, daneben kleinere Mengen anderer Alkohole, worunter Cholesterin und Glycerin. Als nichtalkoholische Bestandteile wurden der Kohlenwasserstoff Pristan,  $C_{18}H_{38}$  (4), sowie aus dem Specköl zwei Aether,  $C_{18}H_{34}O$  und  $C_{20}H_{38}O$  (5), isoliert. Der Gehalt an Unverseifbarem in einem Oel wird mit 17,5 - 44 % angegeben, wobei Werte unter 30 aber nur für Muskelfleischöl gelten.

Ueber die charakteristische Zusammensetzung eines Kopf- und eines Specköls gibt Tabelle 1 Auskunft. Ein bedeutender Unterschied zwischen diesen beiden Oelen liegt im Grade der Ungesättigtheit. Das Specköl ist stärker ungesättigt als das Kopföl, woraus sich auch erklärt, dass der Walrat vor allem aus letzterem erhalten wird. Aus der Tabelle geht auch hervor, dass die Ungesättigtheit der Oele vor allem von Komponenten mit nur einer Doppelbindung herrührt.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Kopf- und Specköl (6, 7)

			Kopföl %	Specköl %
<b>Alkohole</b>				
ges.:	Myristylalkohol	$C_{14}H_{30}O$	8	-
	Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	44	25
	Stearylalkohol	$C_{18}H_{38}O$	6	1
unges.:	Physeterylalkohol ( $\Delta^5$ )	$C_{14}H_{28}O$	Spuren	-
	Zoomarylalkohol ( $\Delta^9$ )	$C_{16}H_{32}O$	4	-
	Oleylalkohol ( $\Delta^9$ )	$C_{18}H_{36}O$	28	66
	Eicosenol	$C_{20}H_{40}O$	10	8
	Eicosatetraenol	$C_{20}H_{34}O$	Spuren	Spuren
	Docosapentaenol	$C_{22}H_{36}O$	Spuren	Spuren
<b>Säuren</b>				
ges.:	Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	3,5	-
	Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	16	1
	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	14	5
	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	8	6,5
	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	2	-
unges.:	9-Decensäure	$C_{10}H_{18}O_2$	Spuren	-
	Denticetsäure ( $\Delta^5$ )	$C_{12}H_{22}O_2$	4	Spuren
	Physetersäure ( $\Delta^5$ )	$C_{14}H_{26}O_2$	14	4 *)
	Palmitoleinsäure ( $\Delta^9$ )	$C_{16}H_{30}O_2$	15	26,5
	Oleinsäure ( $\Delta^9$ )	$C_{18}H_{34}O_2$	17	37
		$C_{20}H_{40-x}O_2$	6,5 (-2H)	19 (-10H)
		$C_{22}H_{44-x}O_2$	-	1 (-4H)

\*) auch stereoisomere Myristoleinsäure ( $\Delta^9$ )

### 1.3 Walratöl, Spermacetiöl

Das nach dem Abpressen des festen Walrats zurückbleibende Walratöl (Spermacetiöl) ist meist hellgelb, ziemlich dünnflüssig und weist bei 20° C eine Dichte von 0,872 - 0,880 auf. Da es sich verglichen mit andern flüssigen Fetten als ausserordentlich beständig gegen äussere Einflüsse, besonders gegen Luftoxydation, verhält, nicht polymerisiert, nicht ranzig wird und nahezu geruchlos ist, eignet es sich besonders für Schmierzwecke. Es wird als Spindelöl, Maschinenöl und Spezialschmieröl für feine Instrumente, z. B. für Uhren und optische Geräte, hoch geschätzt. Als sehr günstig für diese Verwendungszwecke wirkt sich der geringe Einfluss der Temperatur auf die Viskosität aus. Weitere Anwendung findet Spermacetiöl in der Lederindustrie und wie Walrat in der Pharmazie.

Daneben ist Walratöl aber auch ein wichtiger Rohstoff zur Gewinnung von Fettalkoholen. Durch Reduktion mit selektiv wirkenden Katalysatoren gelingt es, den Grossteil der ungesättigten Komponenten in die entsprechenden ungesättigten Alkohole überzuführen, die wirtschaftlich eine sehr bedeutende Rolle spielen.

Da sowohl die Doppelbindungen der Fettsäuren wie auch der Fettalkohole durch Hydrierung abgesättigt werden können, lässt sich durch Härtung sogenanntes hydriertes Walratöl gewinnen, das mit einem etwas höheren Schmelzpunkt als Walrat ein diesem sonst sehr ähnliches Produkt darstellt. Dieses praktisch nur aus gesättigten Estern bestehende Wachs kann natürlich ebenfalls katalytisch zu einem Gemisch von Fettalkoholen reduziert werden.

Das Verseifbare eines Spermacetikopfes besteht zu mehr als 50 % aus gesättigten Säuren, deren Molekulargewicht geringer ist als das der Palmitinsäure. An diesen enthält es - neben der Palmitinsäure - im wesentlichen Caprin-, Laurin- und Myristinsäure, an ungesättigten Laurolein- und Myristoleinsäure.

Das Unverseifbare setzt sich nach T. P. Hilditch (8) aus 45 % Cetyl-, 27 - 30 % Oleyl-, 4 % Hexadecenyl-, 8 % Tetradecenyl-, 6 % Octadecyl- und 1 % Laurylalkohol zusammen. Der Rest besteht aus ungesättigten Alkoholen der C<sub>20</sub>-Reihe.

Nach T. P. Hilditch und J. A. Lovern (9) haben die niedrigmolekularen Säuren (Caprin-, Laurin- und Myristinsäure) eine ausgesprochene und wesentlich stärkere Neigung als die Palmitinsäure, sich mit Alkoholen mit 14, 16 und 18 C-Atomen zu verestern, sodass hauptsächlich das Vorliegen von Cetylaurat und -myristat, dagegen das von Cetylpalmitat nur in weit geringerem Masse zu beobachten ist. Etwa 24 % des Oels bestehen aus Estern gesättigter Säuren mit ungesättigten Alkoholen, 18 % aus solchen von ungesättigten Säuren mit gesättigten Alkoholen, während bei 29 % der Ester beide Komponenten ungesättigt sind. Der Rest besteht aus voll gesättigten Anteilen.

## 2. Fettalkohole

### 2.1 Verwendung und Vorkommen

Die grösste Verwendung haben die Fettalkohole in Form ihrer Sulfate, und zwar vorwiegend der Natriumsalze der sauren Ester der Schwefelsäure. Diese sind bekannt als neutrale, säure- und härtefeste Waschmittel, sowie als Hilfsstoffe für die verschiedensten Zwecke in der Textilindustrie.

Weitere Bedeutung haben sie als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Alkylchloriden, Aminen und anderen Verbindungen, die durch Reaktionen der Hydroxylgruppe zugänglich sind. Auf Grund einer ihrer wichtigsten Eigenschaften, der sie im Gegensatz zu den Paraffinen auszeichnenden Dispergierbarkeit, die auf dem Vorhandensein der hydrophilen OH-Gruppen beruht, werden freie höhere Fettalkohole als Salbengrundlage in der Pharmazie und als Cremegrundstoffe in der Kosmetik verwendet. Den Bohnerwachsen, Schuhcremen und andern industriellen Produkten werden sie als Wachskomponenten zugesetzt und in beschränktem Umfang finden sie wegen ihrer filmbildenden Eigenschaften als Schmiermittel Anwendung. Die kurzkettigen sind wichtig als Riechstoffkomponenten.

In der Natur kommen die niedrigeren gesättigten Fettalkohole als Esterkomponenten in den ätherischen Oelen verschiedener Pflanzen vor. Am häufigsten sind jedoch sowohl die gesättigten als auch die ungesättigten Fettalkohole in den im vorhergehenden Kapitel besprochenen Oelen maritimer Säugetiere zu finden, wo sie ebenfalls als Ester vorliegen.

### 2.2 Gewinnung

Zur technischen Gewinnung von Fettalkoholen kommen heute vor allem fünf Verfahren in Betracht:

- Verseifung von Wachsen
- Reduktion von Fettsäureestern durch Natrium und Alkohol
- Oxo-Synthese
- Ueberführung von Olefinen in Alkoholate
- Katalytische Hochdruckreduktion

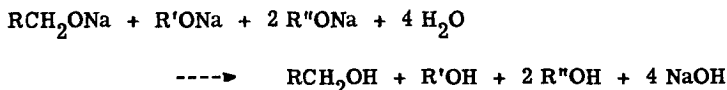
Die Verseifung von Wachsen, auf die man bis zur Jahrhundertwende fast ausschliesslich angewiesen war, und von der schon M. E. Chevreul (10) bei der Isolierung des Cetylalkohols aus dem Spermöl im Jahre 1817 Gebrauch machte, hat auch heute noch eine gewisse Bedeutung. Vor allem findet sie Anwendung bei der Verarbeitung von Walrat, Walratöl und Wollfett.

Mit der von L. Bouveault und G. Blanc (11 - 13) entdeckten und im Jahre 1903 veröffentlichten Methode der Reduktion von Estern mit Natrium und niedermolekularem Alkohol war auf dem Gebiete der Gewinnung von Fettalkoholen ein bedeutender Fortschritt zu verzeichnen. Vom klassischen, auf die beiden Begründer zurückgehenden Verfahren entstanden im Laufe der Zeit zwei Varianten, die in den amerikanischen Firmen Du Pont und Procter & Gamble entwickelt wurden (14).

Die Natriumreduktion, die auf der Bildung von naszierendem Wasserstoff durch die Einwirkung von metallischem Natrium auf niedrige Alkohole beruht, erfolgt nach V. L. Hansley (15) nach folgendem Schema:



Die entstandenen Alkoholate werden anschliessend mit Wasser verseift:

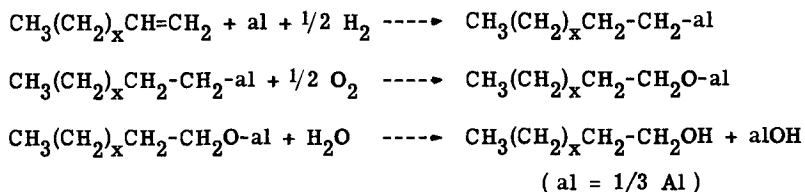


Als niedrige Alkohole finden vorwiegend sekundäre mit vier bis sechs Kohlenstoffatomen Verwendung.

Nach diesem Verfahren lassen sich sowohl Ester von Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen als auch Oele und Fette mit sehr hohen Ausbeuten in Fettalkohole überführen. Ein wichtiger Vorteil gegenüber der weiter unten genannten katalytischen Reduktion liegt darin, dass das Glycerin nicht abgebaut wird und gewonnen werden kann. Von grosser Bedeutung ist ferner, dass bei der Reduktion mit Natrium die Doppelbindungen nicht angegriffen werden. Deshalb ist sie zur Darstellung von ungesättigten Alkoholen eine sehr wichtige Arbeitsmethode.

Als Ergänzung zur Gewinnung von Fettalkoholen aus natürlichen Quellen werden auch synthetische Wege, ausgehend von Kohlenwasserstoffen, die die moderne Petrochemie liefert, besprochen. Dazu gehört die Oxo-Synthese, bei der endständige Olefine, Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter der katalytischen Wirkung von Kobaltcarbonylverbindungen zu Aldehyden umgesetzt werden, die meistens ohne weitere Isolierung in einer zweiten Reaktionsstufe zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden.

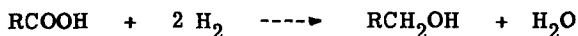
Ein zweiter Weg, Alkohole aus  $\alpha$ -ungesättigten Olefinen herzustellen, führt über die nach K. Ziegler (16, 17) leicht zugänglichen Aluminiumalkyle und deren Oxydation mit Luftsauerstoff zu den Alkoholaten, welche dann nur noch zu den Alkoholen verseift zu werden brauchen. Das gesamte Reaktionsschema lautet folgendermassen:



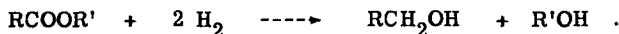
Das weitaus wichtigste Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen ist die katalytische Reduktion von Fettsäuren und ihren Derivaten mit Wasserstoff, die im nächsten Kapitel eingehend behandelt werden soll.

### 3. Katalytische Hochdruckreduktion von Fettsäuren, Fettsäureestern und fettsauren Salzen zu Fettalkoholen

Die katalytische Hochdruckreduktion von Fettsäuren oder ihren Estern zu Fettalkoholen, die sich im Laufe der Zeit zu einem sehr bedeutenden grosstechnischen Prozess der organischen Chemie entwickelte, verläuft nach den folgenden Summengleichungen:



bzw.



Als Ausgangsmaterial für dieses Verfahren kommen praktisch alle Fettsäuren von C<sub>6</sub> bis etwa C<sub>22</sub>, pflanzlicher oder tierischer Herkunft oder auch die durch Oxydation von Paraffinen gewonnenen synthetischen Fettsäuren gleicher Kettenlänge, in Betracht. Statt der freien Fettsäuren werden vielfach ihre neutralen Ester verwendet, sodass für die betreffenden Apparaturen weniger beständige und damit billigere Materialien verwendet werden können. Dies hat zudem den Vorteil, dass bei der Umesterung der Fettsäuren von Glyceriden das wertvolle Glycerin gewonnen werden kann. Neben den durch Umesterung erhaltenen, als Ausgangsstoffe für den Reduktionsprozess dienenden Produkten sind hier auch die zum grössten Teil aus Wachsestern bestehenden tierischen Rohprodukte, wie sie im Kapitel 1 beschrieben wurden, zu nennen.

Bei Verwendung von gewöhnlichen Reduktionskatalysatoren werden vorhandene Doppelbindungen abgesättigt. Da aber ungesättigte Fettalkohole von grossem technischem Interesse sind, suchte und fand man Katalysatoren, die es heute ermöglichen, auch nach diesem Verfahren ungesättigte Fettalkohole zu produzieren.



### 3.1 Allgemeine Literatur

Ueber die Reduktion von hydriertem Walratöl wurden in der Literatur keine Angaben gefunden. Hingegen stiess man auf Publikationen, die die Reduktion des ungehärteten Produktes zum Gegenstand haben. So beschreiben H. Nobori und Mitarbeiter (18) Reduktionsversuche unter Zusatz eines Gemisches von Kupferoxid und Zinkoxid als Katalysator, und in einem Patent der Deutschen Hydrierwerke A. - G. (19) wird die Reduktion von Spermöl als Beispiel der Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen angeführt. Meistens jedoch wird Spermöl nur in Patenten im Rahmen von Aufzählungen möglicher Ausgangsprodukte für die Reduktion genannt. Es wird deshalb in der folgenden Literatur aus dem ganzen Gebiet der katalytischen Hochdruckreduktion besprochen, wobei es aber im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, sämtliche bekannten Artikel und vor allem Patente zu erwähnen.

Als Begründer der katalytischen Hochdruckreduktion kann O. Schmidt bezeichnet werden, der im Jahre 1925 zur katalytischen Herstellung höhermolekularer Alkohole aus Fettsäureestern ein Patent anmeldete (20). Aber erst einige Jahre später folgten weitere Publikationen über Arbeiten auf diesem Gebiet. In Deutschland waren dies diejenigen von W. Schrauth, O. Schenck und K. Stieckdorn (21 - 24), sowie des Erfinders der Fetthärtung, W. Normann (25), und O. Schmidt (26). In Amerika erhob W. A. Lazier von der E. I. du Pont de Nemours & Co. Patentansprüche (27, 28) und H. Adkins und K. Folkers (29) veröffentlichten Versuchsergebnisse über Reduktionsversuche mit Estern. 1931 stellten S. Ueno und R. Yamasaki (30) fest, dass bei der Hydrierung von Fischölen höhere Alkohole gebildet werden, womit auch in Japan der Anstoss zu reger Forschertätigkeit auf dem Gebiete der katalytischen Hochdruckreduktion gegeben war.

H. Adkins und K. Folkers (29) erzielen bei der Reduktion von Fettsäureestern schon sehr gute Alkoholausbeuten von 80 - 98 %. Bei 220 at und 250° C verwenden sie Kupfer- und Nickelchromit als Katalysatoren.

Von den deutschen Forschern benützen W. Schrauth und seine Mitarbeiter (24) ebenfalls Mischkatalysatoren wie Kupferchromat, Zink-Kupferchromat, Nickel-Kupferzinkat und andere, daneben aber auch Nickel und Kupfer allein. Sie finden für bestimmte Katalysatoren bestimmte Schwellenwerte von Temperatur und Druck, die für den Charakter der Endprodukte entscheidend sind. Im allgemeinen führen energiereiche Bedingungen zur Reduktion bis zum Kohlenwasserstoff.

O. Schmidt (26) ist im Gegensatz zu H. Adkins und K. Kolkers (29) und W. Schrauth (24), die den Druck als massgebenden Faktor bei der Reduktion der Carboxylgruppe betrachten, der Ansicht, die Aktivität des Katalysators sei ausschlaggebend. Es gelang ihm die Reduktion von Oelsäureäthylester zu Octadecylalkohol mit einem Kupferchromit-Katalysator bei Atmosphärendruck.

Mit typischen Hydrierungskatalysatoren wie Nickel, Kupfer und Kobalt arbeitet W. Normann (25). Um das sehr leichte Vergiften besonders von Kupfer durch in den Ausgangsstoffen enthaltene Alterungsprodukte auszuschalten, empfiehlt er, nur frisch raffinierte Ester oder frische Fettsäuren zu verwenden.

R. Burks jr. und H. Adkins (31) befassen sich mit dem Gleichgewicht zwischen Ester, Wasserstoff und Alkohol. Es wird gezeigt, dass die katalytische Reduktion von Myristinsäuremethylester gemäss der Gleichgewichtsreaktion  $\text{RCOOCH}_2\text{R}' + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{RCH}_2\text{OH} + \text{R}'\text{CH}_2\text{OH}$  verläuft, und dass die nach der Reduktion noch vorhandene Estermenge die gleiche ist wie diejenige bei der Einwirkung von Tetradecanol auf Methanol in Gegenwart von Wasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen. Die Gleichgewichtskonzentration der Ester liegt bei Drucken zwischen 170 und 300 at in der Grössenordnung von 1 %. Ihre Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck wird nachgewiesen.

Auf Grund der Erkenntnis, dass ein hohes Verhältnis von Katalysator zu Ester die Reduktion der Ester bei viel niedrigerer Temperatur durchzuführen erlaubt, wird von H. Adkins und R. Billica (32) eine Vielzahl von Ester mit grosser Katalysatormenge reduziert. Die angewandten Temperaturen betragen dabei 25 - 150° C. Im Falle des Methylaurats dauert die Reduktion mit 1 1/2-facher Menge Kupfer-Chrom-Oxid als Katalysator bei 150° C und 350 at für 80 %ige Ausbeute an Dodecanol 13 1/2 Stunden. Dabei wird in methanolischer Lösung gearbeitet.

Als eine der ersten japanischen Arbeiten ist diejenige von R. Oda (33) bekannt, die dieser als Fortsetzung der Versuche von W. Schrauth und W. Normann ausführte. Mit Kupfer-Kieselgur-Katalysator reduziert er bei hohem Druck Stearinsäure, Aethylstearat und verschiedene pflanzliche Oele mit ca. 80 %iger Ausbeute. In Gegenwart von Lösungsmitteln stellt er unter gleichen Bedingungen praktisch keine Reduktion fest.

Eine ganze Reihe von Veröffentlichungen stammt von S. Ueno und diversen Mitarbeitern. Untersuchungen von S. Ueno und S. Takehara (34) haben Reduktionen bei mässigen Drucken zum Gegenstand, die ergeben, dass mit nur 25 at Anfangsdruck bei Temperaturen von 270 - 325° C 60 - 70 %ige Fettalkoholausbeuten aus Cocosfett, Cocosfettsäurenmethyl- und -amylestern, Olivenöl, Spermöl und Buckelwaltran erzielt werden können. Als Katalysatoren werden verschiedene

Kupfer-Chrom-Oxid-Kontakte, auch bariumhaltige, mit oder ohne Trägern, zum Teil aktiviert mit Essigsäure, verwendet. Es wird eine beträchtliche Kohlenwasserstoffbildung beobachtet.

Zum Teil dieselben Katalysatoren werden in den Versuchen von S. Ueno und S. Ueda (35) eingesetzt. Dazu kommen noch Kupferchromat und Kupfercarbonat. Bei Anfangsdrucken von 100 - 120 at und Temperaturen von 270 - 320<sup>o</sup> C werden aus Cocosfett mehr als 90 %ige Alkoholausbeuten erzielt, wobei nur wenig Kohlenwasserstoff gebildet wird. Bei Verwendung von Nickelcarbonat als Katalysator werden vor allem Kohlenwasserstoffe erhalten. S. Ueno und R. Komatsu (36) beschreiben die Hydrierung von aus Cocosnussöl erhaltenen Kupferseifen bei 30 - 70 at und ca. 280<sup>o</sup> C, wobei ein Ansteigen der Verseifungszahl des Produktes mit fallendem Druck beobachtet wird. S. Ueno und S. Matsuda (37) geben die Erzielung hoher Alkoholausbeuten an bei der katalytischen Reduktion von Fettsäureestern unter Verwendung von Gemischen zweier Oxide von Chrom, Kupfer, Aluminium, Magnesium und Zink, sowie Kupfer-Chrom-Barium als Katalysator und niederem Druck. Als optimale Temperatur wird 275 - 305<sup>o</sup> C bei einer Kontaktzeit von 120 - 130 Minuten genannt. Mit Raney-Nickel als Katalysator reduzieren S. Ueno, S. Komori und A. Kishimoto (38) Cocosnussölfettsäuren zu Alkoholen. Als beste Bedingungen werden angegeben: 205 - 210<sup>o</sup> C und 100 at Anfangsdruck bei einer Reaktionsdauer von fünf Stunden. Es wird 10 % Katalysator zugesetzt und eine Ausbeute von 71 % erzielt, ohne dass dabei merkliche Nebenreaktionen auftreten.

Ebenfalls mit Nickel-Katalysatoren arbeitet L. Palfray (39 - 41). Im Falle der Reduktion von Aethylaurat und Butylstearat bei 240<sup>o</sup> C und einem Anfangsdruck von 150 at in der Kälte werden Ausbeuten von 62 % erzielt, wobei die Produkte frei von Verunreinigungen sind.

S. Matsuda und R. Toyoda (42) führen schon früher durchgeführte Versuche (43) kontinuierlich in technischem Massstab durch. In 100, 240 und 780 Liter fassenden Reaktoren wird mit Kupfer-Chrom-Oxid-Kontakten ein Cocosnussöl sowie dessen niedrig siedende Fraktionen bei 170 - 190 at und 290 - 300<sup>o</sup> C reduziert. Auf Grund der günstigen Säurezahlen der Produkte wird auf ziemlich gute Ausbeute geschlossen.

Einen Katalysator gleicher Zusammensetzung verwenden D. M. Maiorov und D. V. Mushenko (44). Ihnen gelingt die Umsetzung eines C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> Fettsäuregemisches bei 230 - 240<sup>o</sup> C und 300 at zu 93 %. Das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Säure beträgt 200 : 1 und die Volumengeschwindigkeit 0,15 Liter/Liter Katalysator und Stunde.

Die Einflüsse von Temperatur, Druck, Reaktionszeit, Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs, relativer Wasserstoffkonzentration und Art und Menge des Katalysators auf die Ausbeute bei der Reduktion von Sonnenblumen-, Cocos- und Palmkernöl werden von E. Haidegger, J. Karolyi und A. Zalai (45, 46) ermittelt, und zwar sowohl für den diskontinuierlichen als auch für den kontinuierlichen Prozess. Der Katalysator befindet sich dabei aber nicht in einem festen Bett, sondern wird den Edukten beigemischt. Der Wasserstoff enthält 25 % Stickstoff, als höchste Ausbeute wird 89 % erreicht.

Dieses Slurry-Verfahren wird auch bei der 1954 eingeweihten Anlage der Société Sinnova bei Toulouse, der damals am meisten produzierenden Europas, angewandt, die von A. Bernard (47) beschrieben wird. Die Arbeitsbedingungen betragen 300 - 350 at und 300<sup>o</sup> C und der aus Naturgas stammende Wasserstoff enthält ebenfalls 25 % Stickstoff. Der Katalysator ist ein Metalloxid.

Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Variablen und über die Reaktionskinetik führt J. W. Marcovich (48) bei der Reduktion von Baumwollsaatöl mit Nickel als Katalysator durch. Die angewandten Drucke betragen 10-100 at und die Temperaturen 100 - 135<sup>o</sup> C. Es wird festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Temperatur, der Katalysatorkonzentration und der 0,58. Potenz des Druckes ist.

Abschliessend sollen nun noch die am hiesigen Institut über die katalytische Hochdruckreduktion durchgeführten Promotionsarbeiten aufgeführt werden.

K. Jaberger (49) reduziert alle gesättigten Fettsäuren von C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub> mit gerader und ungerader Zahl von C-Atomen mit Kupferoxid und Kupfer-Chrom-Oxid als Katalysatoren unter Einhaltung der bei der Reduktion von Laurinsäure ermittelten optimalen Bedingungen (5 % Katalysator, 300<sup>o</sup> C, 250 at). Es zeigt sich dabei, dass ein rascher Uebergang von den praktisch vollständig reduzierbaren höhermolekularen Fettsäuren zu den schwer reduzierbaren niedrigmolekularen Fettsäuren besteht. Der Bereich, in welchen dieser Uebergang fällt, hängt von der Art des Katalysators ab. Er schliesst bei Kupfer-Chrom-Oxid die Säuren mit 10 bis 7 C-Atomen, bei Kupferoxid die Säuren mit 7 bis 5 C-Atomen ein.

In zwei weiteren Arbeiten wird dem Verhalten des aus Glyceriden stammenden Glycerins bei der katalytischen Reduktion besondere Aufmerksamkeit geschenkt. U. Sollberger (50) untersucht die katalytische Hochdruckreduktion von freiem und mit Fettsäuren verestertem Glycerin unter solchen Bedingungen, bei denen die Fettsäuren zugleich zu Fettalkoholen reduziert werden. Als Katalysatoren benützt er metallische vom Typ des Raney-Nickels und Kupferchromit. Basierend auf den bei der Glycerinreduktion gewonnenen Erkenntnissen wird die katalytische Reduktion von

Tristearin und Tributyrin in bezug auf die Glycerin- und Fettalkoholbildung studiert. Es kann entgegen früherer Literaturangaben nachgewiesen werden, dass bei der Wahl geeigneter Reduktionsbedingungen das mit Fettsäuren veresterte Glycerin bei der Herstellung von Fettalkoholen nicht quantitativ zu Propandiol und Propylalkohol reduziert wird, sondern zu einem wesentlichen Teil erhalten bleibt.

In Fortsetzung der Arbeit von U. Sollberger (50) führt R. Himmel (51) weitere Versuche über die Reduktion von Tristearin durch mit dem Ziel, die Glyceridreduktion derart zu leiten, dass nebst der Gewinnung von Fettalkoholen ein möglichst grosser Anteil des Glycerins erhalten bleibt. Durch Anwendung von Kupfer-Zink-Katalysatoren bei Temperaturen von nur 200<sup>o</sup> C, jedoch Drucken bis 1000 at gelingt es ihm, über 95 % des Glycerins unverändert zu gewinnen. Neben Stearylalkohol entsteht hierbei aber ein grosser Anteil von Stearinsäure-Stearylester, der unter diesen relativ milden Bedingungen nur langsam reduziert wird.

M. Sommaruga (52) reduziert aliphatische Dicarbonsäuren bis zu 21 C-Atomen oder ihre Ester mit Kupfer-Chrom-Barium-Oxid und Kupferoxid als Katalysatoren. Je nach Kettenlänge und freier oder veresteter Säure sind verschiedene Reaktionsbedingungen erforderlich. In bestimmten Fällen werden überwiegend die den Säuren entsprechenden Glycole erhalten, daneben bilden sich aber auch einwertige Alkohole, Kohlenwasserstoffe, cyclische Verbindungen und Kondensationsprodukte.

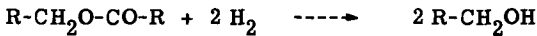
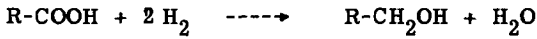
In seiner Arbeit über ein weiteres Spezialgebiet der katalytischen Hochdruckreduktion legt G. A. Nussberger (53) das Hauptgewicht auf die Erzielung möglichst grosser Ausbeuten an Diolen bei der Reduktion von Oxy-carbonsäuren. Die verwendeten Katalysatoren sind ebenfalls Kupfer-Chrom-Barium-Oxid und Kupferoxid. Am Beispiel des  $\alpha$ -Oxylaurinsäuremethylesters werden die Reaktionsbedingungen in bezug auf Temperatur, Druck und relativer Katalysatormenge studiert.

Schliesslich seien noch die zwei Arbeiten von E. A. Duintjer (54) und E. A. Froehlich (55) erwähnt, die beide die selektive Reduktion ungesättigter Ausgangsstoffe wie Oelsäure und Linolsäure zu ungesättigten Produkten betreffen.

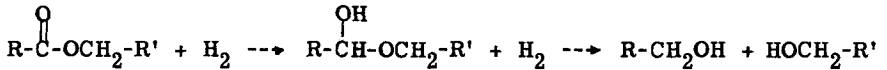
### 3.2 Reaktionsmechanismus

Ueber den Reaktionsmechanismus bei der Reduktion freier Säuren scheint heute Klarheit zu bestehen, kommen doch die Verfasser dreier Arbeiten zum gleichen Ergebnis. S. Matsuda und R. Toyoda (43), T. Yamauchi, S. Matsuda und H. Shinohara (56) wie auch E. A. Froehlich (55) geben als Hauptreaktion die Reduktion der freien Säure zum Alkohol an, der in einer Nebenreaktion die Veresterung von gebildetem Alkohol mit noch vorhandener Säure parallel verläuft. Da

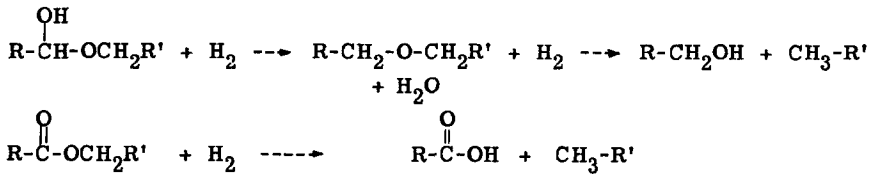
die Veresterung rascher erfolgt als die nachfolgende Reduktion des Esters, diese aber langsamer vor sich geht als die Reduktion der freien Säure, so wird die Esterreduktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Zusammenstellung aller ablaufenden Reaktionen lautet demnach folgendermassen:



Für die Reduktion von Fettsäureestern gibt W. Normann (25) schon 1931 einen Reaktionsmechanismus an, der über das Halbacetal als Zwischenstufe führt:

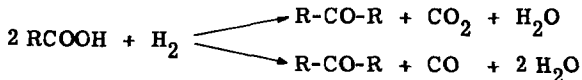


Zwei weitere Mechanismen werden für die Bildung von Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen. Einer führt vom Halbacetal über den Aether, ein zweiter vom Ester direkt zur freien Säure und dem Kohlenwasserstoff:

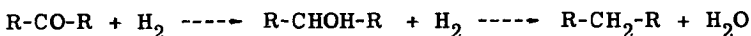


Während das Halbacetal nicht nachgewiesen werden konnte, gelang es W. Normann, den Aether zu isolieren.

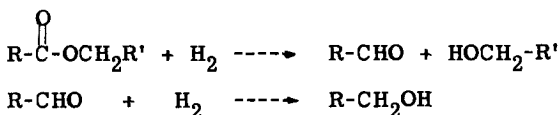
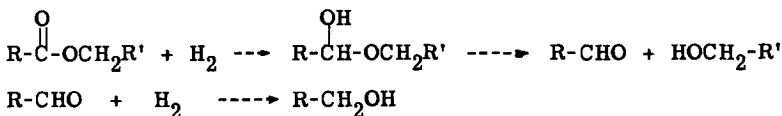
Eine mögliche Reaktionsfolge, die schlussendlich ebenfalls zum Kohlenwasserstoff führt, geben Y. Tanaka, R. Kobayashi und Y. Fukushima (57) an, die bei der Reduktion von Stearinsäure mit Nickel-Kupfer-Hydroxid als Katalysator bei 300 - 400<sup>o</sup> C und hohem Druck Stearon und Pentatriacontan erhalten:



Anschliessende Reduktion des Ketons ergibt den Kohlenwasserstoff:



H. Adkins (58) postuliert zwei Reaktionsmechanismen für die Reduktion vom Ester zum Alkohol. Der erste führt über das Halbacetal und den Aldehyd, der zweite vom Ester direkt über den Aldehyd zum Alkohol:



Einen detaillierten Reaktionsmechanismus schlägt R. Himmel (51) für die von ihm untersuchte Hochdruckreduktion von Tristearin vor.

### 3.3 Katalysatoren

In der Vielzahl der zur Herstellung von gesättigten Fettalkoholen geeigneten Katalysatoren nehmen diejenigen auf der Basis von Kupfer eine bedeutende Stellung ein, wobei auch bloss elementares Kupfer eingesetzt wird. Daneben werden auch häufig Kobalt und Nickel als Hauptkomponenten genannt (20, 25, 49-53, 59-74). Neben diesen drei Metallen werden noch eine ganze Menge andere Metalle oder Metalloxide als Grundsubstanzen vorgeschlagen, z. B. Zinn, Cadmium, Blei, Eisen (75), Silber oder Silberoxid (76, 77), Indium, Quecksilber, Thallium, Wismut (78), Mangan-, Chrom-, Vanadium-, Molybdänoxid (79), Rutheniumdioxid (80, 81) und Rheniumheptoxid (82), und in vielen Fällen werden diesen die verschiedensten Zusätze als Promotoren beigemischt (75, 79, 83-98). Als solche werden z. B. Erdalkalioxide, Eisen und Eisenoxide oder allgemeiner Verbindungen der Metalle der 1. - 7. Gruppe des periodischen Systems oder Metalle der 2. - 4. Gruppe empfohlen. Als sehr aktiver Kontakt wird Kupfercarbonat genannt (99-101) und selbstverständlich wurde schon mit den verschiedensten Gemischen gearbeitet (18, 22, 24, 102, 103). Als Katalysatoren wirksam sind auch die Schwermetallsalze der Fettsäuren (71, 104-108), und in vereinzelten Fällen sind Schwermetallsulfide und -selenide erwähnt (109).

Als besondere Gruppe sollen die Kupfer-Chrom-Oxid-Kontakte, die vielfach auch als Kupfer-Chromit-Katalysatoren bezeichnet werden, sowie ähnliche Kombinationen aufgeführt werden (29, 32, 34, 35, 37, 49, 50, 52, 53, 58, 110-128). Nach H. Adkins, der solche als erster eingehend verwendete und untersuchte, sind die äusserst aktiven Kupfer-Chrom-Oxid-Kontakte unter dem Namen "Adkins-Katalysatoren" bekannt. Vielfach wird als Promotor Barium zugesetzt. Häufig werden Katalysatoren auf Trägern wie Kieselgur, Silicagel, aktivem Aluminiumoxid oder Kohlenstoff verwendet.

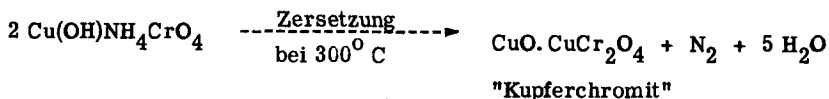
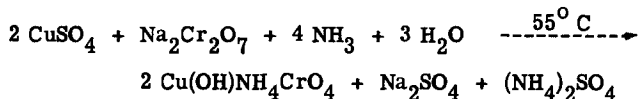
Hier sei auch ein Ueberblick über Katalysatoren gegeben, die bei der Hochdruckreduktion ungesättigter Verbindungen die Doppelbindung nicht oder nur sehr wenig angreifen, wohl aber die Carboxylgruppe reduzieren. Die Mehrzahl all dieser selektiv wirkenden Kontakte sind Kombinationen mit Cadmium als einer der Hauptkomponenten, z. B. Kupfer-Cadmium, Cadmium-Chrom-Oxid und Kupfer-Chrom-Cadmium-Oxid.

Ebenfalls selektive Reduktion erfolgt bei Verwendung von Zinkstaub oder Zink enthaltenden Katalysatoren wie Zink-Kobalt, Zink-Chrom-Oxid, Zink-Aluminium-Oxid, Eisen-Zink-Oxid, basischem Zinkcarbonat usw. Schliesslich werden auch Gemische von Cadmium- und Kupferseifen oder Cadmiumseifen in Kombination mit einem kupferhaltigen Katalysator als Kontakte verwendet.

Auch für diese Katalysatoren werden Träger genannt.

Das Interesse, welches mit dem Aufkommen der katalytischen Fettsäurereduktion den anfänglich fast allein verwendeten Adkins-Kontakten entgegengebracht wurde, spiegelt sich auch in verschiedenen über die Kontakte selbst durchgeführten Untersuchungen.

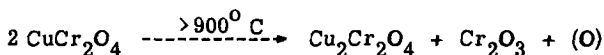
Die Hauptreaktionen bei der Herstellung solcher Katalysatoren aus Kupfersulfat und Natriumbichromat über das basische Kupferammoniumchromat geben G. Calingaert und G. Edgar (129) mit den folgenden Gleichungen an:



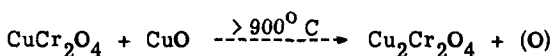
Eine grundlegende Arbeit über Kupfer-Chrom-Oxid-Katalysatoren verfasste J. D. Stroupe (130). Um die wirkliche Zusammensetzung und das Verhalten solcher Kontakte röntgenographisch untersuchen zu können, werden zunächst reine Kupferchromite röntgenographisch analysiert.



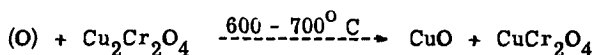
Reines Kupfer-II-chromit wird auf Temperaturen von 700 - 1100° C erhitzt. Während sich bei tiefen Temperaturen relativ gute Stabilität zeigt, tritt bei höheren Zersetzung in Kupfer-I-chromit und Chrom-III-oxid nach folgender Gleichung ein:



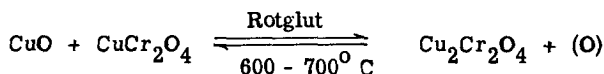
Ein ganz anderes Verhalten bei entsprechender Wärmebehandlung zeigt ein äquimolares Gemisch von Kupfer-II-chromit und Kupfer-II-oxid. Bei Temperaturen unterhalb 900° C tritt langsame Bildung von Kupfer-I-chromit ein, die oberhalb 900° C schnell zu Ende verläuft:



Während sich das auf diese Art erhaltene Kupfer-I-chromit bei Normaltemperatur als stabil erweist, wird es durch mehrstündige Wärmebehandlung an der Luft bei 600 - 700° C zu den Ausgangskomponenten reoxydiert:



Daraus ergibt sich folgendes Hochtemperaturgleichgewicht:

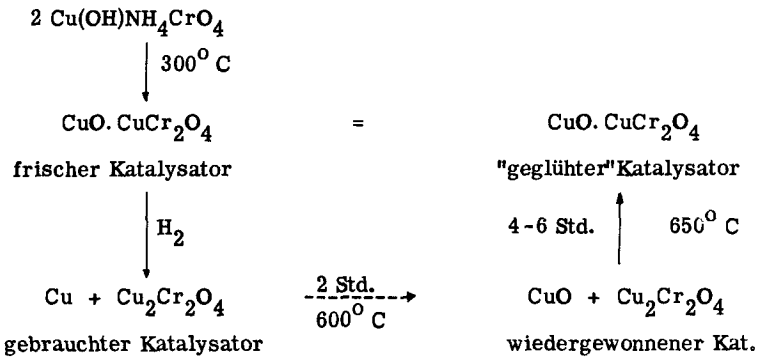


Aus den Röntgeninterferenzen eines gewöhnlichen Kupfer-Chromit-Katalysators schliesst J. D. Stroupe auf eine Zusammensetzung aus äquimolaren Mengen von Kupfer-II-oxid und Kupfer-II-chromit, was durch die chemische Analyse bestätigt wird. Durch Erhitzen des Katalysators auf 600° C bildet sich wie erwartet wenig Kupfer-I-chromit aus den beiden Katalysatorkomponenten und weiteres Erwärmen bis 1100° C führt zu deren vollständiger Umsetzung.

Die röntgenographische Untersuchung von Katalysatoren, die in Flüssigphasenreduktionen unter 300° C gebraucht worden waren, zeigt die dadurch hervorgerufene Bildung von Kupfer-I-chromit. Parallel zu dieser Reaktion wird aber auch Kupfer-II-oxid durch Wasserstoff zu kristallinem, metallischem Kupfer reduziert. Es kann nachgewiesen werden, dass die rote Farbe gebrauchter Katalysatoren von fein verteiltem Metall herrührt.

Durch zweistündiges Erhitzen auf  $600^{\circ}\text{C}$  von gebrauchtem und von organischen Rückständen befreitem Katalysator kann metallisches Kupfer wieder zu Kupfer-II-oxid reoxydiert werden, hingegen bleibt, wie Röntgenaufnahmen verschiedener Stadien dieses Erholungsprozesses zeigen, das Kupfer-I-chromit unverändert. Durch weiteres vier- bis sechsstündiges Erwärmen auf  $650^{\circ}\text{C}$  ist es jedoch möglich, zu einem chemisch und strukturell mit dem ursprünglichen Katalysator identischen zu gelangen.

Aus all dem eben Erwähnten kann folgendes Schema für Kupfer-Chrom-Oxid-Katalysatoren aufgestellt werden:



J. D. Stroupe (130) erwähnt ausdrücklich, dass durch diese Regeneration "chemisch und strukturell" mit dem Ausgangskatalysator identische Kontakte erhalten werden und sagt nichts über deren Aktivität aus. Es sei hier deshalb gleich auf eine diesbezügliche Bemerkung von H. Adkins (58) hingewiesen, in welcher er derart zurückgewonnene Katalysatoren als in ihrer Aktivität nicht an frisch präparierte heranreichend bezeichnet.

Betreffend stöchiometrischer Zusammensetzung kommt P. W. Selwood (131) zwar nicht zu einem andern Resultat als J. D. Stroupe (130), doch zeigt er mit magnetischen Suszeptibilitätsmessungen, dass weder gewöhnliches Kupfer-II-chromit noch ein mechanisches Gemisch von Kupfer-II-chromit und Kupfer-II-oxid vorliegt.

In Untersuchungen über die Wirkungsursache von Adkins-Katalysatoren beweisen I. Rabes und R. Schenck (132) durch isothermen Abbau mit Kohlenmonoxid bei  $800^{\circ}\text{C}$ , dass das Wirksame an den Kupfer-Chrom-Oxid-Kontakten das durch Einwirkung des hochgespannten Wasserstoffs bei der Hydrierung gebildete aktive Kupfermetall ist. Demgegenüber vertritt H. Adkins die Anschauung, dass es sich um oxidische Kontakte handelt, die durch Chromoxid gegen Reduktion stabilisiert sind.

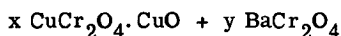
Nach Auffassung von I. Rabes und R. Schenck dient das Chromoxid als Träger des bei der Reduktion entstandenen fein verteilten Metalls.

Zum gleichen Resultat wie I. Rabes und R. Schenck bezüglich wirksamer Komponente kommt E. A. Froehlich (55), dem es gelingt, Oelsäure mit einem feinst verteilten metallischen Gemisch von Kupfer und Cadmium zu Oleylalkohol zu reduzieren.

### 3.4 Stabilität der Katalysatoren

Ueber die Stabilität oder die Lebensdauer von Reduktionskatalysatoren finden sich nur sehr wenig Angaben.

Die in den Adkins-Katalysatoren bei erhöhter Temperatur ablaufenden und eine Inaktivierung bewirkenden Reaktionen sind im vorstehenden Kapitel beschrieben worden. Als beste Massnahme zu deren Zurückdrängung hat sich das Mitfällen kleiner Mengen eines Erdalkalimetalls, besonders Barium, beim ersten Schritt der Katalysatorherstellung erwiesen. Dadurch wird ein Teil des Kupfer-II-chromits durch viel schwerer reduzierbares Bariumchromit ersetzt, sodass einem solchen Kontakt die folgende Formel zugeordnet werden kann:



J. Karolyi, E. Haidegger und L. Hodossy (133) verwendeten für die Reduktion verschiedener natürlich vorkommender Produkte einen angeblich "leicht regenerierbaren", bariummodifizierten Kupfer-Chromit-Katalysator. Da sie keine besondere Methode für die Regeneration angeben, ist anzunehmen, dass sie die im Zusammenhang mit der Besprechung dieser Katalysatoren ebenfalls schon erwähnte, leicht durchzuführende Reoxydation an der Luft anwandten.

Einen Adkins-Katalysator, der ohne Aktivitätsverlust wiederholt eingesetzt werden konnte, verwendeten J. M. Church und M. A. Abdel-Gelil (115) bei der Hydrierung von Methyllaurat zu Laurylalkohol. Wie manchmal dies möglich war bis zu einem Abfallen der Aktivität ist nicht erwähnt.

Ebenfalls wiederholte Verwendung fand ein Kupfer-Chrom-Oxid-Katalysator bei der Reduktion eines Ketons zum entsprechenden Carbinol, die von H. Adkins, E. E. Burgoyne und H. J. Schneider (112) durchgeführt wurde. Hier war schon beim zweiten und noch mehr beim dritten Einsatz eine verminderte Aktivität festzustellen.

Untersuchungen von V. V. Veselov, D. B. Orechkin und O. F. Shepot'ko (134), bei denen Kupfer-Chrom- und Zink-Chrom-Katalysatoren verwendet wurden, ergaben eine höhere Stabilität der letzteren.

In einem Patent der Röh m & Haas Co. (76), das sich auf die Reduktion von Carbonsäuren und Glyceriden zu Alkoholen mittels Kobalt- und Silberkatalysatoren oder deren Oxiden bezieht, wird auf die Möglichkeit einer Regenerierung der Katalysatoren beim Nachlassen der Aktivität durch Sauerstoff und Wärme hingewiesen.

Nach H. Nobori und Mitarbeitern (18) ist durch Zugabe von kleinen Mengen Chromtriborid oder Nickeloxid zu einem als Katalysator verwendeten Kupferoxid-Zinkoxid-Gemisch dessen Aktivität und Resistenz zu erhöhen, und eine Lebensverlängerung von Kupfer-Zink-Chrom-Kontakten auf das drei- bis fünffache soll nach einer Patentschrift der Dehyd ag (135) dadurch erzielt werden können, dass den zu reduzierenden Fettsäureestern niedrige Alkohole beigemischt werden.

Eine Methode zur Verbesserung der Daueraktivität von carbonathaltigen Kontakten haben K. Sticckdorn und E. König (102) gefunden. Diese besteht darin, dass solche Katalysatoren mit konzentriertem Ammoniakwasser angeteigt und wieder getrocknet werden. Gleichzeitig werden durch diese Massnahme leichte und lockere Pulver spezifisch schwerer, wodurch sie sich auch besser zum Tablettieren eignen.

Eine Erklärung für das Inaktivwerden von Kupferkatalysatoren, die aus Kupfercarbonaten erhalten werden, gibt W. Normann (25). In seinen Reduktionsversuchen bei 310 - 325<sup>o</sup> C stellt er fest, dass bei Verwendung von chemisch reinem Kupfercarbonat der Katalysator am Schluss der Versuche als schwerer, kupferroter Sand vorliegt, bei Verwendung von technischem, unreinem Kupfercarbonat hingegen als samtartiges, blauschwarzes, unfühlbares Pulver. Den Grund für dieses unterschiedliche Verhalten sieht W. Normann in Analogie zu Beobachtungen bei der Fetthärtung in einer Verhinderung des Zusammensinterns des Kupfers durch die in technischem Kupfercarbonat vorhandenen Verunreinigungen.

In Uebereinstimmung mit W. Normanns Erklärung sieht E. A. Froehlich (55) die Ursache für den Aktivitätsverlust metallischer Katalysatoren in deren zunehmender Kristallisation.

Gesamthaft betrachtet ist also über die Stabilität von Katalysatoren sehr wenig Konkretes bekannt. Insbesondere weiss man nur wenig über den Einfluss der Herstellungsart eines Katalysators und seiner Zusammensetzung auf die Daueraktivität. So war es denn ein Ziel der vorliegenden Arbeit, einen Beitrag über diese Zusammenhänge zu erbringen.

## PRAKTISCHER TEIL

### 1. Analytisches

Zur Charakterisierung der bei den Reduktionsversuchen der Fettsäureester entstandenen Reaktionsgemische, in denen Fettsäuren, Fettalkohole, Kohlenwasserstoffe sowie nicht umgesetzte Ester vorliegen konnten, wurden die in der Fettchemie üblichen Kennzahlen ermittelt: Als Mass

- für die freie Säure die Säurezahl,
- für die nicht umgesetzten Ester die Verseifungszahl und
- für die vorliegenden Hydroxylgruppen die Hydroxylzahl.

Diese sind wie folgt definiert:

Die Säurezahl (SZ) gibt die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxid an, die notwendig ist, um die in einem Gramm Substanz enthaltenen freien organischen Säuren zu neutralisieren.

Die Verseifungszahl (VZ) gibt die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxid an, die notwendig ist, um ein Gramm Substanz zu verseifen.

Die Hydroxylzahl (OHZ) gibt die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxid an, die notwendig ist, um die von einem Gramm Substanz bei der Acetylierung verbrauchte Menge Essigsäure zu neutralisieren.

Ferner wurde bei einigen Produkten der Kohlenwasserstoffgehalt bestimmt.

Bei der Bestimmung der Kennzahlen wurde nach den Vorschriften der DGF-Einheitmethoden (136) vorgegangen.

#### 1.1 Säurezahl und Verseifungszahl

2 g genau eingewogenes Wachs wurden in einem 200 ml Normalschliff-Erlenmeyerkolben mit 40 ml Xylol kurz aufgeköcht. Nach Zufügen von 20 ml Aethanol und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung titrierte man heiss mit 0,5-n äthanolischer Kalilauge. Der Endpunkt der Titration für die Säurezahl war erreicht, als die erste Rosafärbung 10 Sekunden bestehen blieb.

Dann wurde weiter Kalilauge zufließen gelassen bis insgesamt 20,0 ml vorgelegt waren. Nach dreistündigem Kochen unter Rückfluss auf der Heizplatte wurde etwas zusätzliches Phenolphthalein zugegeben und mit 0,5-n Salzsäure zurücktitriert bis die Rotfärbung verschwand. Dies erforderte wiederholtes Aufkochen und Nachtitrieren bis endgültig keine Rosafärbung mehr auftrat.

$$\text{Berechnung: } SZ = \frac{(a-b) \cdot 28,05}{E}$$

E = Einwaage in g

a = verbrauchte ml 0,5-n KOH für die Probe

b = verbrauchte ml 0,5-n KOH für einen analog durchgeführten  
Blindversuch

$$VZ = \frac{(b'-a') \cdot 28,05}{E}$$

E = Einwaage in g

a' = verbrauchte ml 0,5-n HCl für die Probe

b' = verbrauchte ml 0,5-n HCl für einen analog durchgeführten  
Blindversuch

Die Säurezahl ist bei den durchgeführten Versuchsreihen nicht angegeben. Sie wurde jedoch für jeden Versuch zu Beginn der Verseifungszahlbestimmung ermittelt, da sie auch zur Berechnung der Hydroxylzahl benötigt wurde. Erwähnt sei hier aber die gemachte Feststellung, dass sie bei aktivem Katalysator immer sehr tief lag, im Bereich von 0 bis 1, meistens 0,3 bis 0,5, und mit sinkender Katalysatoraktivität anstieg, um am Ende einer solchen Versuchsreihe Werte von 4 bis 7 zu erreichen.

Bei allen kontinuierlichen Versuchen enthielt das Produkt keine freie Säure, d. h. die Säurezahl betrug 0.

## 1.2 Hydroxylzahl

Die Herstellung der Reagenslösung geschah wie folgt: 25 g destilliertes Essigsäureanhydrid wurden in einem 100 ml Messkolben mit Pyridin, das während 6 Stunden am Rückfluss über Bariumoxid getrocknet und sodann über frischem Bariumoxid destilliert worden war, bis zur Marke aufgefüllt. Dieses Acetylierungsgemisch bewahrte man in einer braunen Flasche auf.

Die Höhe der Einwaage richtete sich nach der zu erwartenden Hydroxylzahl: OHZZ unter 100 nicht mehr als 2 g, OHZZ von 100 bis 150 nicht mehr als 1,5 g und OHZZ über 150 nicht mehr als 1 g.

Die in einem 200 ml Erlenmeyerkolben eingewogene Probe wurde mit genau 5 ml Xylol und 5 ml Acetylierungsgemisch versetzt und bei aufgesetztem Kühler (kein Kühlmedium) unter Umschwenken auf dem Wasserbad gelöst. Nachdem vollständiges Lösen eingetreten war wurde eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf gab

man durch den Kühler 2 ml destilliertes Wasser hinzu und belies weitere 10 Minuten auf dem siedenden Bad. Nach Zufügen von 40 ml Xylol durch den Kühler wurde nochmals erwärmt und dann Kühler und Schliffflächen mit 10 ml Aethanol nachgespült. Man versetzte mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und titrierte heiss mit 0,5-n äthanolischer Kalilauge.

$$\text{Berechnung:} \quad \text{OHZ} = \frac{(b-a) \cdot 28,05}{E} + \text{SZ}$$

E = Einwaage in g

a = verbrauchte ml 0,5-n KOH für die Probe

b = verbrauchte ml 0,5-n KOH für einen analog durchgeführten Blindversuch

### 1.3 Kohlenwasserstoffe

Die Kohlenwasserstoffe im Produktgemisch wurden nach E. A. Froehlich (55) durch Chromatographie an aktiviertem Aluminiumoxid bestimmt. Dazu wurde wie folgt vorgegangen:

0,6 g genau eingewogenes Produkt wurde in wenig Petroläther der Fraktion 30 - 50° C gelöst und auf eine Säule von 30 g aktiviertem Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Aktivität I) aufgezogen. Mit 200 ml Petroläther wurde sodann eluiert, das Lösungsmittel abgedampft und die Kohlenwasserstoffe gravimetrisch bestimmt.

Es zeigte sich, dass bei allen, stichprobenartig durchgeführten Bestimmungen bei den diskontinuierlichen Versuchen der Kohlenwasserstoffgehalt 2 bis 3 % betrug, sodass auf eine Angabe bei den Versuchsreihen verzichtet werden konnte. Bei den Versuchen im kontinuierlichen Betrieb lagen die Werte tiefer, nämlich 0,3 bis 0,6 %.

## 2. Ausgangsprodukt

Als Ausgangsprodukt, mit dem sämtliche Reduktionsversuche durchgeführt wurden, stand von der Firma Sandoz geliefertes hydriertes Walratöl der folgenden Kennzahlen zur Verfügung:

Säurezahl	1,4
Verseifungszahl	132,0
Hydroxylzahl	0,4 .

Es handelte sich dabei um ein weisses Wachs von charakteristischem Geruch, das vorgängig der Versuche eingehend analysiert wurde.

### Verseifung und Analyse der Verseifungsprodukte

Zur Bestimmung der Zusammensetzung dieses Stoffes, über den zu Beginn des theoretischen Teiles der Arbeit Näheres ausgesagt ist, wurde durch Verseifung zunächst eine Spaltung in verseifbaren und unverseifbaren Anteil vorgenommen, wonach die voneinander getrennten Fettsäure- und Fettalkoholgemische jedes für sich gaschromatographisch analysiert wurden. Zu diesem Zwecke war es zusätzlich nötig, die freien Säuren in die Methylester überzuführen.

Beim Verseifen und Auftrennen der Säure- und Alkoholgemische ging man wie folgt vor:

25 g Wachs wurden in einem Gemisch von 100 ml Benzol und 75 ml Xylol gelöst und mit 125 ml äthanolischer 0,5-n Kalilauge 2 Stunden unter Rückfluss verseift. Hierauf gab man 125 ml Wasser zu und kochte nochmals kurz auf. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Phase dreimal mit je 125 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten benzolischen Phasen schüttelte man dreimal mit je 75 ml 50 %igem Alkohol aus. Die alkoholischen Waschwässer wurden einmal mit 75 ml Benzol gewaschen und dieses zu den Benzolauszügen gegeben. Diese wurden abgedampft und die Fettalkohole vorerst 3 Stunden am Wasserstrahlvakuum auf dem siedenden Wasserbad (Kapillare) und anschliessend 6 Stunden im Trockenschrank bei 120° C getrocknet.

Die alkalische wässrig-alkoholische Lösung, die Fettsäuren enthaltend, wurde durch Abdampfen auf dem Wasserbad soweit wie möglich vom Alkohol befreit und mit Salzsäure angesäuert. Zum besseren Abscheiden der Säuren erhitze man und nahm nach dem Abkühlen die organische Schicht in Benzol auf. Die benzolische Lösung wurde mit 10 %iger Kochsalzlösung gewaschen bis sie säurefrei war und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels auf dieselbe Weise wie oben getrocknet.

Die Ausbeute betrug 11 g Fettalkohole und 14 g Fettsäuren, also 44 bzw. 56 %.

Zur Abklärung, ob durch die angewandten Bedingungen vollständige Verseifung gewährleistet sei, wurden vorher zweimal je 5 g Wachs verseift: die erste Probe wie oben mit 0,5-n alkoholischer Kalilauge und zweistündigem Rückfluss, die zweite mit energischeren Bedingungen, d. h. mit 2-n alkoholischer Lauge und 5 Stunden Rückfluss. Aus den Gaschromatogrammen der in die Methylester übergeführten Fettsäuren konnte geschlossen werden, dass die Verseifung schon unter den mildereren Bedingungen quantitativ erfolgte.



Nachdem auf diese Weise die Ester in ihre Komponenten zerlegt worden waren, folgte zur Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Verseifbaren und Unverseifbaren die gaschromatographische Auftrennung. Als Apparatur wurde ein Gaschromatograph der Firma Carlo Erba mit Hochtemperaturzelle verwendet, wobei Helium als Trägergas diente.

### Fettsäuren

Die für gaschromatographische Analysen notwendige Ueberführung der Fettsäuren in ihre Methylester konnte durch chargenweises Zufügen von ätherischer Diazomethanolösung zu den in Aether gelösten Fettsäuren leicht erreicht werden.

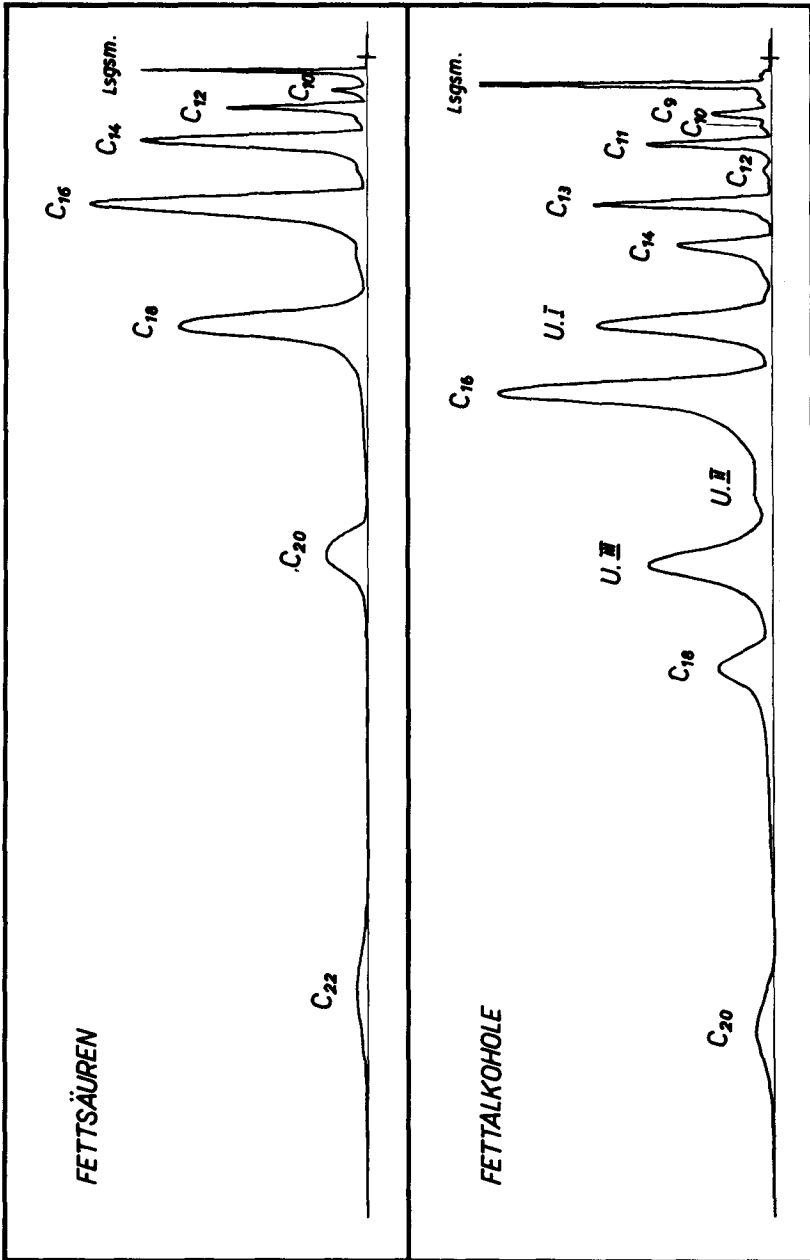
Das Methylestergemisch liess sich in einer Apiezonssäule (Q) von 1 m Länge bei 240° C gut auftrennen. In Figur 1 ist das erhaltene Chromatogramm wiedergegeben. Die Auswertung ergab das in Tabelle 2 aufgeführte Analysenresultat.

### Fettalkohole

Das Fettalkoholgemisch konnte ohne besondere Vorkehrungen, so wie es aus der Verseifung erhalten wurde, aufgetrennt werden. Als Säule gelangte eine solche mit Diäthylenglycolbernsteinsäure-Polyester (P) als stationärer Phase zur Anwendung. Das Chromatogramm ist ebenfalls in Figur 1 abgebildet, das Analysenresultat geht aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2: Zusammensetzung des hydrierten Walratöls

Fettsäuren	Gew. - %	Fettalkohole	Gew. - %
Caprinsäure	1,1	< C <sub>9</sub>	2,3
Undecylsäure	0,03	Nonylalkohol	1,2
Laurinsäure	5,6	Decylalkohol	0,3
Tridecylsäure	0,07	Undecylalkohol	2,6
Myristinsäure	13,5	Laurylalkohol	0,2
Pentadecylsäure	0,2	Tridecylalkohol	5,8
Palmitinsäure	28,2	Myristylalkohol	5,7
Margarinsäure	0,4	Unbekannte I	14,7
Stearinsäure	31,6	Cetylalkohol	31,4
Nonadecylsäure	0,3	Unbekannte II	0,5
Arachinsäure	11,5	Unbekannte III	18,7
Behensäure	7,5	Stearylalkohol	11,9
		Arachinalkohol	4,7

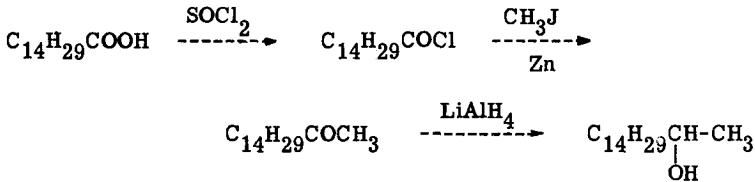


Figur 1: Gaschromatogramme von Fettsäure- und Fettalkoholanteil des hydrierten Walratöls

Die beiden in grosser Menge vorliegenden unbekanntem Fettalkohole I und III wurden ebenfalls zu identifizieren versucht. Es war zu vermuten, dass es sich nicht um Pentadecyl bzw. Heptadecylalkohol handelt. Dies wurde durch das Chromatogramm einer Probe, der etwas Pentadecylalkohol zugesetzt worden war, durch das Auftreten eines zusätzlichen Peaks bestätigt.

Da auf Grund weiter unten aufgeführter Analysenresultate (Kohlenwasserstoffe, Jodzahl) das Vorliegen grösserer Mengen Kohlenwasserstoffe oder ungesättigter Alkohole ausgeschlossen ist, müssen die Peaks dieser Unbekannten von andern gesättigten Hydroxylverbindungen herrühren. Die Auswahl an solchen steigt nun aber theoretisch ins Unbegrenzte (primäre Alkohole mit verzweigter Kohlenstoffkette, sekundäre, tertiäre oder mehrwertige mit gerader oder verzweigter Kette). Es wurde deshalb nur noch eine der einfachsten Möglichkeiten geprüft, nämlich ob es sich um sekundäre Fettalkohole mit der Hydroxylgruppe am C-(2) handeln könnte.

Zu diesem Zweck wurde ausgehend von n-Pentadecansäure über das Säurechlorid und das Methylketon n-Hexadecanol-(2) nach folgendem Reaktionsschema synthetisiert (137-142):



Durch einen geringen Zusatz dieser Testsubstanz zum Fettalkoholgemisch wurde ein Gaschromatogramm mit einem neuen Peak von ähnlicher Retentionszeit wie die Unbekannten erhalten, woraus sich der Schluss ziehen lässt, dass im Gemisch keine sekundären Alkohole vom Typ des n-Hexadecanol-(2) vorliegen.

Auf Grund der aus Tabelle 2 hervorgehenden Zusammensetzung ist es nicht möglich, über die Herkunft des Ausgangsmaterials Bestimmtes auszusagen. Sicher dürfte es sich aber beim ungehärteten Produkt weder um reines Spermacetkopf- noch -specköl gehandelt haben, sondern höchstens um eine Mischung von beiden oder sogar um ein mit einem fremden Stoff versetztes Produkt. Für die letzte Möglichkeit spricht die Tatsache, dass in der Literatur keine Komponenten des Unverseifbaren gefunden werden konnten, die sich mit den beiden immerhin in beträchtlichen Mengen vorhandenen Unbekannten I und III identifizieren liessen.

### Kohlenwasserstoffgehalt

Es ist bekannt, dass Wachse kleinere oder grössere Mengen von Paraffinen enthalten können. Da Kohlenwasserstoffe bei den Reduktionsversuchen aber auch durch Weiterreduktion von gebildeten Alkoholen entstehen können und in den Reaktionsprodukten bestimmt werden sollen, ist die Kenntnis des Kohlenwasserstoffanteils des Eduktes unerlässlich.

Mit der Methode der Chromatographie an einer Säule von aktiviertem Aluminiumoxid wurde ein Gehalt von 0,3 % ermittelt.

### Erstarrungspunkt

Als Erstarrungspunkt, definiert als die Temperatur, bei der ein an der Quecksilberkugel eines horizontal gehaltenen, sich um die Längsachse drehenden Thermometers hängender flüssiger Tropfen Wachs mitzudrehen beginnt, wurde 50° C bestimmt.

### Jodzahl

Beim Hydrieren eines flüssigen Rohproduktes können unter Umständen wenige Doppelbindungen erhalten bleiben. Zur Bestimmung des noch vorliegenden Ungesättigtheitsgrades des Waxes wurde deshalb die Jodzahl ermittelt.

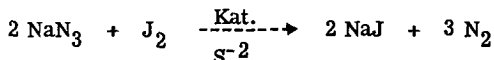
Man hielt sich dabei an die Vorschrift der DGF-Einheitsmethoden (136). Mit 3,7 fiel dieser Wert wie erwartet sehr niedrig aus. Es war also durch das Härten des stark ungesättigten tierischen Rohproduktes ein Wachs erhalten worden, das fast ausschliesslich aus gesättigten Fettsäure-Fettalkohol-Estern besteht, und das folglich keine parallel zur Esterreduktion verlaufende und ins Gewicht fallende Hydrierung von C-C-Doppelbindungen erwarten lässt.

### Prüfung auf Phosphor und Schwefel

Von einem zum Studium einer katalytischen Reaktion zu verwendenden Edukt ist das völlige Fehlen von möglichen Katalysatorgiften zu fordern. Als solche kommen bei einem tierischen Produkt vor allem Phosphor und Schwefel in Frage. Es wurde deshalb mit äusserst empfindlichen Methoden auf deren Anwesenheit geprüft.

Für den Nachweis von Phosphor wurde der Mikroaufschluss nach Wilson durchgeführt (143). Dabei bilden sich bei Anwesenheit von Phosphor charakteristische, im Mikroskop sichtbare Kriställchen von Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrat.

Für die Prüfung auf Schwefel bediente man sich der durch Sulfidionen katalysierten Jodazidreaktion (144), bei der Spuren von Schwefel an der Stickstoffentwicklung nach der folgenden Gleichung erkannt werden können:



Beide Nachweisversuche verliefen negativ.

### 3. Apparatives und Allgemeines

#### 3.1 Chargenversuche

Diese Versuche wurden in aus V4A-Stahl bestehenden Schüttelautoklaven von 200 ml Inhalt mit einer Schüttelfrequenz von 158 pro Minute durchgeführt. Die Neigung der Autoklavenachse gegenüber der Horizontalen betrug  $22^\circ$ . Um einen eventuellen katalytischen Einfluss einer Kupferdichtung des Dichtungssystems Ipatieff auszuschalten, wurden Ringe aus Aluminium verwendet. Die Beheizung des Autoklaven erfolgte durch einen elektrischen Widerstandsofen. Mit Hilfe eines in einem Thermostutzen durch den Boden des Autoklavs in den Innenraum eingeführten Eisen-Konstantan-Thermoelementes, das über ein Kontaktmillivoltmeter den Heizstrom steuerte, wurde die Temperatur konstant gehalten.

Eine gewisse Schwierigkeit trat beim Aufheizen auf, wo sich trotz grosser Vorsicht kurze, anfängliche Temperaturüberschreitungen der gewünschten Reaktionstemperatur von bis zu  $5^\circ \text{C}$  nicht vermeiden liessen. Dies äusserte sich in leicht erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit resp. schnellerer Wasserstoffaufnahme bei Versuchsbeginn, hatte aber auf einen dreistündigen Versuch praktisch keinen Einfluss mehr.

Das Aufheizen erfolgte nach dreimaligem Spülen mit ca. 20 at Wasserstoff und Einstellen eines Anfangsdruckes von 50 at. Mit dem Erreichen der Temperatur ging man mit dem Druck auf die gewünschte Höhe und begann mit Schütteln, wobei der in diesem Moment eintretende sofortige Druckabfall von einigen Atmosphären noch kompensiert wurde.

Für die Druckablesung bediente man sich eines Feinmessmanometers. Zur Kontrolle der Wasserstoffaufnahme als Funktion der Zeit und Feststellung eventueller Unregelmässigkeiten war an den Autoklaven zudem ein Druckschreiber angeschlossen.

Der Wasserstoffverbrauch zu einer beliebigen Zeit konnte unter Berücksichtigung des totalen Gasvolumens der Apparatur und des Anfangsdruckes aus der Druckabnahme direkt berechnet werden.

Das Reaktionsgemisch entnahm man dem Autoklaven nach Abkühlung in erstarrtem Zustande.

Wurde bei einem Einzelversuch der Katalysator nicht mehr benötigt, so erfolgte dessen Abtrennung vom Reaktionsprodukt durch Abnutschen durch eine Schicht gepressten Celits in einer Dampfnutsche. Dabei wurde zur Beschleunigung des Schmelzens noch mit einer Infrarotlampe geheizt.

Für die Versuchsreihen, in welchen man den Katalysator mehrmals verwendete, wurde er in einer heizbaren Zentrifuge bei einer Tourenzahl von 2400 - 2700 pro Minute im verflüssigten Reaktionsprodukt sedimentiert. Die überstehende, klare Flüssigkeit wurde sorgfältig abpipettiert, wonach sich der Katalysator dem zum Schluss in Eiswasser gekühlten Zentrifugierglas quantitativ für den Einsatz im folgenden Versuch entnehmen liess.

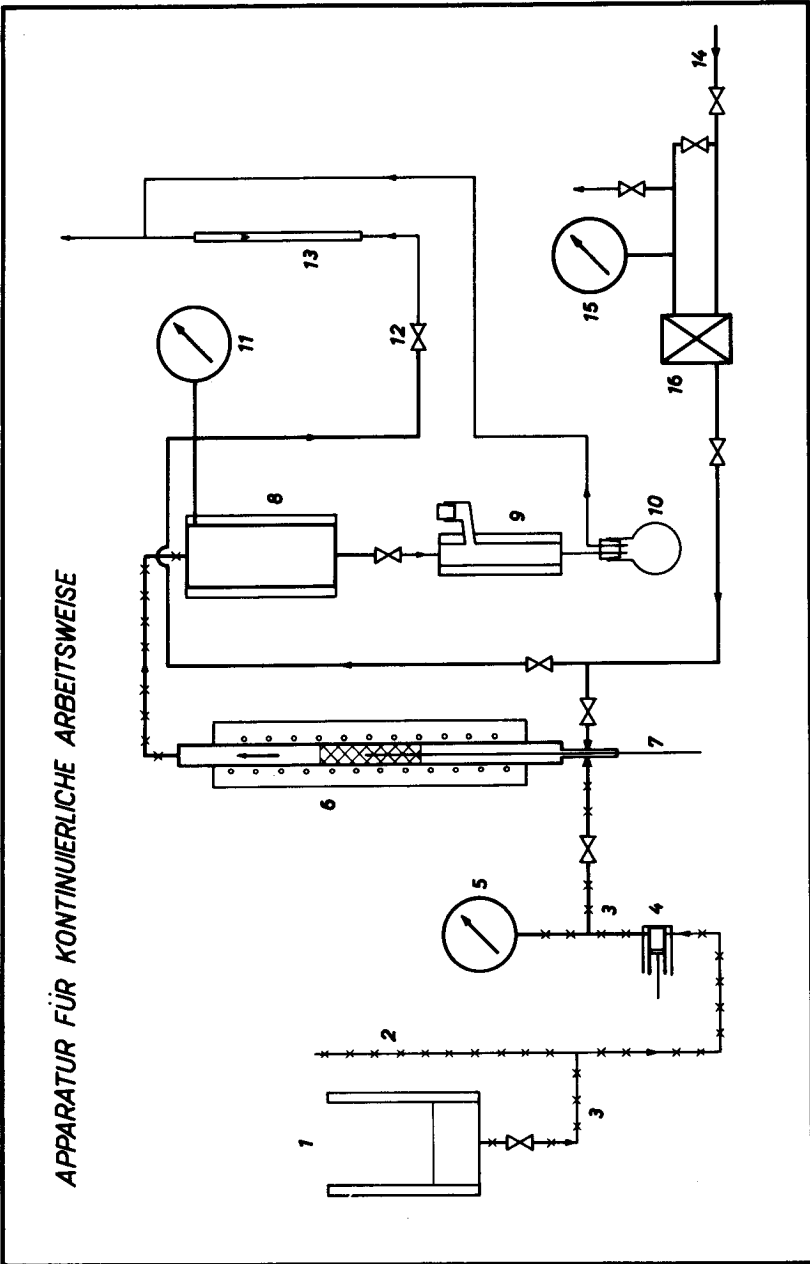
### 3.2 Kontinuierliche Versuche

Für die am Schluss der Arbeit durchgeführten kontinuierlichen Versuche in Sumpffphase, jedoch mit dem Katalysator in festem Bett, wurde die in Figur 2 dargestellte Apparatur aufgebaut. Wegen des bei gewöhnlicher Temperatur fest vorliegenden Eduktes und Produktes war es nötig, sämtliche Leitungen und Gefässe, die nicht nur für Wasserstoff dienten, zu beheizen. Dies geschah durch elektrische Heizbänder oder Dampfmäntel. Der Reaktor wurde elektrisch beheizt. Ein durch einen Thermostutzen mitten in die Katalysatorsäule eingeführtes Eisen-Konstantan-Thermoelement besorgte über ein Kontaktmillivoltmeter die Steuerung des Heizstromes und so das Konstanthalten der Temperatur.

Zwischen dem eigentlichen Reaktionsrohr, einem V4A-Stahlrohr von 2 cm Innendurchmesser, 1,25 cm Wandstärke und 60 cm Länge, und der Heizwicklung war für die im Kapitel 6.3 beschriebenen Versuche eine in wärmeleitenden Zement (Thermon-Zement) eingebettete Kühlspirale aus Kupferrohr über fast die ganze Länge des Reaktors angebracht worden.

Das Konstanthalten des Druckes in der Apparatur erfolgte mittels eines Reduzierventils, das automatisch immer die für den erforderlichen Druck nötige Menge Wasserstoff einströmen liess. Bei allen Versuchen wurde mit einem Wasserstoffüberschuss gearbeitet, der via Entspannungsventil durch das Endgasrotameter der Abgasleitung zugeführt wurde.

Für den normalen Betrieb wurde der Wasserstoff zusammen mit dem Edukt unten in den Reaktor eingeleitet. Während des Ablassens von Produkt hingegen war es erforderlich, den Reaktor zu umgehen, um eine möglicherweise zu grosse Turbulenz in der Katalysatorsäule, hervorgerufen durch den in den Abscheider nachzulie-



Figur 2

Legende zu Figur 2

- 1 Schmelz- und Vorratsgefäß für Edukt, mit Dampf beheizt
- 2 Messrohr, elektrisch beheizt
- 3 Stahlkapillaren, mit Heizbändern beheizt
- 4 Dosierpumpe, mit Dampf beheizt
- 5 Fühlermanometer
- 6 Reaktor, elektrisch beheizt, mit eingebauter Kupferrohrspirale zum "Einfrieren"
- 7 Thermoelement
- 8 Abscheider, mit Dampf beheizt
- 9 Puffergefäß, mit Dampf beheizt
- 10 Auffangkolben für Produkt
- 11 Manometer für Druck in der Apparatur
- 12 Entspannungsventil
- 13 Endgasrotameter
- 14 Hochdruckwasserstoffleitung
- 15 Manometer für Hilfsdruck
- 16 Reduzierventil



fernden Wasserstoff, zu vermeiden. Zu diesem Zwecke wurde jeweils das Wasserstoffeinlassventil unmittelbar vor dem Reaktor geschlossen und der Wasserstoff durch Öffnen der den Reaktor umgehenden Leitung direkt in den Abscheider geführt.

#### 4. Versuche mit Adkins-Katalysatoren

Um für die späteren, auf die Stabilität des Katalysators ausgerichteten Versuche aus einer kleinen Anzahl von Kontakten einen möglichst aktiven auswählen zu können, wurden vorerst vier Adkins-Katalysatoren hergestellt. Davon war einer ohne Zusätze, einer enthielt Eisen und zwei Barium als Stabilisator.

##### 4.1 Herstellung der Adkins-Katalysatoren

###### Katalysator Nr. 1: Kupfer-Chrom-Oxid

200 g (0,80 Mol) Kupfersulfat-pentahydrat und 120 g (0,40 Mol) Natriumbichromat-dihydrat wurden zusammen unter Rühren in 900 ml Wasser gelöst. Bei Zimmertemperatur gab man 110 ml konzentriertes Ammoniak hinzu, d. h. soviel, dass eine abfiltrierte Probe mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr gab.

Man nutschte ab und wusch den Niederschlag so lange mit Wasser, bis das Filtrat kein Sulfat mehr aufwies. Im Trockenschrank wurde bei 110 - 120<sup>o</sup> C während 18 Stunden getrocknet.

Das erhaltene, feingepulverte Kupferammoniumchromat wurde in einem 1-Liter Dreihalsrundkolben, der mit einem der Wandung angepassten Rührer aus korrosionsfestem Stahl versehen war, unter Umrühren geröstet. Die Temperatur des Graphitbades liess man dabei auf ca. 340<sup>o</sup> C steigen. Man achtete darauf, dass das Pulver nie eine höhere Maximaltemperatur als 320<sup>o</sup> C aufwies. Mit der Beendigung der Gasentwicklung war das anfänglich rotbraune Produkt gleichmässig schwarz geworden.

Der Katalysator wurde bei Zimmertemperatur in soviel 10 %ige Essigsäure eingetragen, dass eine dickflüssige Aufschlammung entstand. Nach 40 Minuten Stehenlassen wurde abgenutscht und solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat säurefrei war. Anschliessend wurde der Kupferchromit-Kontakt bei 110 - 120<sup>o</sup> C vollständig getrocknet und fein pulverisiert.

###### Katalysator Nr. 2: Kupfer-Chrom-Eisen-Oxid

Die Herstellung dieses 3 % Eisen-III-oxid enthaltenden Katalysators erfolgte genau gleich wie oben, nur dass in der Ausgangslösung noch 13 g (0,05 Mol) Eisen-trichlorid-hexahydrat gelöst wurden.

### Katalysator Nr. 3: Kupfer-Chrom-Barium-Oxid

94,5 g (0,37 Mol) Ammoniumbichromat und 120 ml konzentriertes Ammoniak, gelöst in 450 ml warmem Wasser, wurden unter Umrühren zu einer 70<sup>o</sup> C warmen Lösung von 19,5 g (0,075 Mol) Bariumnitrat und 163,5 g (0,68 Mol) Kupfer-II-nitrat-trihydrat in 600 ml Wasser gegeben. Der rotbraune Niederschlag wurde von dem noch warmen Reaktionsgemisch durch Abnutschen abgetrennt und möglichst trocken gesogen. Bei 105<sup>o</sup> C wurde anschliessend im Trockenschrank während 18 Stunden getrocknet. In der gleichen Röstapparatur wie für die Katalysatoren Nr. 1 und 2 zersetzte man das fein pulverisierte Produkt auf dieselbe Weise. Das schwarze Pulver wurde viermal mit je 180 ml 10 %iger Essigsäure behandelt und jedesmal abgenutscht. Nach Auswaschen bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers wurde während 16 Stunden getrocknet.

### Katalysator Nr. 4: Kupfer-Chrom-Barium-Oxid

Zu 720 ml einer wässrigen Lösung von Zimmertemperatur, die 142,2 g (0,48 Mol) Natriumbichromat-dihydrat und 180 ml konzentriertes Ammoniak enthielt, gab man unter Rühren 720 ml einer 80<sup>o</sup> C warmen wässrigen Lösung, enthaltend 208 g (0,86 Mol) Kupfer-II-nitrat-trihydrat und 24,8 g (0,095 Mol) Bariumnitrat. Der orangebraune Niederschlag wurde abgenutscht, zweimal mit je 160 ml Wasser gewaschen und bei 75 - 80<sup>o</sup> C während 18 Stunden im Trockenschrank getrocknet.

Das pulverisierte Produkt wurde in der schon für die andern Katalysatoren benutzten Röstapparatur, die in ein Salzbad von 350<sup>o</sup> C getaucht war, zersetzt. Unter schnellem Rühren erfolgte die Zugabe des Pulvers in 15 Minuten, worauf noch weitere 20 Minuten im Heizbad weitergerührt wurde.

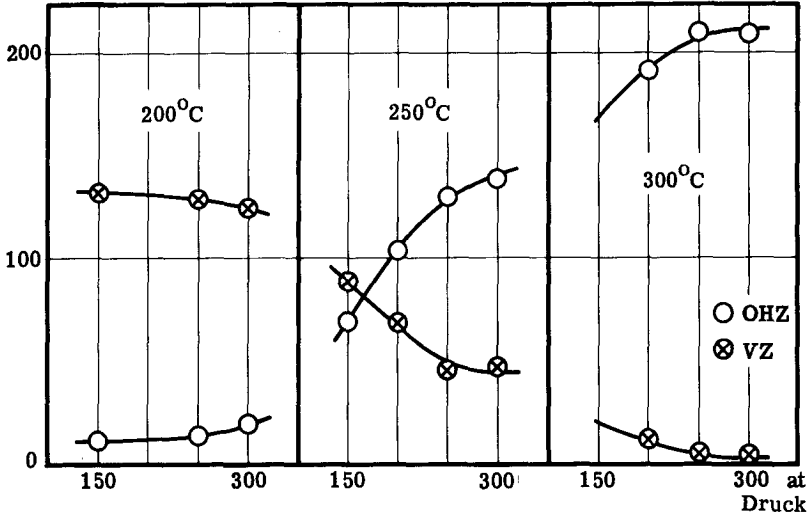
Das schwarze Produkt versetzte man mit 480 ml 10 %iger Essigsäure und rührte während einer halben Stunde. Dann wurde abgenutscht, der Rückstand mit Wasser bis zu dessen säurefreien Reaktion gewaschen, bei 125<sup>o</sup> C während 14 Stunden getrocknet und schliesslich fein pulverisiert.

## 4.2 Vorversuche

Um zunächst Anhaltspunkte über die zur Reduktion des hydrierten Walratöls erforderlichen Bedingungen zu haben, wurden mit Katalysator Nr. 1 einige Orientierungsversuche bei den Temperaturen 200, 250 und 300<sup>o</sup> C und den Drucken 150, 200, 250 und 300 at durchgeführt. Als Katalysatormenge wurde 5 % des Eduktes gewählt.

Die bei den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Verseifungs- und Hydroxylzahlen der Produkte sind in Figur 3 ersichtlich. Ferner sind in Figur 4 die dazugehörigen Wasserstoffaufnahmekurven aufgetragen.

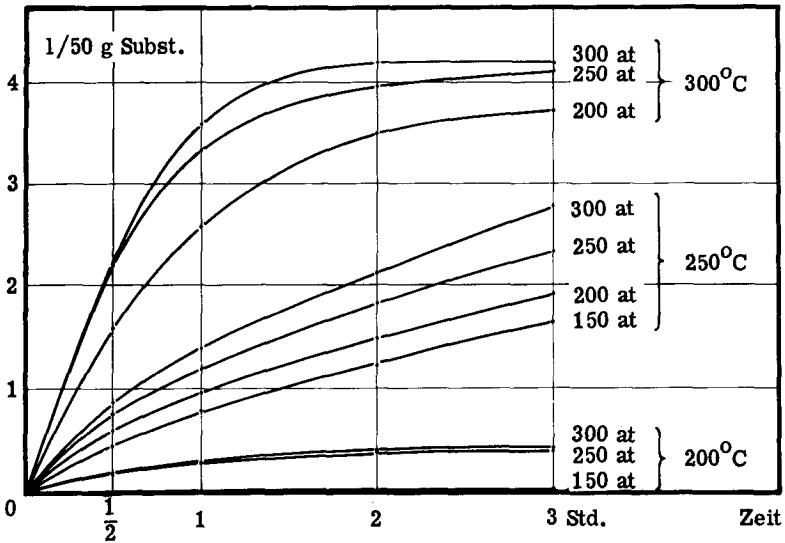
Kennzahl



Figur 3: Vorversuche mit Katalysator Nr. 1, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt 50 g  
 Menge Katalysator 2,5 g  
 Versuchsdauer 3 Std.

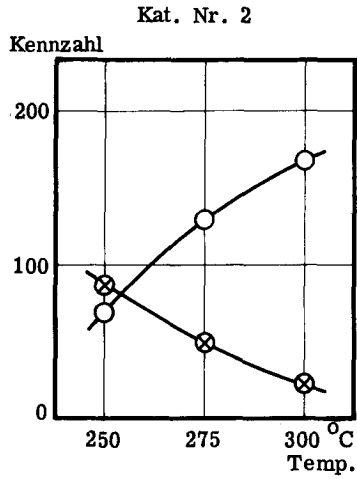
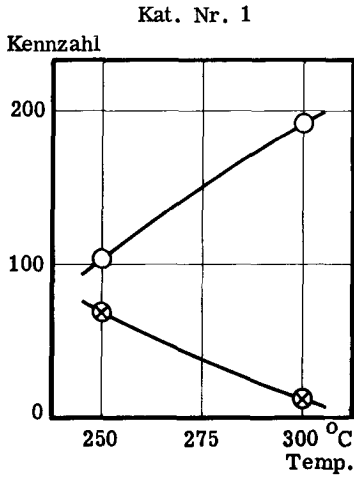
Wasserstoffaufnahme



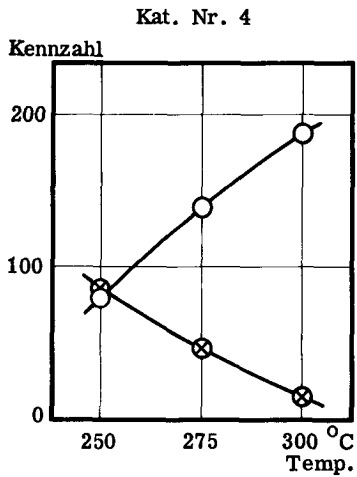
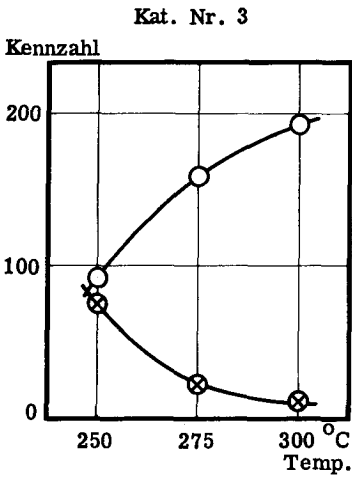
Figur 4: Vorversuche mit Katalysator Nr. 1, Wasserstoffaufnahme

Diese Versuche zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, die in den Wasserstoffaufnahme曲ven zum Ausdruck kommt, stark vom Druck und noch mehr von der Temperatur abhängig ist. Während in den dreistündigen Versuchen noch bei 200<sup>o</sup> C nur ein sehr minimaler Umsatz erfolgt, wird die Reduktion bei 300<sup>o</sup> C und 250 bis 300 at Anfangsdruck bei derselben Versuchsdauer offensichtlich schon fast zu Ende geführt.

Auf Grund dieser Resultate entschloss man sich, die vergleichenden Vorversuche mit den Katalysatoren Nr. 2, 3 und 4 bei den Temperaturen 250, 275 und 300<sup>o</sup> C und einem Anfangsdruck von 200 at durchzuführen. Deren Resultate sind zusammen mit den entsprechenden des Katalysators Nr. 1 in den Figuren 5 und 6 zusammengestellt.

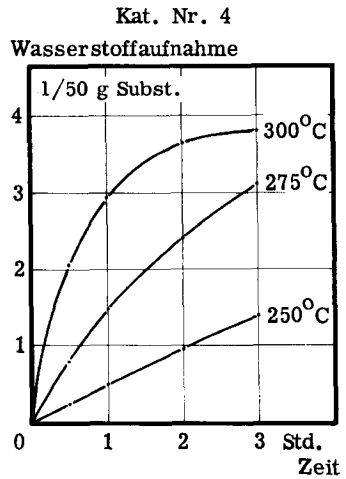
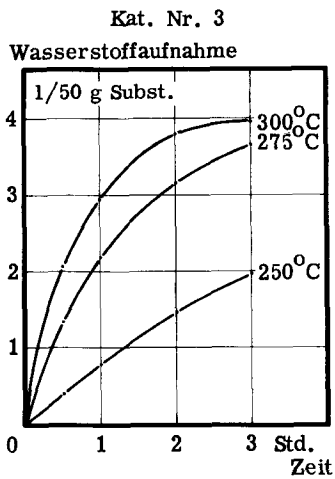
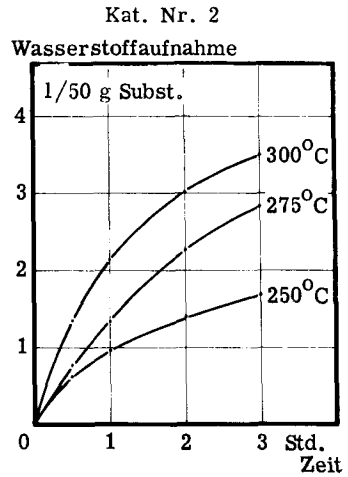
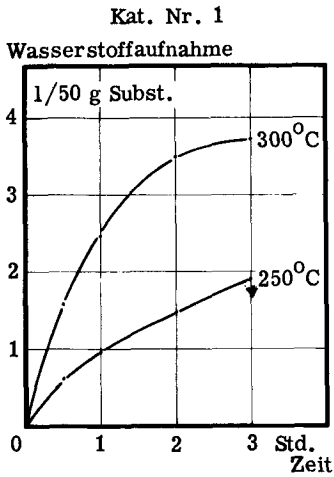


○ OHZ  
⊗ VZ



Figur 5: Vergleichende Vorversuche mit den Katalysatoren Nr. 1 - 4, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Anfangswasserstoffdruck	200 at



Figur 6: Vergleichende Vorversuche mit den Katalysatoren Nr. 1 - 4, Wasserstoffaufnahme

Aus diesen Resultaten geht keine stark verschiedene Wirkung der vier Katalysatoren hervor. Als am inaktivsten kann der eisenhaltige Katalysator Nr. 2 bezeichnet werden, bei dessen Verwendung im Gegensatz zu den drei andern bei 300<sup>0</sup> C auch in der dritten Stunde noch relativ viel Wasserstoff aufgenommen wird. Die grösste und zusammen mit Katalysator Nr. 4 auch die schnellste Wasserstoffaufnahme wird durch Katalysator Nr. 3 bewirkt, bei dem auf Grund der Verseifungszahl auch am meisten Ester umgesetzt wird. Da er sich zudem bei tieferer Temperatur aktiver zeigte als Nr. 4 und Barium als Stabilisator enthielt, wurde er zur Verwendung in weiteren Versuchen ausgewählt.

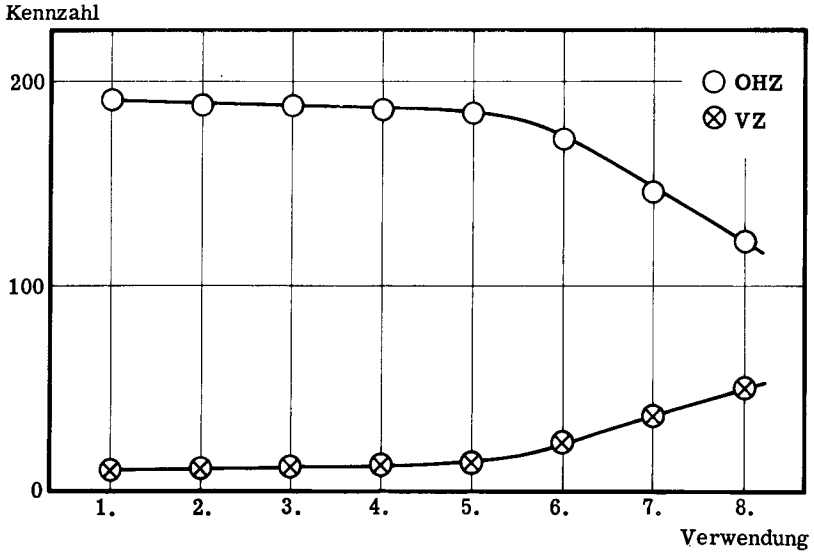
Wie schon bei den ersten Versuchen mit Katalysator Nr. 1 zeigte sich auch hier, dass als Reaktionstemperatur 300<sup>0</sup> C erforderlich sind.

#### 4.3 Beständigkeit des Adkins-Katalysators Nr. 3

Katalysator Nr. 3 zeigte sich beim Einsatz in einem einzigen Versuch bei genügend hoher Reaktionstemperatur als recht aktiv. Als Mass seiner Stabilität interessierte nun seine Aktivität zu späteren Zeitpunkten bei fortlaufender Verwendung.

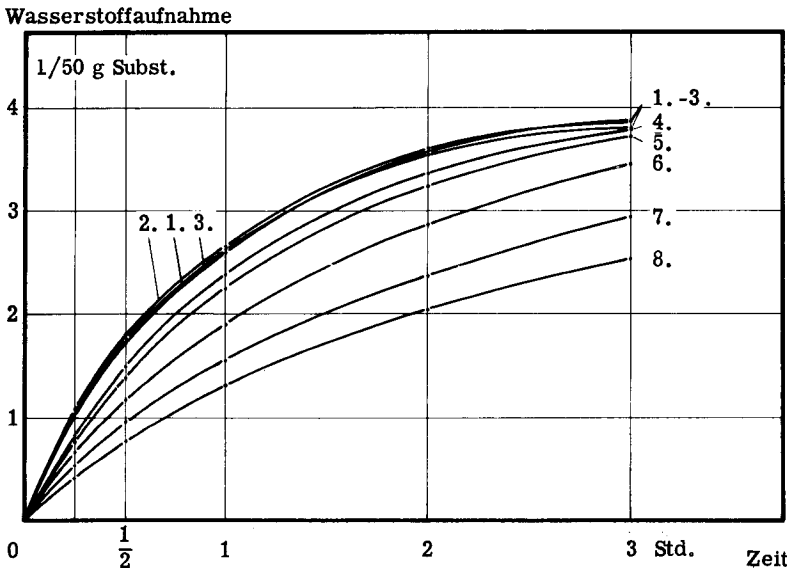
Eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems besteht im Einsatz derselben Katalysatorcharge in mehreren Versuchen. Auf Grund der Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in starkem Masse von der Katalysatoraktivität abhängig ist, können dann zur Beurteilung der Stabilität die beobachteten Wasserstoffaufnahmekurven miteinander verglichen werden. Ein weiterer Ausdruck für die Stabilität sind gleichzeitig die resultierenden Verseifungs- und Hydroxylzahlen der Produkte der gleich lange dauernden Versuche.

Mit dem Kupfer-Chrom-Barium-Oxid-Katalysator Nr. 3 wurde nun zwecks Verfolgung seiner Aktivität eine Versuchsserie bei 300<sup>0</sup> C und 200 at Anfangsdruck durchgeführt, in der bei achtmaliger Verwendung des Katalysators unter gleichen Bedingungen die in der Wasserstoffaufnahme zum Ausdruck kommende Hydriergeschwindigkeit verfolgt wurde. Das hierbei erhaltene Resultat ist in den Figuren 7 und 8 graphisch dargestellt.



Figur 7: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 3, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at



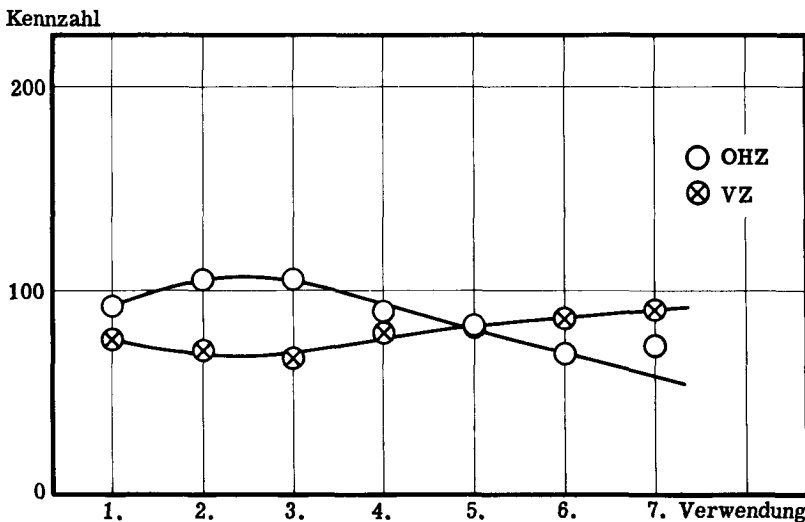
Figur 8: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 3, Wasserstoffaufnahme



Diese Versuche zeigen vorerst einmal, dass bei der dreistündigen Versuchsdauer noch beim fünften Einsatz des Katalysators praktisch die mit dem frischen Kontakt erreichbaren Kennzahlen erhalten werden können. Aus den Wasserstoffaufnahmekurven geht jedoch hervor, dass der Katalysator nur in den ersten drei Versuchen dieselbe Aktivität aufwies und schon bei seiner vierten Verwendung eine etwas weniger schnelle Wasserstoffaufnahme stattfand.

Die Inaktivierung eines Katalysators muss ihren Grund in einer chemischen oder physikalischen Veränderung des Kontaktes haben. Von dieser ist eine gewisse Temperaturabhängigkeit zu erwarten, weshalb es sich unter Umständen lohnen könnte, die Esterreduktion trotz kleinerer Reaktionsgeschwindigkeit bei tieferer Temperatur vorzunehmen, um dadurch die Inaktivierung des Kontaktes zu verhindern oder wenigstens stark hinauszuschieben.

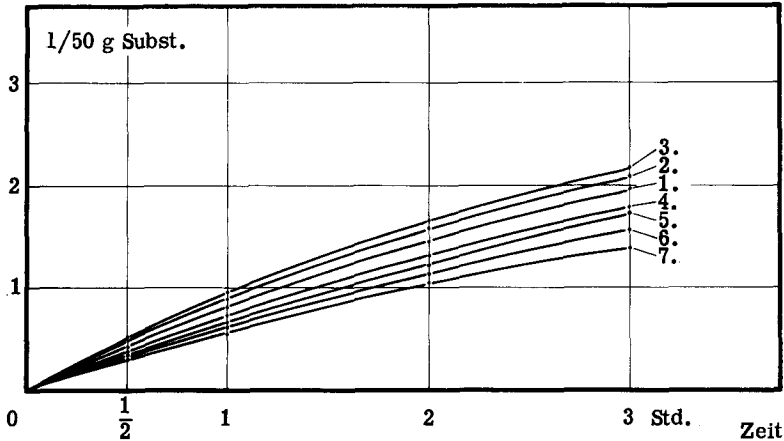
Zur Abklärung dieser Frage wurde eine zweite, gleiche Versuchsreihe bei nur  $250^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, deren Resultat aus den Figuren 9 und 10 ersichtlich ist.



Figur 9: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 3, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	$250^{\circ}\text{C}$
Anfangswasserstoffdruck	200 at

Wasserstoffaufnahme



Figur 10: Wiederholte Verwendung des Katalysators Nr. 3, Wasserstoffaufnahme

Bei dieser niedrigeren Reaktionstemperatur fällt auf, dass der Katalysator beim zweiten und dritten Einsatz deutlich aktiver ist als beim ersten. Dies lässt sich damit erklären, dass der Kontakt zuerst durch Reduktion in eine aktive Form übergeführt werden muss, wozu aber wegen zu niedriger Temperatur die Zeit von nur einem Versuch nicht reichte. Gesamthaft gesehen ist jedoch auch hier schon sehr früh eine stetige Aktivitätsabnahme festzustellen.

4.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Katalysatoraktivität

Als Ursache für den Aktivitätsverlust des Katalysators in den oben beschriebenen Versuchsreihen können die lange Zeit einwirkende hohe Temperatur oder der unter Druck stehende Wasserstoff wie auch die wiederholten grossen Temperaturschwankungen beim Aufheizen oder Abkühlen jedes Versuches in Frage kommen. Das Ziel der nächsten Versuche war es deshalb, abzuklären, welche der Reaktionsbedingungen sich besonders ungünstig auf den Katalysator auswirkt.

Dies geschah dadurch, dass eine Charge Katalysator Nr. 3 (= 2,5 g) den Versuchsbedingungen, wie sie in der Versuchsreihe von 300° C geherrscht hatten, einzeln ausgesetzt wurde und hernach in einem Standardversuch, dessen Bedingungen mit 50 g Edukt, 300° C, 200 at Anfangswasserstoffdruck und drei Stunden Dauer dieselben waren wie diejenigen eines einzelnen Versuches der Reihe, getestet wurde.

### Einfluss der Zeit

Während der Versuchsserie zur wiederholten Verwendung des Katalysators war dieser bis vor den letzten Versuch total ca. 24 Stunden auf 300<sup>0</sup> C unter erhöhtem Wasserstoffdruck. Wie weit sich eine solche mehrstündige Einwirkung auf den Katalysator auswirkt, wurde durch zwei erste Behandlungen festgestellt.

Mit einer Charge Katalysator wurde ein 24-stündiger Versuch bei 300<sup>0</sup> C durchgeführt. Nach anfänglichem ca. 3-stündigem Druckabfall von 200 auf 150 at war der Katalysator somit noch rund 21 Stunden auf 300<sup>0</sup> C bei 150 at Wasserstoffdruck. Der Katalysator wurde in der Zentrifuge vom Reaktionsprodukt abgetrennt und dann im Standardversuch eingesetzt.

Dabei wurde das folgende Resultat erhalten:

	VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
	11,8	190,4	3,92 l

Hiezu vergleichshalber die Resultate des ersten und letzten Versuches der Versuchsserie:

	VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
1. Versuch	10,2	191,1	3,80 l
8. Versuch	50,1	121,7	2,53

Daraus folgt, dass 24 Stunden hohe Temperatur und hoher Wasserstoffdruck auf den Katalysator noch keineswegs desaktivierend wirken.

In einer zweiten Behandlung wurde sodann ein länger dauerndes Einwirken von Wasserstoff unter hohem Druck bei hoher Temperatur vorgenommen.

Statt nur 24 Stunden dauerte hier der Versuch 42 Stunden bei 300<sup>0</sup> C. Der Druck betrug im Gegensatz zu oben konstant 150 at, d. h. es wurde zu Beginn die Druckabnahme durch wiederholtes Aufdrücken von Wasserstoff ausgeglichen. Bei Vernachlässigung der relativ schnellen anfänglichen Druckabnahme im ersten Fall unterscheiden sich also diese beiden Behandlungen nur noch in der Zeit und dürfen miteinander verglichen werden.

Das Resultat des Standardversuches nach dieser zweiten Behandlung:

	VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
	29,0	157,2	3,23 l

Diese länger dauernde, 42-stündige Behandlung des Katalysators mit Wasserstoff unter hohem Druck bei hoher Temperatur hat also, im Gegensatz zur 24-stündigen Behandlung, die sich nicht auswirkt, bereits eine beträchtliche Aktivitätsabnahme zur Folge.

### Einfluss der lange anhaltenden hohen Temperatur (Temperung)

In der langen Zeit, während der der Katalysator hoher Temperatur ausgesetzt ist, besteht die Möglichkeit einer Strukturveränderung durch Rekristallisation und daraus folgendem Aktivitätsverlust.

Durch ein Belassen des Katalysators auf 300° C für die Dauer von 42 Stunden ohne Druckerhöhung und ohne die Anwesenheit von Wasserstoff und Ausgangsprodukt wurde dieser Einfluss abgeklärt.

Als Resultat des Standardversuches wurde erhalten:

VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
14,9	181,6	3,73 l

Der Vergleich dieser Werte mit denen des Versuches mit frischem Katalysator zeigt, dass durch die Temperung wohl ein leichtes Herabsetzen der Katalysatoraktivität bewirkt wird, dass dieser jedoch nicht die Schuld an der grossen Desaktivierung zuzuschreiben ist.

### Einfluss der Temperaturschwankungen

In der Versuchsreihe bei der Reaktionstemperatur 300° C wurde der Katalysator bei jedem Versuch von Zimmertemperatur auf die Arbeitstemperatur erhitzt und nachher wieder abkühlen gelassen, total also acht Mal. Der Einfluss dieser wiederholten, grossen Temperaturschwankungen wurde durch die folgende Behandlung mit anschliessendem Testversuch abgeklärt.

Katalysator und Reaktionsprodukt eines 3-stündigen Versuches bei 300° C und 200 at Anfangswasserstoffdruck wurden in der Zentrifuge aufgetrennt, wieder zusammen in den Autoklaven gegeben und damit ein zweiter "Versuch" ausgeführt. Dabei war die Druckabnahme natürlich nur noch sehr gering (nach 3 Std. eine Atmosphäre). Dies geschah insgesamt sieben Mal. Beim achten Mal, dem Testversuch, wurde wieder frisches Ausgangsmaterial verwendet. Der Katalysator wurde also ungefähr den Bedingungen ausgesetzt - insbesondere den Temperaturschwankungen - , wie sie derjenige der Versuchsreihe durchgemacht hatte, nur mit dem Unterschied, dass nur einmal eine Charge Edukt reduziert wurde.

Das Resultat des Standardversuches:

VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
10,8	187,6	3,78 l

Daraus folgt, dass durch mehrmaliges Erwärmen und Abkühlen allein, ohne dass eine Reduktion stattfindet, jedoch bei Anwesenheit von Reaktionsprodukt, der Katalysator praktisch keine Aktivitätseinbusse erleidet.

### Einfluss der Höhe des Druckes

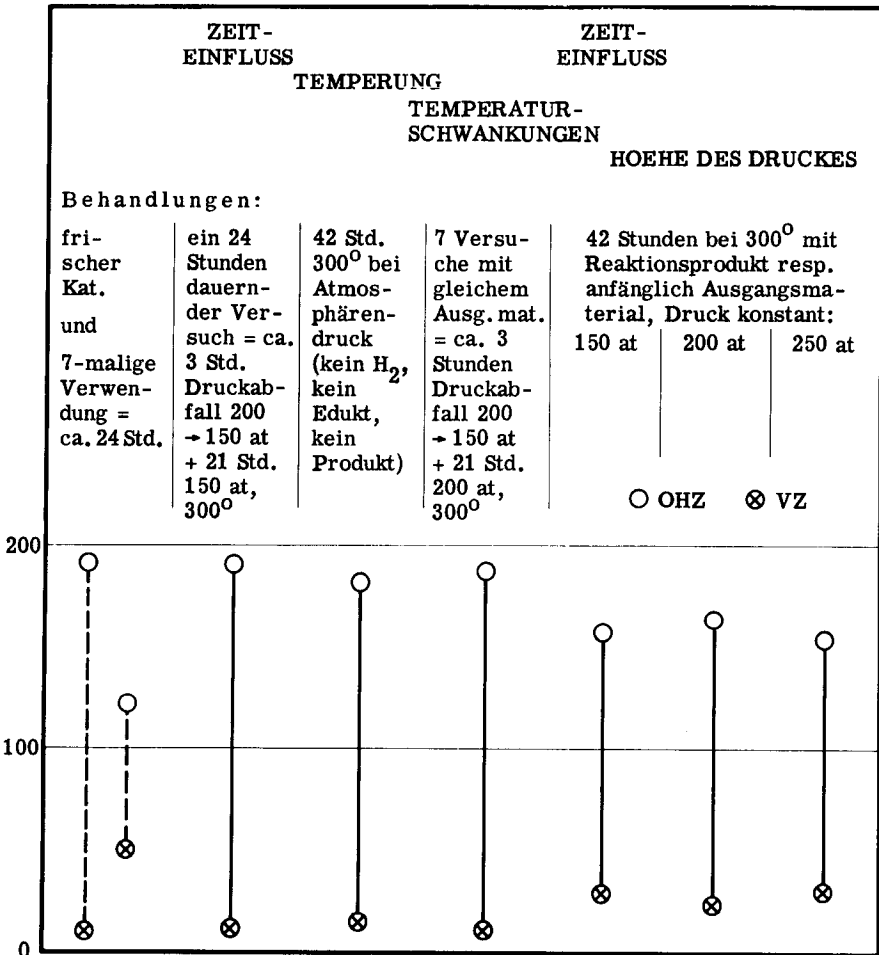
Zur Feststellung des Einflusses des Wasserstoffdruckes wurden noch zwei weitere, mit dem zweiten Versuch bei der Abklärung des Zeiteinflusses vergleichbare Versuche durchgeführt. Währenddem der Katalysator dort vorgängig des Standardversuches in einem 42-stündigen Versuch bei 300<sup>o</sup> C und konstant 150 at Wasserstoffdruck verwendet worden war, wurden jetzt noch zwei solche langdauernde Versuche bei konstant 200 und 250 at Wasserstoffdruck (anfängliches Aufpressen!) zur Behandlung des Kontaktes durchgeführt.

Die Resultate der Standardversuche sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

Druck bei der Katalysatorbehandlung	VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
150 at	29,0	157,2	3,23 l
200	22,9	164,2	3,47
250	30,1	153,5	3,26

Die Verseifungs- und die Hydroxylzahlen dieser drei Versuche liegen alle im selben Bereich, was bedeutet, dass die Höhe des Druckes bei der Behandlung nur einen geringen Einfluss auf den Katalysator ausübt. Es sollen jedoch hierzu noch weitere Versuche unter etwas anderen Voraussetzungen angestellt werden.

Zur Uebersicht und zu Vergleichszwecken sind die Kennzahlen der bis hierher durchgeführten Versuche in Figur 11 graphisch dargestellt.



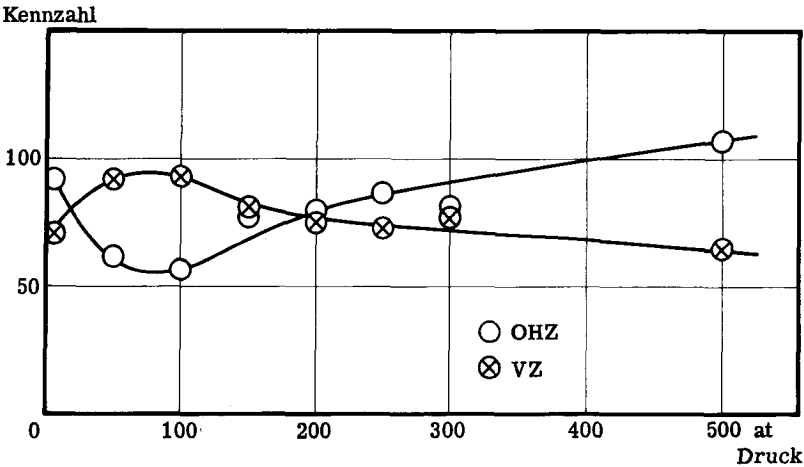
Figur 11: Versuche mit behandeltem Katalysator Nr. 3

In allen bisherigen Versuchen, mit einer Ausnahme, bei der aber kein Wasserstoff anwesend war, war bei der Behandlung des Katalysators Reaktionsprodukt oder anfänglich Edukt zugegen.

Von diesen dem Katalysator als Flüssigkeiten anhaftenden Stoffen muss aber eine schonende Wirkung erwartet werden. Besonders stark dürfte sich diese auf den Einfluss des Wasserstoffs geltend machen, ist es doch ein grosser Unterschied, ob Wasserstoff in einem organischen Produkt gelöst und damit seine Konzentration an der Oberfläche des Katalysators relativ niedrig ist, oder ob sich der Kontakt in einer reinen, durch den Druck hochkonzentrierten Wasserstoffatmosphäre befindet.

In weiteren Versuchen wurden deshalb noch einige Behandlungen vorgenommen, ohne dass der Katalysator von Edukt oder Produkt benetzt war.

Die Resultate solcher Versuche, bei denen Katalysatoren eingesetzt wurden, die bei verschiedenen hohen Drucken dem Wasserstoff ausgesetzt worden waren, sind in Figur 12 aufgezeichnet.



**Figur 12:** Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die Desaktivierung des Katalysators bei Abwesenheit von Ausgangsmaterial

Katalysatorbehandlung	
Dauer	42 Std.
Temperatur	300° C
Versuchsbedingungen	
Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge behandelter Kat.	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass durch die Einwirkung von Wasserstoff bei hoher Temperatur, ohne dass Edukt resp. Produkt anwesend ist, die Aktivität des Katalysators sehr stark herabgesetzt wird, viel stärker als dass dies bei Anwesenheit von Produkt der Fall ist. Die Hydroxylzahlen liegen bei allen diesen Versuchen im Bereich von 55 - 110, während mit maximal aktivem Katalysator Werte um 190 erreicht werden. Es muss also bei Anwesenheit von Fettalkoholen diesen eine schonende Wirkung zugeschrieben werden.

Interessanterweise werden die inaktivsten Katalysatoren nicht mit den höchsten Behandlungsdrucken erhalten, sondern mit solchen von 50 und 100 at, während niedrigere oder höhere Drucke wieder etwas aktivere Kontakte ergeben.

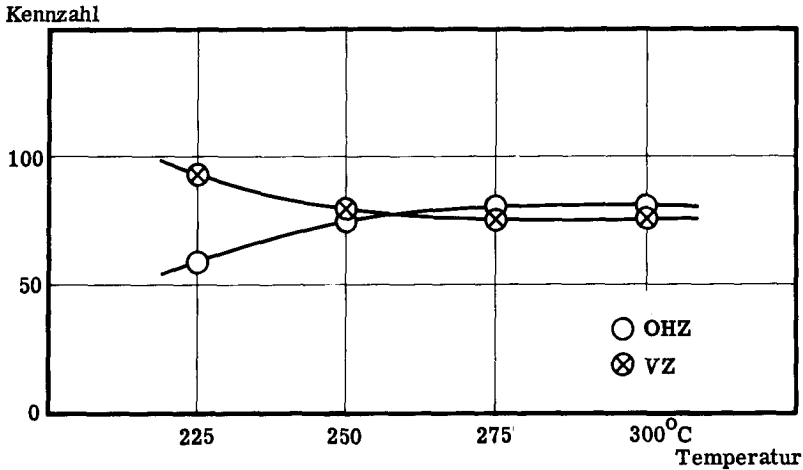
Die wichtigste Erkenntnis aus dieser Versuchsreihe ist jedoch die, dass der Katalysator bei der hohen Temperatur, bei der Reduktionen vorgenommen werden, sowohl schon durch sehr kleine als auch durch sehr grosse Wasserstoffdrucke ohne den Schutz von Fettalkoholen stark angegriffen und deaktiviert wird.

#### Einfluss der Höhe der Temperatur

Einen gewissen Einfluss auf die Desaktivierung eines Katalysators dürfte auch die Temperatur haben, bei der ein Kontakt dem Wasserstoff ausgesetzt ist.

Da man bisher alle Katalysatorbehandlungen bei 300° C vornahm, wandte man nun abschliessend zur Ermittlung des Temperatureinflusses noch einige darunterliegende Temperaturen an. Der Druck wurde immer gleich hoch gehalten. Wie bei der Abklärung des Druckeinflusses wurde die Behandlung auch hier bei Abwesenheit von Ausgangsprodukt durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in Figur 13 enthalten.





**Figur 13:** Einfluss der Temperatur auf die Desaktivierung des Katalysators bei Abwesenheit von Ausgangsmaterial

**Katalysatorbehandlung**

Dauer 42 Std.  
Wasserstoffdruck 200 at

**Versuchsbedingungen**

Menge Ausgangsprodukt 50 g  
Menge behandelter Kat. 2,5 g  
Versuchsdauer 3 Std.  
Temperatur 300° C  
Anfangswasserstoffdruck 200 at

Aus dieser Figur ist ersichtlich, dass bei der Anwendung der Temperaturen 275 und 300° C bei der Katalysatorbehandlung die Kontakte etwas aktiver sind als bei der Anwendung niedrigerer Temperaturen. Wie erwartet ist jedoch die Desaktivierung durch den unter Druck stehenden Wasserstoff so stark, dass die Höhe der Temperatur nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Schlussfolgerungen

Aus allen diesen Versuchen mit behandelten Katalysatoren lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen: Der Einfluss von grossen Temperaturschwankungen und hohen Temperaturen allein (ohne Wasserstoff) auf die Aktivität eines Adkins-Katalysators ist unbedeutend. Hingegen wirkt sich hoher Wasserstoffdruck bei erhöhter Temperatur je länger je stärker aktivitätsvermindernd aus, wobei anwesenden Fettalkoholen eine schonende Wirkung zuzuschreiben ist.

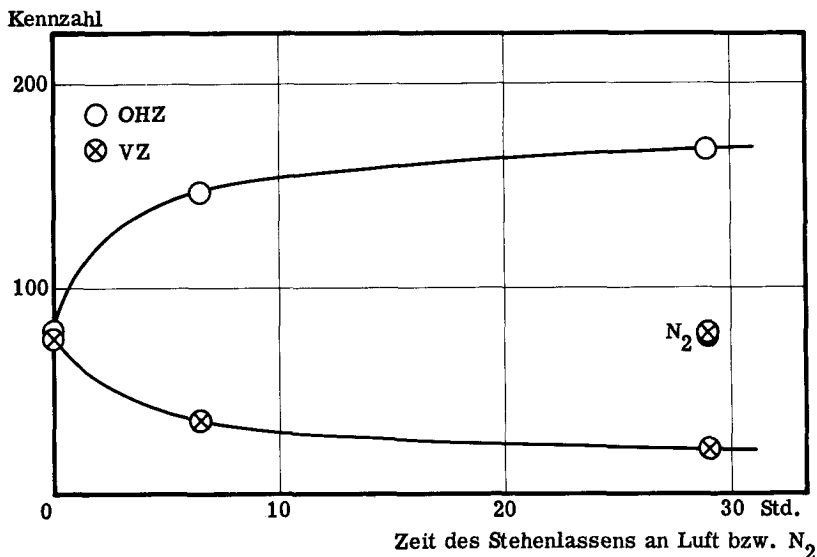
#### 4.5 Reoxydation von behandeltem Katalysator

In Versuchen mit behandelten Katalysatoren, wie sie am Schluss des letzten Kapitels durchgeführt worden waren, zeigte es sich, dass mit Wasserstoff behandelte, inaktive Katalysatoren schon durch kurze Einwirkung von Luft zu einem Teil reaktiviert wurde.

In orientierenden Versuchen war deshalb in diesem Zusammenhang ein möglicher Einfluss des kurzen Öffnens des Autoklaven nach der Katalysatorbehandlung zum Einbringen des Eduktes abgeklärt worden. Dabei zeigte es sich, dass während dieser kurzen Zeit noch kein Luftsauerstoff einzudringen vermochte und deshalb keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen bei jenen Testversuchen nötig waren.

Bei den Versuchen, für die der Kontakt zuerst von Reaktionsprodukt, das bei der Behandlung anwesend war, abgetrennt werden musste, durfte angenommen werden, dass der im halbkugelförmigen Boden des Zentrifugierglases sedimentierte Katalysator durch die noch anhaftenden Fettalkohole genügend gegen Luftsauerstoff geschützt war. Trotzdem wurde danach getrachtet, den Standardversuch in möglichst kurzer Zeit nach der Katalysatorbehandlung beginnen zu können.

In den folgenden Versuchen wurde nun die Reoxydation des Katalysators Nr. 3 an der Luft als Funktion der Zeit untersucht. Mit Katalysator, der 42 Stunden lang 200 at Wasserstoffdruck bei 300<sup>o</sup> C ausgesetzt worden war, wurde sofort an diese Behandlung anschliessend ein erster Standardversuch durchgeführt. Zwei weitere folgten, nachdem der Katalysator verschieden lange Zeit an der Luft gestanden hatte. Eine Charge behandelte Katalysator wurde direkt aus dem Autoklaven in eine Stickstoffatmosphäre verbracht und mit dieser später ebenfalls ein Testversuch durchgeführt. In der graphischen Darstellung Figur 14 sind die Resultate dieser Versuche aufgetragen.



**Figur 14:** Reoxydation von behandeltem Katalysator Nr. 3

**Katalysatorbehandlung**

Dauer 42 Std.  
 Temperatur 300° C  
 Wasserstoffdruck 200 at

**Versuchsbedingungen**

Menge Ausgangsprodukt 50 g  
 Menge behandelter und an  
 Luft bzw. Stickstoff  
 stehengelassener Kat. 2,5 g  
 Versuchsdauer 3 Std.  
 Temperatur 300° C  
 Anfangswasserstoffdruck 200 at

Aus Figur 14 geht hervor, dass desaktivierter Katalysator, der mit Luft und damit Sauerstoff in Berührung kommt, schon in den ersten Stunden zu einem grossen Teil reaktiviert wird. Bereits nach 6 1/2 Stunden ist diese Reaktivierung so gross, dass eine um 66 Einheiten höhere Hydroxylzahl erreicht wird. Andererseits zeigt die unter Stickstoff aufbewahrte Probe nach 29 Stunden noch die gleiche geringe Aktivität wie unmittelbar nach der Behandlung.

#### 4.6 Katalysatoranalyse

Nachdem eine mögliche Methode zur Analyse von Katalysatoren, bei der die drei verschiedenen Oxydationsstufen von Kupfer nebeneinander bestimmt werden können (145), wegen der Empfindlichkeit von desaktiviertem Katalysator gegenüber Luftsauerstoff und der relativ viel Zeit erfordernden Methode fallen gelassen werden musste, wurde geprüft, ob sich zur Katalysatoranalyse die Methode der Infrarotspektroskopie anwenden liesse. Dazu wurden einerseits von Katalysator Nr. 3 in verschiedenem Zustand und andererseits von einer ganzen Anzahl einfacher reiner Substanzen IR-Spektren aufgenommen. Bei den letzteren handelte es sich um:

Bariumoxid	BaO
Kupfer-I-oxid	$\text{Cu}_2\text{O}$
Kupfer-II-oxid	CuO
Chrom-III-oxid	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Kupfer-I-chromit	$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$
Kupfer-II-chromit	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$
Kupferchromat	$\text{CuCrO}_4$
Natriumbichromat	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Natriumchromat	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$

Der Katalysator war bei den vier aufgenommenen Spektren in den folgenden Zuständen:

A) Ungebrauchter Katalysator

B) Desaktivierter Katalysator, ungebraucht

Für diese Aufnahme wurde ein Katalysator-Kaliumbromid-Gemisch, bereit zum Tablettieren, in einem Autoklaven während 42 Stunden  $300^\circ\text{C}$  und 200 at Wasserstoffdruck ausgesetzt. Sofort nach dem Öffnen des Autoklavs wurde die Tablette gepresst.

C) Desaktivierter Katalysator, ungebraucht, zum Teil reaktiviert

Dazu wurde ein Katalysator-Kaliumbromid-Gemisch, das genau wie im Fall B) behandelt worden war, vor dem Pressen der Tablette drei Stunden lang an der Luft stehengelassen.

D) Inaktiver Katalysator, in einem Versuch verwendet

Mit einem Katalysator, der bei  $300^\circ\text{C}$  und 200 at Wasserstoffdruck 42 Stunden lang behandelt worden war, wurde ein Versuch durchgeführt, worauf er durch

Extraktion mit Aether in einer Soxhletapparatur von organischen Resten befreit wurde. Mit dem getrockneten Katalysatorpulver wurde sofort eine Kaliumbromidtablette angefertigt.

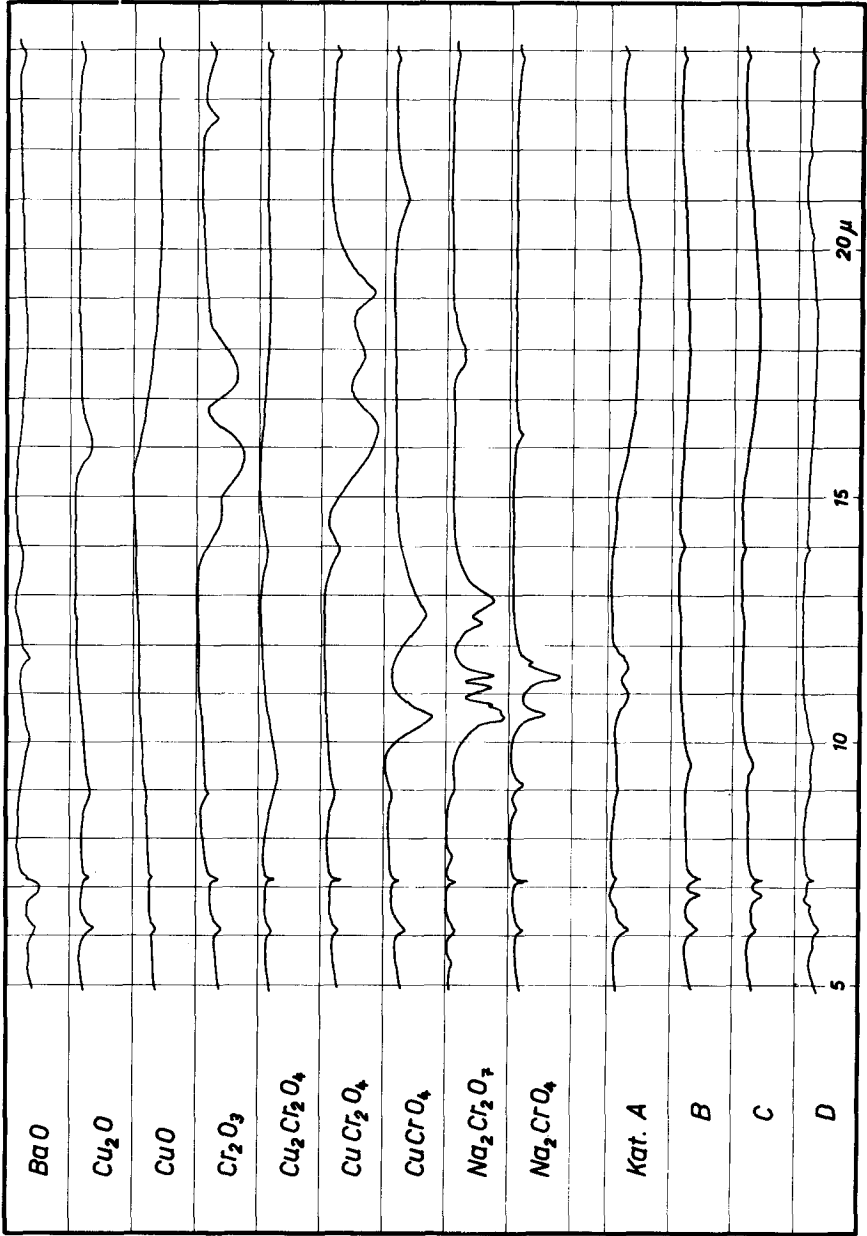
Sämtliche aufgenommenen Spektren sind in Figur 15 zusammengestellt.

Bei den Absorptionskurven des Katalysators fällt das Fehlen von markanten Banden im Bereich von 8 - 24  $\mu$  auf. Einzig beim frischen Katalysator liegt bei 11,0 und 11,6  $\mu$  eine kleine Doppelbande, die auffallenderweise bei allen Katalysatoren, auf die Wasserstoff eingewirkt hat, fehlt. Dafür kann bei allen diesen Katalysatoren ganz geringe Absorption bei 14,0  $\mu$  festgestellt werden. Schliesslich ist noch der langgezogene Buckel in der Kurve von 15 - 22  $\mu$  interessant: Beim frischen Katalysator sowie auch beim behandelten, der durch Luft wieder reoxydiert werden konnte (C), ist dieser relativ stark ausgeprägt, während er beim gebrauchten und beim behandelten, bei dem eine Reoxydation ausgeschlossen war (B), deutlich geringer ist.

Vergleicht man die Spektren des Katalysators mit denen der definierten Substanzen, so findet man im engeren Bereich der erwähnten Doppelbande des frischen Katalysators Banden von Kupfer- und Natriumchromat sowie Bichromat. Es kann also die Anwesenheit dieser Doppelbande als von Chromaten herrührend angenommen werden, welche noch von der Katalysatorherstellung her anwesend sein können und von Wasserstoff reduziert werden.

An derselben Stelle der geringen Absorption (14,0  $\mu$ ) der unter Einwirkung von Wasserstoff und hoher Temperatur gestandenen inaktiven Katalysatoren (B-D) findet sich auch eine schwache Bande beim Kupfer-I-chromit. Rührt diese in den Spektren der Katalysatoren also wirklich von Kupfer-I-chromit her, so lässt sich dies mit der von H. Adkins (58) angeführten Tatsache in Uebereinstimmung bringen, wonach inaktive Katalysatoren entstehen, wenn durch zu hohe Temperaturen bei der Katalysatorherstellung oder im Gebrauch Kupferoxid mit Kupfer-II-chromit reagiert zu Kupfer-I-chromit und Sauerstoff.

Obwohl also geringe Unterschiede in den Spektren von aktiven, frischen und inaktiven Katalysatoren festzustellen sind, muss doch die Infrarotspektroskopie als Methode zur Charakterisierung von Katalysatoren - insbesondere zur quantitativen - als ungeeignet bezeichnet werden.



Figur 15: IR-Spektren von reinen Substanzen und von Katalysator Nr. 3 in verschiedenen Zuständen

#### 4.7 Versuche mit im Handel erhältlichen Katalysatoren

Mit drei zur Verfügung stehenden käuflichen Katalysatoren wurden zur Verfolgung der Aktivität bei mehrfacher Verwendung analoge Versuchsreihen durchgeführt, wie sie mit Katalysator Nr. 3 angestellt worden waren. Ferner wurde ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasserstoff unter hohem Druck bei hoher Temperatur geprüft, indem wie bis anhin behandelte Katalysator in einem Testversuch eingesetzt wurde.

Bei diesen drei Kontakten, die alle in die Gruppe der Adkins-Katalysatoren gehören, handelte es sich um die folgenden:

GIRDLER-Katalysator G-22,  
I. C. I. -Katalysator 26 und  
I. C. I. -Katalysator 29 .

In Vorversuchen bei verschiedenen Temperaturen war ermittelt worden, dass auch für diese drei Kontakte Arbeitstemperaturen von 300<sup>0</sup> C erforderlich waren.

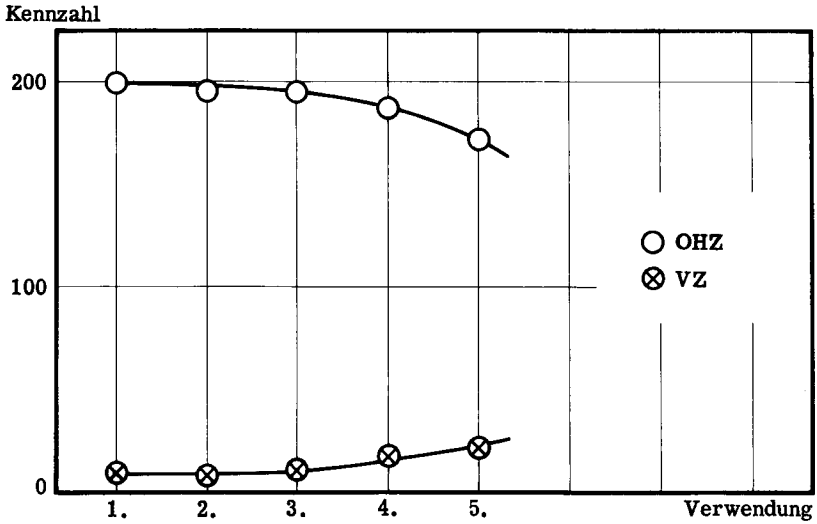
#### Versuche mit GIRDLER-Katalysator G-22

Der GIRDLER-Katalysator G-22 lag als Pulver vor und konnte im Gegensatz zu den I. C. I. -Kontakten ohne Vorreduktion verwendet werden. Zu den drei durchgeführten Vorversuchen bei 200, 250 und 300<sup>0</sup> C ist zunächst zu bemerken, dass bei der Trennung von Produkt und Katalysator bei allen drei Versuchen Spuren von elementarem Kupfer festgestellt werden konnten. Es war also schon bei der relativ niedrigen Temperatur von 200<sup>0</sup> C ein sehr geringer Teil des Kontaktes zum metallischen Kupfer reduziert worden.

Diese schon dadurch angedeutete schlechte Resistenz gegenüber Wasserstoff wurde auch durch den Standardversuch bestätigt, bei dem Katalysator, der 42 Stunden lang Wasserstoff von 200 at bei 300<sup>0</sup> C ausgesetzt worden war, verwendet wurde. Dieser ergab das folgende Resultat:

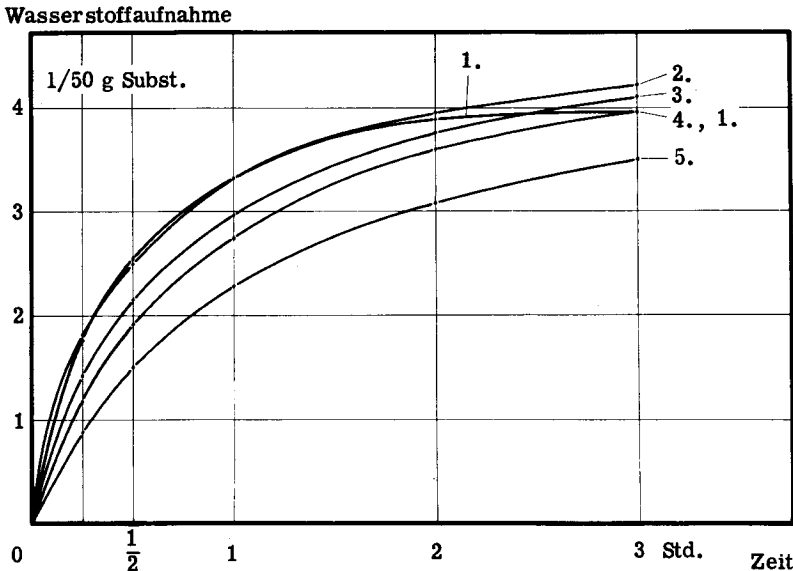
VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
69,9	90,4	2,02 l

In der Versuchsreihe, die der Verfolgung der Aktivität bei wiederholtem Einsatz diente, wurden die in den Figuren 16 und 17 dargestellten Kennzahlen und Wasserstoffaufnahmekurven erhalten.



Figur 16: Wiederholte Verwendung des GIRDLER-Katalysators G-22, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt 50 g  
Menge Katalysator 2,5 g  
Versuchsdauer 3 Std.  
Temperatur 300° C  
Anfangswasserstoffdruck 200 at



Figur 17: Wiederholte Verwendung des GIRDLER-Katalysators G-22, Wasserstoffaufnahme



Besonders aus dem Verlauf der Wasserstoffaufnahmekurven geht hervor, dass der Katalysator schon nach der zweiten Verwendung eine etwas verminderte Aktivität aufweist. Diese reicht zwar noch, um auch im dritten Einsatz während des dreistündigen Versuches noch einen grossen Umsatz herbeizuführen, doch resultieren bereits im vierten und noch mehr im fünften Versuch deutlich verschlechterte Kennzahlen.

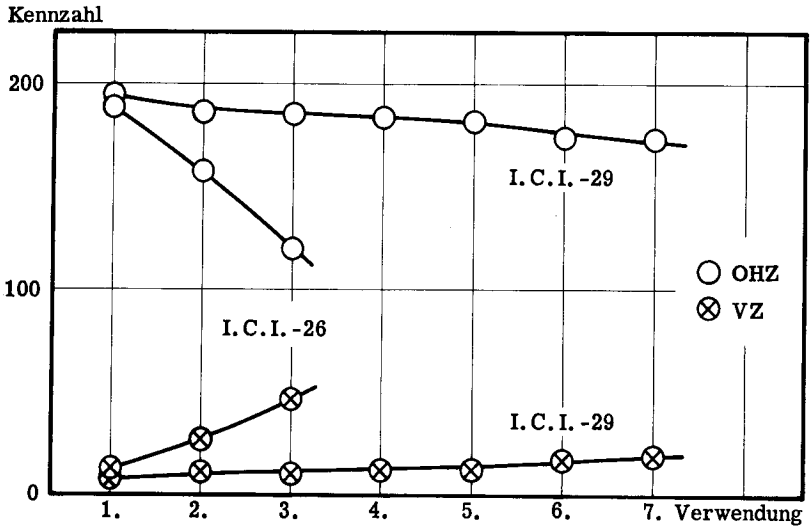
#### Versuche mit den I. C. I. -Katalysatoren 26 und 29

Die beiden Kontakte I. C. I. -26 und I. C. I. -29, als deren Zusammensetzung Kupferoxid-Chromoxid bzw. Kupferoxid-Zinkoxid angegeben wird, lagen in Form von sehr harten Tabletten vor, die zur Verwendung in den hier durchgeführten Versuchen pulverisiert wurden.

Vorgängig des Einsatzes wurden die Katalysatoren nach Angaben der Lieferfirma vorreduziert, wobei man folgendermassen vorging:

In einem horizontalen Ofenrohr wurde die sich in einer Art Schiffchen befindliche Katalysatorcharge, die fast den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllte, in einem schwachen Stickstoffstrom in etwa vier Stunden auf 200<sup>0</sup> C erhitzt, wonach ca. 40 Liter eines Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches mit einem Wasserstoffgehalt von 2 % durchgeleitet wurden. Hierauf wurde die Wasserstoffkonzentration langsam bis auf 100 % erhöht, und nachdem kurze Zeit nur noch reiner Wasserstoff durch die Apparatur geströmt war, liess man ausserhalb des Ofens im Wasserstoffstrom abkühlen und brachte schliesslich den Katalysator durch eine Stickstoffatmosphäre in das im Autoklaven verflüssigte Ausgangsprodukt.

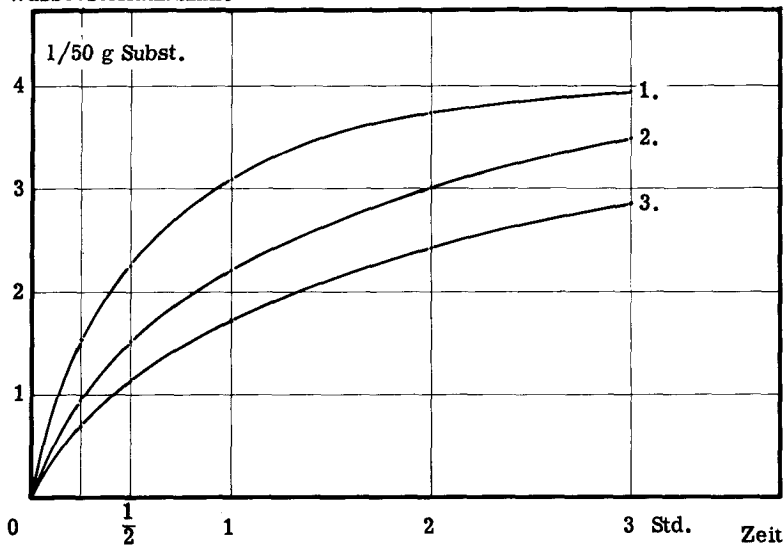
Die Versuchsserien zur Verfolgung der Aktivitäten dieser I. C. I. -Katalysatoren bei wiederholtem Einsatz sind in den Figuren 18 bis 20 graphisch dargestellt.



**Figur 18:** Wiederholte Verwendung der Katalysatoren I. C. I. -26 und I. C. I. -29, Kennzahlen

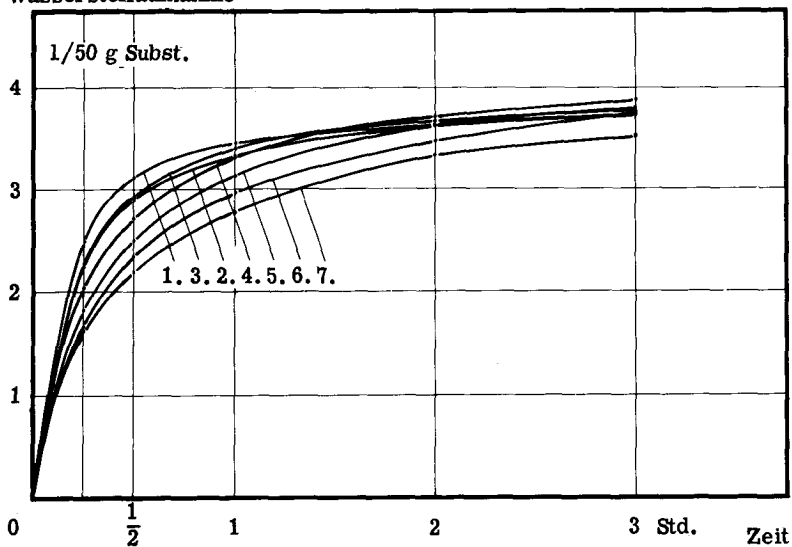
Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Katalysatorvorreduktion	bei 200° C
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at

Wasserstoffaufnahme



Figur 19: Wiederholte Verwendung des I. C. I. -Katalysators 26, Wasserstoffaufnahme

Wasserstoffaufnahme



Figur 20: Wiederholte Verwendung des I. C. I. -Katalysators 29, Wasserstoffaufnahme

Wie die Figuren 18 und 19 zeigen, wird der Kupferoxid-Chromoxid-Katalysator I. C. I. -26 schon durch den ersten Einsatz derart stark desaktiviert, dass die Wasserstoffaufnahme bei der zweiten Verwendung bedeutend langsamer ist und entsprechend ungünstigere Kennzahlen erhalten werden. Eine weitere, ungefähr gleich starke Aktivitätsabnahme hat auch der zweite Einsatz zur Folge.

Demgegenüber zeigt sich beim Kupferoxid-Zinkoxid-Katalysator I. C. I. -29 ein wesentlich besseres Bild. Durch sieben mit demselben Katalysator ausgeführte Versuche tritt nur eine relativ schwache Aktivitätsabnahme ein. Eine gewisse Anfälligkeit gegenüber Wasserstoff zeigte sich in der ab dem vierten Einsatz in der Versuchsreihe festgestellten Rotfärbung des Katalysators.

Die unterschiedliche Widerstandsfähigkeit der beiden Kontakte gegenüber Wasserstoff zeigten auch die beiden mit behandelten Kontakten durchgeführten Versuche auf. Mit den vor der Verwendung 42 Stunden unter 200 at Wasserstoffdruck bei 300° C gehaltenen Katalysatoren wurden in den Standardversuchen die folgenden Resultate erzielt:

	VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
I. C. I. -26	104,5	28,4	1,28 l
I. C. I. -29	27,7	164,0	3,32

##### 5. Versuche bezüglich Daueraktivität mit zinkhaltigen Katalysatoren auf Carbonat- und Oxidbasis

Bei allen bisher untersuchten Katalysatoren war beim wiederholten Gebrauch ein schon ziemlich früh eintretender Aktivitätsverlust festzustellen. Als am stabilsten erwies sich der Zink enthaltende I. C. I. -Katalysator.

Diese Feststellung gab Anstoss zu Versuchen mit zinkhaltigen Kontakten. Ein grundlegender Unterschied zwischen den neuen Kontakten und dem eingehend untersuchten Katalysator Nr. 3 bestand im weitem in der Herstellungsart. Im Gegensatz zur klassischen Fällungsform der Adkins-Katalysatoren als basisches Kupferammoniumchromat wurden alle im folgenden hergestellten und geprüften Kontakte durch Carbonatfällung erhalten.

Zur Verwendung in ersten, richtungweisenden Versuchen wurden die beiden sich sowohl in der Zusammensetzung als auch in der Art der Fällung unterscheidenden Katalysatoren Nr. 5 und 6 hergestellt.

#### Herstellung des Katalysators Nr. 5 (102)

Metallgewichtsverhältnis Cu:Zn:Cr = 3:2:0,2

49,6 g (0,78 Mol) Elektrolytkupfer wurden in Salpetersäure gelöst und mit einer Lösung von 143 g (0,5 Mol) Zinksulfat-heptahydrat und 23 g (0,06 Mol) Chrom-III-nitrat-nonahydrat in 2,7 l Wasser vereinigt. Diese Lösung wurde unter starkem Rühren bei 95° C in eine Sodalösung eingetragen, bestehend aus 1,5 l Wasser, 238 g calcinierter Soda und 26 g Aetznatron. Die Fällung dauerte eine Stunde. Der erhaltene schwarzbraune Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit frei von Fremdionen war und keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Die bei 90° C getrocknete Masse wurde in der Reibschale fein pulverisiert.

#### Herstellung des Katalysators Nr. 6 (146)

Metallgewichtsverhältnis Cu:Ba:Zn:Cr = 57:2,1:1:0,75

In eine Lösung von 460,5 g calcinierter Soda in 2,6 l Wasser wurde bei Zimmertemperatur unter Umrühren eine Lösung von 699 g (2,9 Mol) Kupfer-II-nitrat-trihydrat in 1,5 l Wasser einlaufen gelassen. Das ausgefallene basische Kupfercarbonat wurde abgenutscht und in 2,85 l Wasser aufgeschlämmt. Dazu wurde eine Lösung von 13 g (0,050 Mol) Bariumnitrat, 14,5 g (0,049 Mol) Zinknitrat-hexahydrat und 18,5 g (0,046 Mol) Chrom-III-nitrat-nonahydrat in 425 ml Wasser gegeben. Unter Umrühren wurde langsam eine Lösung von 50 g Natriumbicarbonat in 500 ml Wasser zugefügt. Das Produkt wurde durch Abnutschen und mehrmaliges Wiederaufschlännen in Wasser gewaschen, bis das Waschwasser frei von Fremdionen war, d. h. gegen Diphenylamin keine Reaktion mehr zeigte. Der Katalysator wurde bei 120° C über Nacht getrocknet und fein pulverisiert.

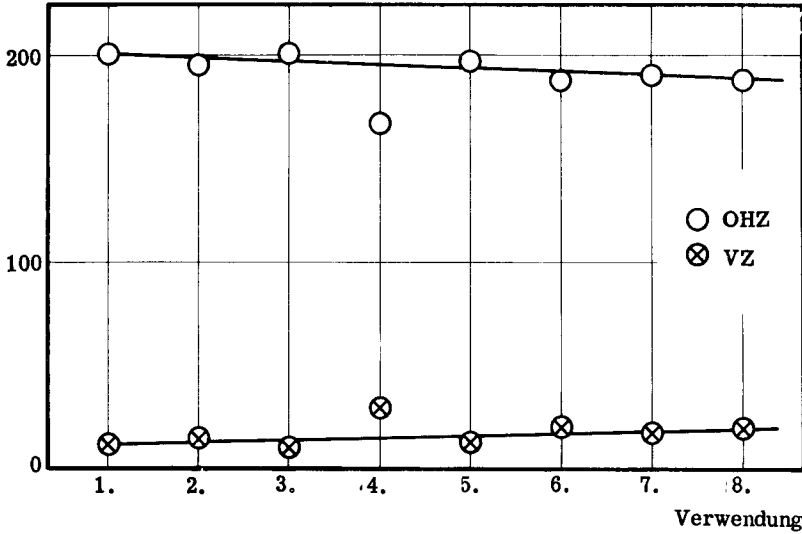
Katalysator Nr. 6 bestand also neben den geringen Anteilen von Barium, Zink und Chrom zur Hauptsache aus Kupfer, das für sich allein gefällt wurde, während im Katalysator Nr. 5 der Zinkanteil 38 % des gesamten Metallgehaltes betrug.

### 5.1 Grundlegende Versuche

Von diesen zwei Katalysatoren interessierte nun in erster Linie wieder die nach längerem Gebrauch noch vorliegende Aktivität, weshalb mit ihnen analoge Versuchsreihen, wie sie schon mit Katalysator Nr. 3 durchgeführt worden waren, angestellt wurden.

Die mit Katalysator Nr. 5 erzielten, einen Ausdruck für die Stabilität darstellenden Resultate sind in den Figuren 21 und 22 graphisch dargestellt.

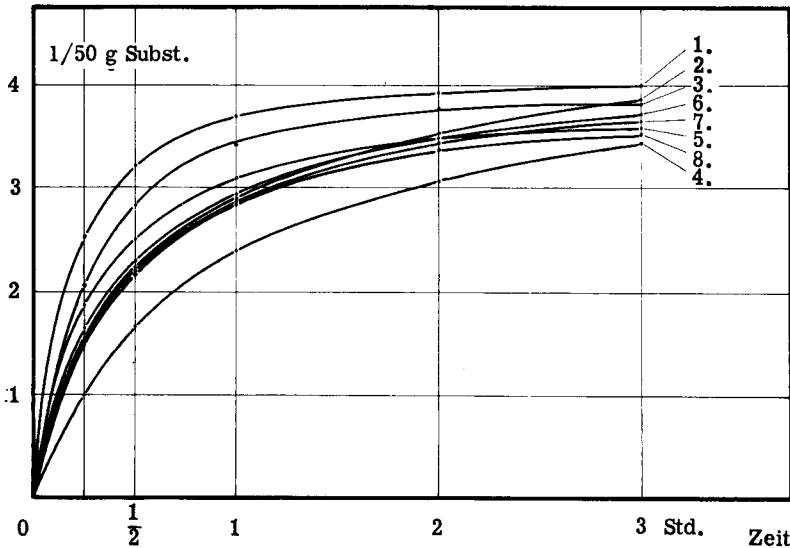
Kennzahl



**Figur 21:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 5, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at

Wasserstoffaufnahme



**Figur 22:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 5, Wasserstoffaufnahme

Aus dem leichten Abnehmen der Hydroxylzahlen und dem entsprechenden Ansteigen der Verseifungszahlen mit zunehmender Verwendung lässt sich eine fortlaufende ganz schwache Aktivitätsverminderung des Katalysators ersehen. Dies zeigt auch, abgesehen von Streuwerten, die ständig etwas langsamer stattfindende Wasserstoffaufnahme. Im ersten Versuch der Reihe erwies sich der Katalysator als äusserst aktiv, was sich neben einem sehr schnellen anfänglichen Druckabfall in einem sprunghaften Temperaturanstieg um 5 - 10° C infolge der exothermen Reaktion sofort nach Schüttelbeginn zeigte.

Der sich auf die Aktivität der früher benützten Katalysatoren sehr herabsetzend auswirkende Einfluss von Wasserstoff unter hohem Druck bei erhöhter Temperatur wurde auch bei diesem Katalysator untersucht. Eine Charge wurde vor der Reduktion, d. h. vor dem Einfüllen des Ausgangsmaterials in den Autoklaven, während 42 Stunden unter 200 at Wasserstoffdruck bei 300° C gehalten. Vom hierauf ausgeführten Standardversuch ergab sich die folgende Analyse:

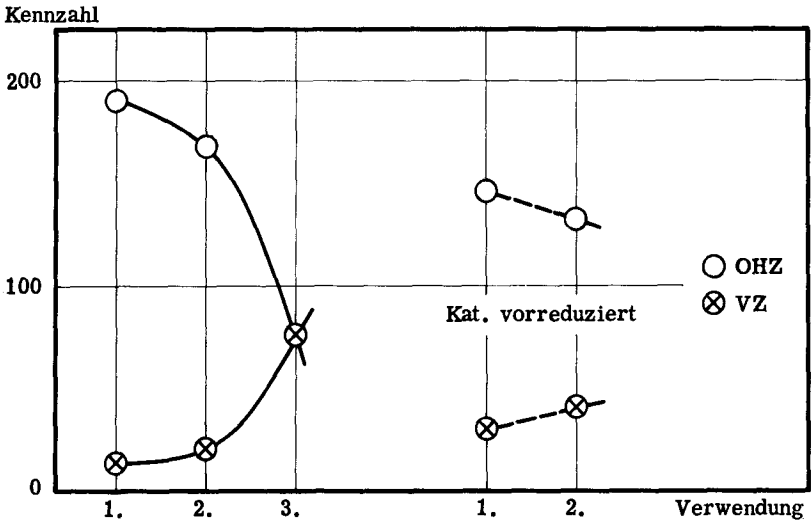
VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
10,9	197,2	3,92 l

Diese wie mit maximal aktivem Katalysator erreichbaren gleich hoch liegenden Kennzahlen bestätigen die schon in der Versuchsreihe zum Ausdruck gekommene gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasserstoff.

Die mit Katalysator Nr. 6 bei fortlaufendem Einsatz erzielten Resultate sind aus den Figuren 23 und 24 (ausgezogene Kurven) ersichtlich.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Katalysator schon bei seinem dritten Einsatz sehr inaktiv ist. Aber auch schon bei der ersten und zweiten Verwendung geht die Reaktion nur langsam vor sich. Eigenartig ist die Wasserstoffaufnahme im ersten Versuch. Sie ist reproduzierbar und weist auf eine Aktivierung des Katalysators eine knappe Stunde nach Versuchsbeginn hin. Um einen zusätzlichen Wasserstoffverbrauch für eine nach der ersten Stunde einsetzende Reduktion des Katalysators handelt es sich nicht. Dies ging einerseits aus einem analogen Versuch hervor, bei dem anstatt Edukt Produkt verwendet wurde, und bei dem überhaupt kein Wasserstoff aufgenommen wurde. Andererseits schliesst auch die am höchsten liegende Hydroxylzahl des ersten Versuches einen grösseren Wasserstoffbedarf infolge Katalysatorreduktion aus.

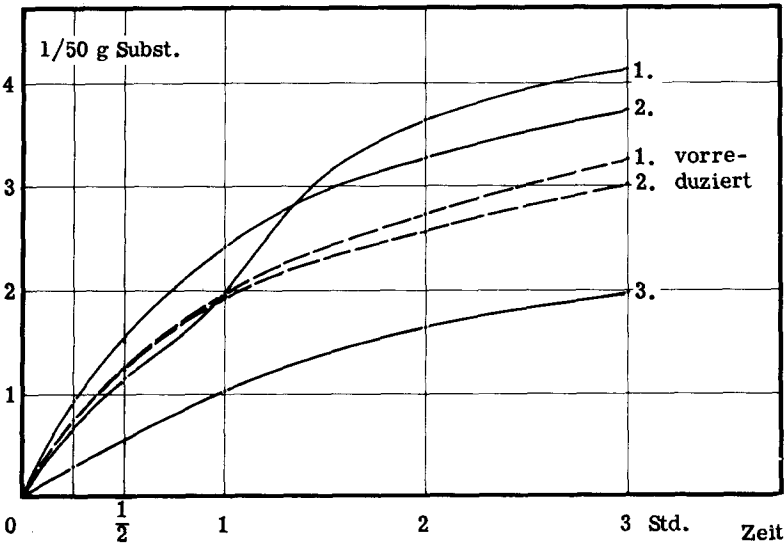
Nach diesem schlechten Verhalten des Katalysators Nr. 6 galt es noch, die Möglichkeit abzuklären, durch eine milde Vorreduktion des Katalysators zu einem besseren Ergebnis zu gelangen. Es wurde deshalb eine Charge Katalysator bei 200° C im Wasserstoffstrom während 2½ Stunden vorreduziert. Dabei konnte aber schon Reduk-



Figur 23: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 6, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at

Wasserstoffaufnahme



Figur 24: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 6, Wasserstoffaufnahme



tion einzelner Katalysatorpartien bis zum elementaren Kupfer festgestellt werden. Entsprechend schlecht verliefen auch die zwei mit diesem vorreduzierten Katalysator durchgeführten Versuche, die ebenfalls in den Figuren 23 und 24 (gestrichelte Kurven) dargestellt sind.

Der auch mit diesem Katalysator durchgeführte Versuch zur Feststellung der Beständigkeit gegenüber Wasserstoff, bei dem 42 Stunden lang bei 300° C unter 200 at Wasserstoffdruck gestandener Katalysator verwendet wurde, ergab folgendes Resultat:

VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
124,4	23,2	0,54 l

Diese Kennzahlen und die geringe Wasserstoffaufnahme bestätigen die sehr schlechte Resistenz des Katalysators gegenüber Wasserstoff bei hoher Temperatur. Wie bei der Katalysatorvorreduktion wurde auch durch diese Wasserstoffbehandlung schon elementares Kupfer gebildet.

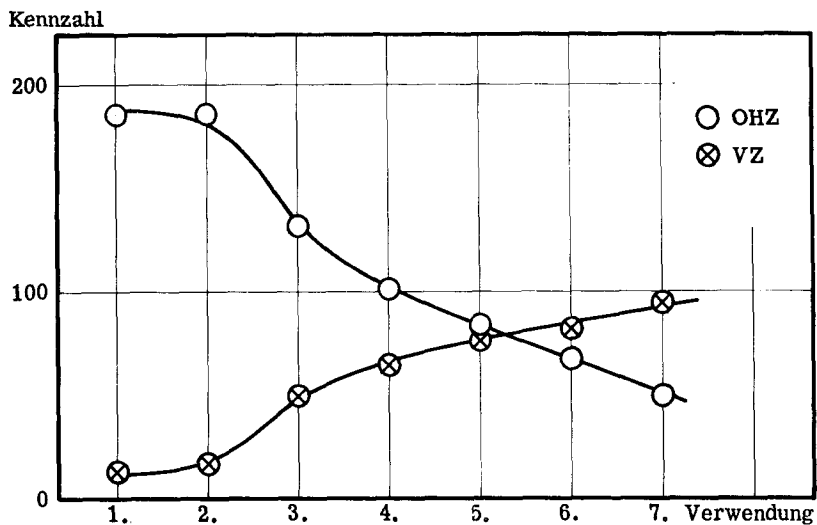
Für Katalysatoren des Typs von Nr. 5 wird in der Literatur (102) eine Ammoniakbehandlung angegeben. Dadurch, dass Carbonate komplexbildender Metalle intermediär zum Teil in Ammoniakkomplexe übergeführt werden, sollen sich spezifisch schwerere Pulver ergeben, die sich besser zu Tabletten pressen lassen als die direkt bei der Katalysatorherstellung anfallenden sehr leichten und lockeren Pulver. Gleichzeitig soll durch diese Massnahme die Daueraktivität solcher Kontakte günstig beeinflusst werden. Die Ammoniakbehandlung besteht darin, die Katalysatorpulver mit konzentriertem wässrigem Ammoniak anzuteigen und gleich wieder zu trocknen. Ammoniakbehandelte Katalysatoren können dann aber nicht ohne weiteres verwendet werden, sondern es ist vorgängig ihres Einsatzes eine Vorreduktion im Wasserstoffstrom erforderlich.

Im Hinblick auf spätere kontinuierliche Versuche mit zu Tabletten verformtem Katalysator wurden deshalb auch ammoniakbehandelte Kontakte näher untersucht.

13,6 g Katalysatorpulver wurden mit 14 ml konzentriertem Ammoniak angeteigt und bei einer Temperatur von 85 - 90° C im Trockenschrank getrocknet. Das Produkt wurde wieder fein pulverisiert. Es konnte festgestellt werden, dass das Katalysatorpulver nach der Behandlung weniger voluminös war als vorher.

Von diesem Katalysator wurde nun eine Charge von 2,5 g in der schon früher (S. 65) beschriebenen Apparatur bei der vorgeschriebenen Temperatur von 240° C im schwachen Wasserstoffstrom während einer Stunde vorreduziert. Dadurch wurde eine Spur dieses Katalysators, wie anschliessend festgestellt werden konnte, zu metallischem Kupfer reduziert. Ausserhalb des Ofens wurde im Wasserstoffstrom abkühlen gelassen und hierauf der Katalysator durch eine Stickstoffatmosphäre zu dem im Autoklaven verflüssigten Edukt gegeben.

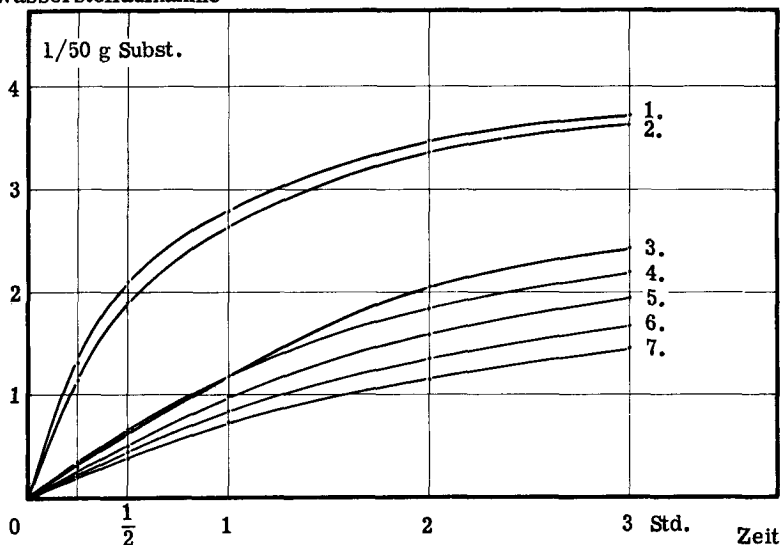
Der wiederholte Einsatz dieses Katalysators ergab das in den Figuren 25 und 26 dargestellte Resultat.



Figur 25: Wiederholte Verwendung von ammoniakbehandeltem und bei 240<sup>o</sup> C vorreduziertem Katalysator Nr. 5, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300 <sup>o</sup> C
Anfangswasserstoffdruck	200 at

### Wasserstoffaufnahme



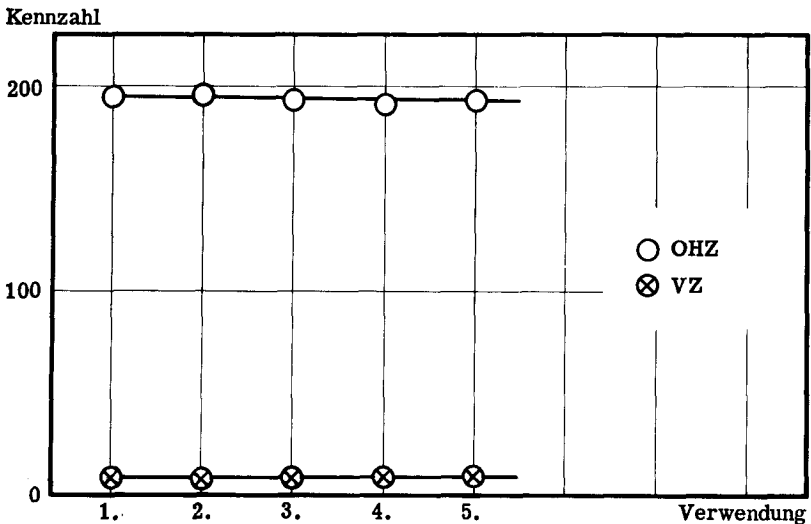
**Figur 26:** Wiederholte Verwendung von ammoniakbehandeltem und bei 240° C vorreduziertem Katalysator Nr. 5, Wasserstoffaufnahme

Aus den beiden Figuren geht hervor, dass die Aktivität des Katalysators schon durch den zweiten Einsatz derart stark abnimmt, dass die Reaktion in den folgenden Versuchen nur noch sehr langsam abläuft.

Diese starke Inaktivierung zeigte sich auch in einer schon mit dem dritten Versuch einsetzenden deutlichen Rotfärbung des Kontaktes. Im weitern konnte ab dem vierten Versuch der Serie beim Abzentrifugieren des Katalysators eine mit jedem Versuch höher werdende Schicht schwerer schmelzbares Material festgestellt werden, sodass gegen den Schluss der Versuchsreihe ohne zu starkes Heizen während des Zentrifugierens das Sedimentieren des Katalysators immer schwieriger wurde. Nach Abpipettieren des verflüssigten Anteils des Reaktionsproduktes des letzten Versuches wurden auch vom schwerer schmelzbaren Anteil die Kennzahlen bestimmt. Dabei resultierten ausser einer 2 1/2-fach höheren Säurezahl dieselben Werte wie beim überstehenden Produkt. Es handelte sich folglich bei dem mit inaktiver werdendem Katalysator in ständig grösserer Menge gebildeten höher schmelzbaren Anteil im Produkt um freie Fettsäuren.

Nachdem der nicht mit Ammoniak behandelte Katalysator, der keine Vorreduktion durchgemacht hatte, eine viel bessere Daueraktivität gezeigt hatte, drängte es sich auf, in der Vorreduktion die Ursache für das ungünstige Verhalten des ammoniakbehandelten Katalysators zu suchen. Diese Vermutung wurde noch dadurch erhärtet, dass schon nach der Trockenreduktion eine Spur elementares Kupfer festgestellt worden war.

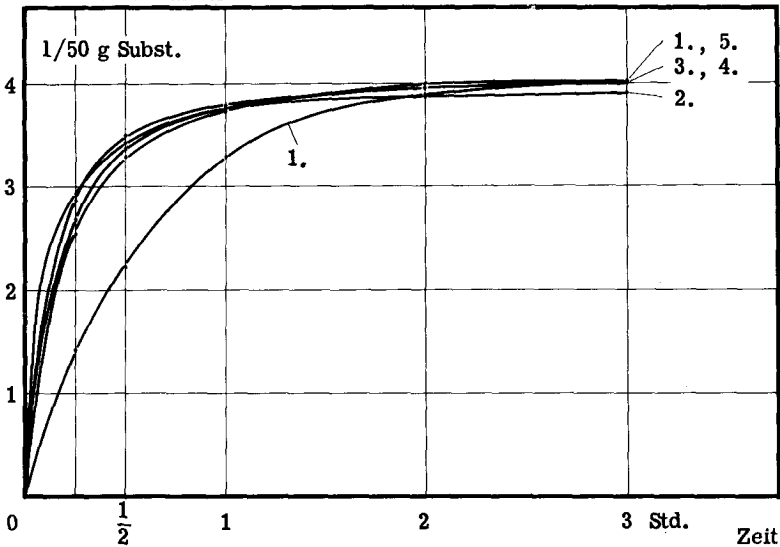
Es wurde deshalb eine weitere, gleiche Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Vorreduktion des Katalysators bei mildereren Bedingungen, d. h. bei nur  $200^{\circ}\text{C}$  vorgenommen wurde. Die Resultate sind in den Figuren 27 und 28 dargestellt.



**Figur 27:** Wiederholte Verwendung von ammoniakbehandeltem und bei  $200^{\circ}\text{C}$  vorreduziertem Katalysator Nr. 5, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	$300^{\circ}\text{C}$
Anfangswasserstoffdruck	200 at

### Wasserstoffaufnahme



Figur 28: Wiederholte Verwendung von ammoniakbehandeltem und bei 200° C vorreduziertem Katalysator Nr. 5, Wasserstoffaufnahme

Im Gegensatz zur vorhergehenden Versuchsreihe behält der Katalysator hier seine Aktivität bis und mit der fünften Verwendung bei und auf Grund der Wasserstoffaufnahmekurven darf mit Sicherheit angenommen werden, dass er bis zum Beginn einer Aktivitätsverminderung noch in weiteren Versuchen eingesetzt werden könnte. Es ist somit erwiesen, dass zu hohe Temperatur und gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoff auf nicht mit Edukt oder Produkt benetzten Katalysator aktivitätsvermindernd wirken. Infolge des Herabsetzens der Temperatur für die Katalysatorvorrückung um 40° C konnten bei dieser auch keine bis zum Metall reduzierten Anteile des Kontaktes mehr festgestellt werden.

Die langsamere Wasserstoffaufnahme bei der ersten Verwendung des Katalysators ist eine Folge seines versuchsweisen Einsatzes in Form von Tabletten. Diese vermochten jedoch der starken mechanischen Beanspruchung durch das Schütteln nicht standzuhalten und zerfielen schon während des ersten Versuches. Ein vergleichshalber durchgeführter Versuch mit pulverförmigem, vorreduziertem Katalysator ergab die genau gleiche Wasserstoffaufnahmekurve wie sie im zweiten bis fünften Versuch der Serie erhalten wurde.

### 5.1.1 Katalysatoranalyse

#### Fällungsform des Kupfers bei heisser Sodafällung

In der Literatur wird angegeben, dass Kupfer unter bestimmten Fällbedingungen, wie sie z. B. bei der Herstellung des Katalysators Nr. 5 herrschten, in oxidischer Form ausfällt. Zur Ueberprüfung dieser Angabe wurde eine Probe auf diese Art gefälltes Kupfer einer Analyse unterzogen.

Eine Kupfer-II-nitratlösung ohne Zusätze weiterer Metallsalze wurde unter Umrühren in eine heisse Soda-Aetznatron-Lösung eingetragen, wobei bei Konzentrationen der Lösungen genau gleich gehalten wurden wie bei der Katalysatorherstellung. Der erhaltene schwarzbraune Niederschlag wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit frei von Fremdionen war und keine alkalische Reaktion mehr zeigte und anschliessend über Nacht bei 90° C getrocknet.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes des Produktes wurde eine eingewogene Probe in wenig Salzsäure gelöst und komplexometrisch mit PAN (=  $\alpha$ -Pyridyl- $\beta$ -azonaphthol) als Indikator titriert. Beim Lösen in der Säure konnte eine leichte Gasentwicklung (Kohlendioxid) beobachtet werden.

Aus drei Bestimmungen resultierte im Mittel ein Kupfergehalt von 76,2 %, während Kupfer-II-oxid theoretisch 79,9 % Kupfer enthält.

Aus drei Messungen des entwickelten Kohlendioxids liess sich im Mittel ein Carbonatgehalt von 3,1 % berechnen.

Dieses Resultat zeigt also, dass das Kupfer bei der Herstellung des Katalysators Nr. 5 zum grössten Teil als Oxid ausfällt. In ganz geringer Menge entsteht dabei noch Carbonat.

#### Röntgenographische Katalysatoruntersuchungen

Die öfters beobachtete und in verschiedenen Tönungen aufgetretene Rotfärbung von Katalysatoren, als deren Ursache elementares Kupfer von verschiedenem Kristallisationsgrad in Frage kommt, führte zur Beiziehung der Röntgenanalyse zur Aufdeckung struktureller Unterschiede von Katalysatoren verschiedener Aktivitätszustände.

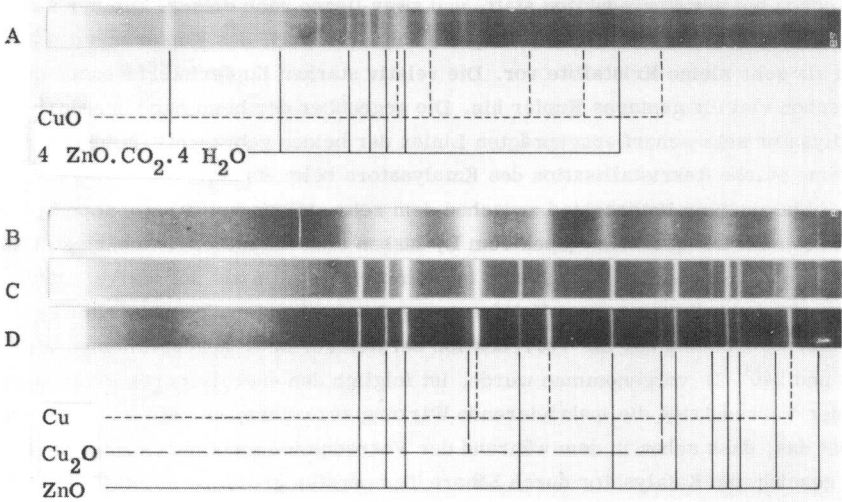
Von dem zuletzt als sehr aktiv befundenen, vorher aber unter gewissen Bedingungen ebenfalls inaktiv gewordenen Katalysator Nr. 5 wurden zu diesem Zwecke einige Pulveraufnahmen angefertigt. Es gelangte dazu eine Guinier-Kamera mit Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung zur Anwendung.

Bei den untersuchten Proben handelte es sich um die folgenden:

A) Ungebrauchter, nicht mit Ammoniak behandelter Katalysator.

- B) Bei 200°C während einer Stunde im Wasserstoffstrom vorreduzierter ammoniak-behandelter Katalysator. Keine Versuche damit durchgeführt. Farbe: schwarz.
- C) Bei 200°C während einer Stunde im Wasserstoffstrom vorreduzierter ammoniak-behandelter Katalysator, mit dem die in den Figures 27 und 28 dargestellte Versuchsreihe durchgeführt wurde. Katalysator noch sehr aktiv. Farbe: schwarz.
- D) Bei 240°C während einer Stunde im Wasserstoffstrom vorreduzierter ammoniak-behandelter Katalysator, mit dem die in den Figures 25 und 26 dargestellte Versuchsreihe durchgeführt wurde. Katalysator stark inaktiviert. Farbe: schwarz, aber mit deutlicher Tönung ins Rötliche.

Die folgende Figur 29 zeigt diese vier Spektren.



**Figur 29:** Röntgenspektren des Katalysators Nr. 5

Die vorkommenden Interferenzen wurden mit Hilfe der ASTM-Kartei soweit wie möglich identifiziert.

Das Spektrum A weist durch seine schwachen und diffusen Linien auf einen stark amorphen Charakter des frischen Katalysators hin. Neben den Linien des Kupfer-II-oxids enthält die Aufnahme diejenigen des basischen Zinkcarbonats  $4 \text{ ZnO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ . Wegen des nur in sehr geringer Menge anwesenden Chroms sind die von der Chromverbindung herrührenden Reflexe vermutlich so schwach, dass sie in der Aufnahme nicht vorkommen. Auf jeden Fall konnte keine der nicht identifizierten Linien einer Chromverbindung zugeordnet werden.

In den Spektren B - D des vorreduzierten und zum Teil eingesetzt gewesenen Katalysators kommen überall die Linien des elementaren Kupfers, des Kupfer-I-oxids und des Zinkoxids vor. Durch den Wasserstoff wurde also das zweiwertige Kupfer zum einwertigen und zum elementaren reduziert und das basische Zinkcarbonat in das Zinkoxid übergeführt. Wie Spektrum B zeigt, finden alle diese Reaktionen schon bei der Vorreduktion statt, und zwar liegen nach dieser, wie der äusserst diffuse Charakter der Linien beweist, das Kupfer-I-oxid, das Kupfer und das Zinkoxid als sehr kleine Kristallite vor. Die relativ starken Kupferinterferenzen deuten auf schon viel elementares Kupfer hin. Die gegenüber der beim nur vorreduzierten Katalysator sehr scharf ausgeprägten Linien der beiden gebrauchten Kontakte weisen auf eine starke Rekristallisation des Katalysators beim Einsatz hin.

Als einziger Unterschied zwischen dem sehr aktiven Katalysator (Spektrum C) und dem sehr wenig aktiven (Spektrum D) lassen sich diffuse bzw. schärfere Linien feststellen. Der inaktive Katalysator ist stärker kristallin als der aktive. Da die Bedingungen der mit diesen zwei Katalysatoren durchgeführten Versuche aber genau dieselben waren und nur die Vorreduktion bei tieferer bzw. höherer Temperatur (200 und 240° C) vorgenommen wurde, ist folglich den energischeren Bedingungen bei der Vorreduktion die inaktivierende Wirkung zuzuschreiben. Mit andern Worten heisst das, dass schon in dem während der Vorreduktion nicht durch Ausgangsmaterial geschützten Katalysator durch höhere Temperatur grössere Kristallite gebildet wurden, deren Aktivität geringer ist als diejenige von Katalysator mit mehr amorpher Struktur.

Es ist also die Kristallinität eines Katalysators für seine Aktivität von ausschlaggebender Bedeutung und Rekristallisation kommt einer Inaktivierung gleich.



## 5.2 Einfluss der Fällungsart

Einer der wesentlichsten Unterschiede der beiden für die grundlegenden Versuche verwendeten Katalysatoren, die sich in ihrer Stabilität als sehr verschieden erwiesen, lag in der Art ihrer Herstellung. Gerade diese ist aber ausschlaggebend für die Niederschlagsform eines Katalysators und dürfte damit in starkem Masse mitentscheidend sein für die Leichtigkeit, mit der ein Kontakt von Wasserstoff reduziert und dadurch unter Umständen in eine inaktive Form übergeführt wird.

Es wurde deshalb zur Abklärung des Einflusses der Fällungsart auf die Stabilität eines Kontaktes im folgenden ein Katalysator von der Zusammensetzung des seine Aktivität sehr früh verlierenden Katalysators Nr. 6 hergestellt, wobei jedoch die Fällung nach der beim Katalysator Nr. 5 zur Anwendung gekommenen Methode der heissen Sodafällung erfolgte (= Katalysator Nr. 7).

Andererseits wurde ein Katalysator hergestellt, der mit der Zusammensetzung des äusserst stabilen Katalysators Nr. 5 nach der Methode der separaten Fällung des Kupfers als basisches Carbonat wie beim Katalysator Nr. 6 gefällt wurde (= Katalysator Nr. 8).

Durch Vergleichen der mit diesen Kontakten durchgeführten Versuchsreihen, in denen sie mehrfach eingesetzt wurden, konnte sodann die Eignung der beiden Fällungsmethoden beurteilt werden.

### Herstellung des Katalysators Nr. 7

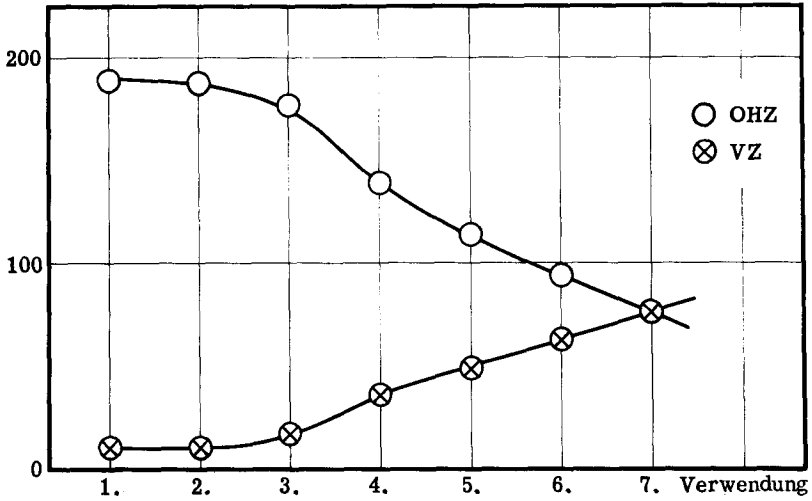
Metallgewichtsverhältnis Cu:Ba:Zn:Cr = 57:2, 1:1:0, 75

(Zusammensetzung des Kat. Nr. 6, Fällung wie bei Kat. Nr. 5)

Als Ausgangslösung wurde vorerst eine Lösung der folgenden Nitrate in 1, 25 l Wasser zubereitet: 140, 0 g (0, 58 Mol) Kupfer-II-nitrat-trihydrat, 2, 6 g (0, 01 Mol) Bariumnitrat, 2, 9 g (0, 01 Mol) Zinknitrat-hexahydrat und 3, 7 g (0, 01 Mol) Chrom-III-nitrat-nonahydrat. Diese Lösung trug man unter starkem Umrühren in einer Stunde in eine auf 95<sup>0</sup> C gehaltene Lösung von 107 g wasserfreier Soda und 11, 7 g Natriumhydroxid in 670 ml Wasser ein. Nachdem der erhaltene Niederschlag mit Wasser solange gewaschen worden war, bis mit Diphenylamin keine Reaktion auf Nitrate mehr eintrat und die Waschflüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte, wurde er bei 90<sup>0</sup> C über Nacht getrocknet und hernach fein pulverisiert.

Die mit diesem Katalysator bei wiederholter Verwendung erzielten Resultate sind in den Figuren 30 und 31 graphisch dargestellt.

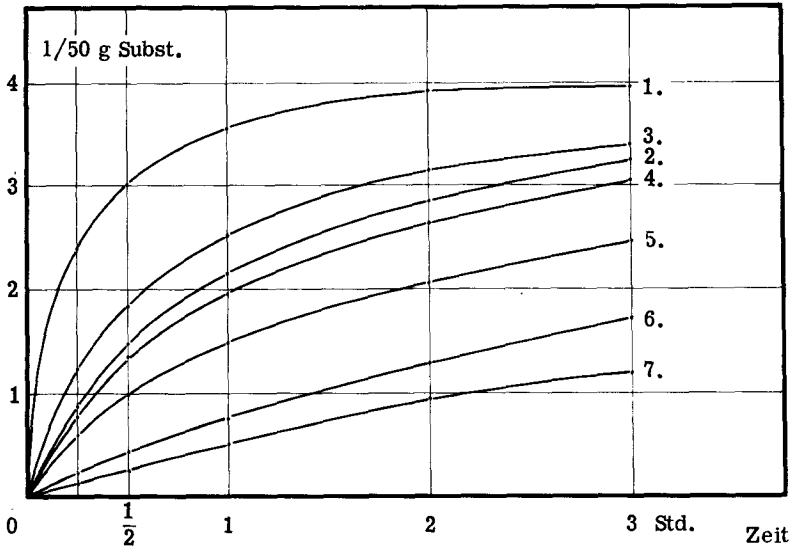
Kennzahl



Figur 30: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 7, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300 <sup>o</sup> C
Anfangswasserstoffdruck	200 at

Wasserstoffaufnahme



Figur 31: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 7, Wasserstoffaufnahme

In den ersten drei Einsätzen werden also in den dreistündigen Versuchen noch ziemlich hohe Hydroxylzahlen erreicht, wobei aber, wie aus den Wasserstoffaufnahmekurven hervorgeht, die Aktivität doch schon jedesmal etwas abnimmt. Eine zusätzliche Aktivitätsverminderung erfolgt durch jeden weiteren Versuch.

Im ersten Versuch dieser Reihe war sofort nach Beginn des Schüttelns ein von sehr grosser Anfangsaktivität herrührender sprunghafter Temperaturanstieg von 5 bis 10° C festzustellen, der beim zweiten Versuch jedoch nicht mehr eintrat. Nach dem ersten Einsatz war der Katalysator bereits etwas rötlich gefärbt und beim Trennen von Produkt und Katalysator konnte im Zentrifugierglas eine Spur elementares Kupfer beobachtet werden.

Diese beschränkte Resistenz gegenüber Wasserstoff zeigte sich auch in einem Standardversuch, in dem 42 Stunden lang bei 300° C mit 200 at Wasserstoffdruck behandelter Katalysator verwendet wurde und der das folgende Resultat ergab:

VZ	OHZ	Wasserstoffaufnahme
34,0	149,6	3,23 l

Verglichen mit dem entsprechenden Versuch mit Katalysator Nr. 6 (gleiche Zusammensetzung, aber hergestellt bei Normaltemperatur mit separater Fällung des Kupfers als basisches Carbonat; S. 73) ist jedoch hier durch die andere Herstellungsart eine gewaltige Verbesserung erzielt worden, auch wenn durch den Wasserstoff immer noch eine starke Aktivitätsverminderung herbeigeführt wurde.

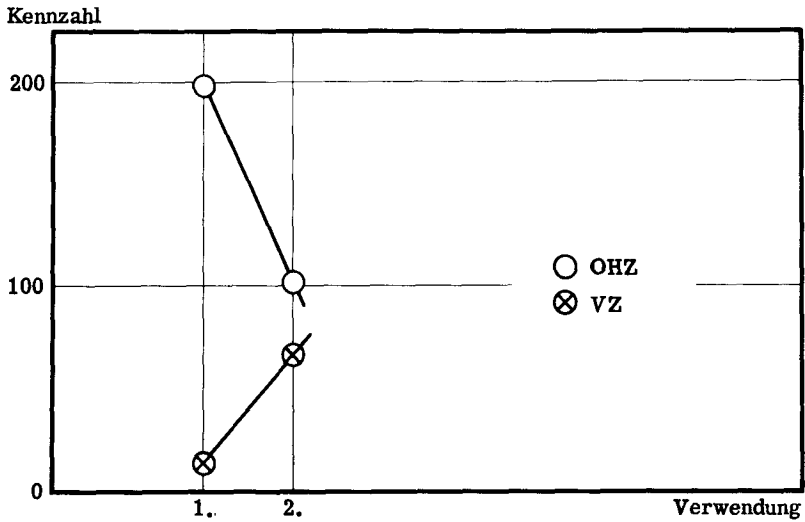
#### Herstellung des Katalysators Nr. 8

Metallgewichtsverhältnis Cu:Zn:Cr = 3:2:0,2

(Zusammensetzung des Kat. Nr. 5, Fällung wie bei Kat. Nr. 6)

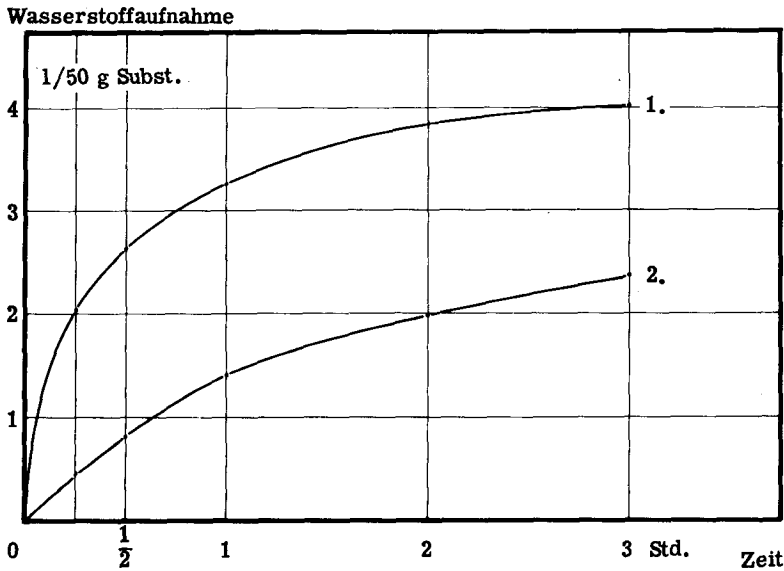
Durch Einrühren einer Lösung von 94,2 g (0,39 Mol) Kupfer-II-nitrat-trihydrat in 200 ml Wasser in eine solche von 62,1 g wasserfreier Soda in 300 ml Wasser bei Zimmertemperatur wurde basisches Kupfercarbonat gefällt. Dieses wurde trocken gesogen und in 400 ml frischem Wasser aufgeschlämmt. Es wurde eine Lösung von 74,4 g (0,25 Mol) Zinknitrat-hexahydrat und 11,5 g (0,03 Mol) Chrom-II-nitrat-nona-hydrat in 850 ml Wasser zugefügt und unter Umrühren mit 100 g Natriumbicarbonat, gelöst in einem Liter Wasser, vereinigt. Die Fällung wurde gewaschen, bis mit Diphenylamin keine Reaktion auf Nitrate mehr zu beobachten war, bei 120° C getrocknet und fein pulverisiert.

Die Resultate der wiederholten Verwendung dieses Katalysators, der in der gleichen Zusammensetzung bei anderer Herstellungsart also schon gute Ergebnisse gezeigt hatte, sind in den Figuren 32 und 33 dargestellt.



**Figur 32:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 8, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300 <sup>o</sup> C
Anfangswasserstoffdruck	200 at



**Figur 33:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 8, Wasserstoffaufnahme

Schon durch einen einzigen Einsatz verlor also dieser Katalysator seine noch im ersten Versuch gezeigte gute Aktivität weitgehend.

Beim Vergleichen der mit den Katalysatoren Nr. 7 und 8 erzielten Resultate und unter Einbezug der Ergebnisse der Versuche mit Katalysator Nr. 5 (Figuren 21 und 22, S. 70) und derjenigen mit Katalysator Nr. 6 (Figuren 23 und 24, S. 72) zeigt sich eindeutig eine Ueberlegenheit der heissen Sodafällung über die Methode der separaten Fällung des Kupfers als basisches Carbonat. Einerseits wird der ungünstige Resultate zeigende Katalysator Nr. 6 durch Fällung in heisser Soda-Natriumhydroxid-Lösung (= Katalysator Nr. 7) bedeutend verbessert, d. h. es wird der beim ursprünglichen Katalysator durch drei Versuche bewirkte Aktivitätsverlust erst durch sieben aufeinanderfolgende Einsätze herbeigeführt. Andererseits verliert der die Zusammensetzung des Katalysators Nr. 5 aufweisende Katalysator Nr. 8 durch die Fällung des Kupfers als basisches Carbonat seine günstige Daueraktivität.

### 5.3 Einfluss des Gehaltes an Zusatzmetallen im Katalysator Nr. 7

Nachdem mit dem Schritt von Katalysator Nr. 6 zu Katalysator Nr. 7 durch die Aenderung der Herstellungsart eine gewisse Verbesserung erzielt werden konnte, wurde geprüft, wie sich eine Erhöhung der Anteile der im Katalysator Nr. 7 nur in geringen Mengen vorhandenen Metalle Barium, Zink und Chrom auf die Daueraktivität auswirkt.

Zu diesem Zweck wurden die drei Katalysatoren Nr. 9, 10 und 11, je mit dem zehnfachen Gehalt an Barium, bzw. Zink, bzw. Chrom gegenüber Katalysator Nr. 7 hergestellt.

#### Herstellung der Katalysatoren Nr. 9, 10 und 11

Metallgewichtsverhältnisse	Cu	: Ba	: Zn	: Cr
Katalysator Nr. 9	57	21	1	0,75
Katalysator Nr. 10	57	2,1	10	0,75
Katalysator Nr. 11	57	2,1	1	7,5

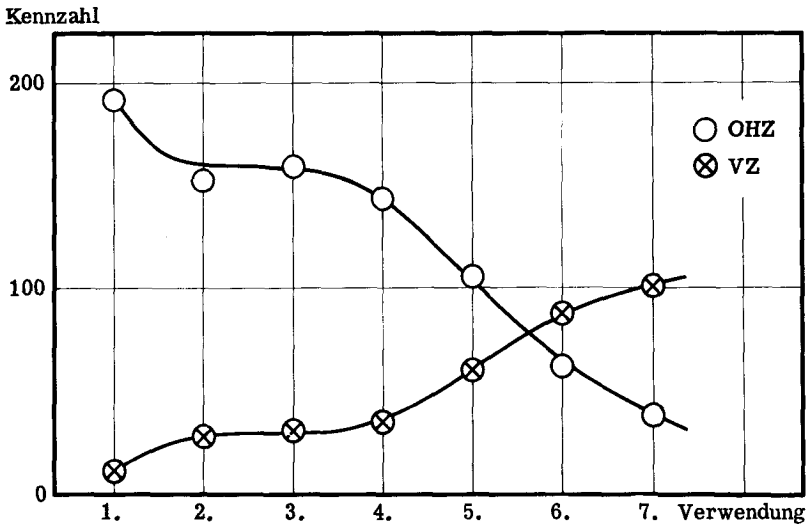
Ueber die zur Bereitung der Stammlösungen verwendeten Mengen der Nitrate gibt die folgende Zusammenstellung Auskunft:

	Kat. Nr. 9		Kat. Nr. 10		Kat. Nr. 11	
	g	Mol	g	Mol	g	Mol
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	140,0	(0,58)	140,0	(0,58)	140,0	(0,58)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	26,0	(0,1)	2,6	(0,01)	2,6	(0,01)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,9	(0,01)	29,0	(0,1)	2,9	(0,01)
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	3,7	(0,01)	3,7	(0,01)	37,0	(0,1)

Diese Salze wurden gelöst in je 1,4 l Wasser. Jede Lösung wurde gefällt in einer 95° C heissen Lösung von 125 g wasserfreier Soda und 13,6 g Natriumhydroxid in 800 ml Wasser. Die weitere Behandlung erfolgte genau wie bei Katalysator Nr. 7.

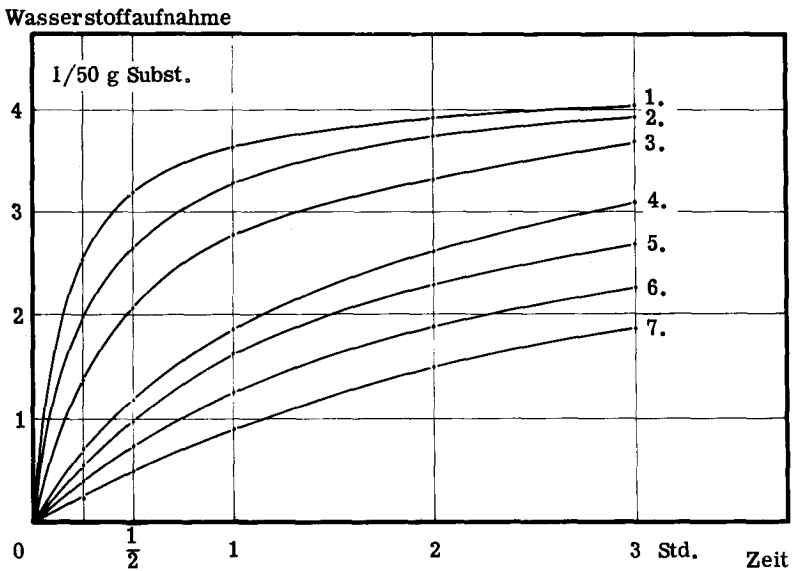
Zum Katalysator Nr. 11 ist festzuhalten, dass dieser gallertartig ausfiel und viel schwieriger abzunutschen und zu waschen war als die beiden andern.

Mit jedem dieser drei Katalysatoren wurde zur Verfolgung der Aktivitätsabnahme eine Versuchsreihe mit sieben aufeinanderfolgenden Einsätzen durchgeführt. Die Resultate sind in den Figuren 34 bis 39 aufgezeichnet.



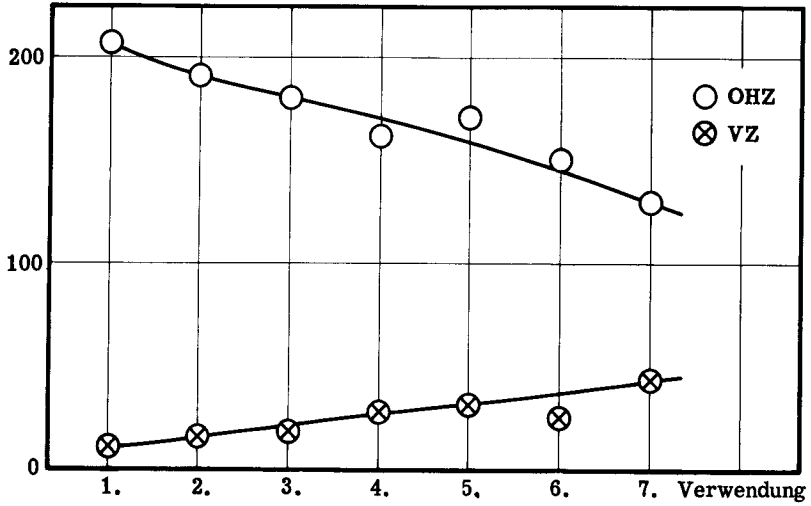
**Figur 34:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 9, (erhöhter Bariumgehalt), Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at



**Figur 35:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 9, Wasserstoffaufnahme

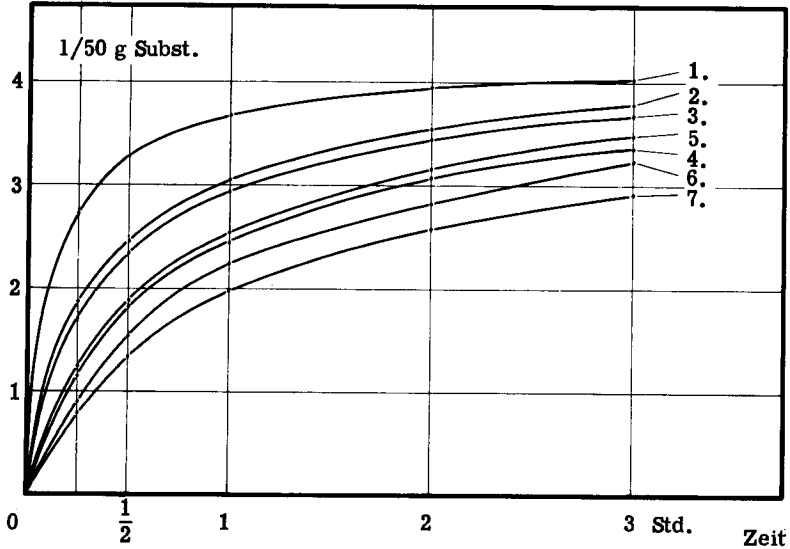
Kennzahl



**Figur 36:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 10, (erhöhter Zinkgehalt), Kennzahlen

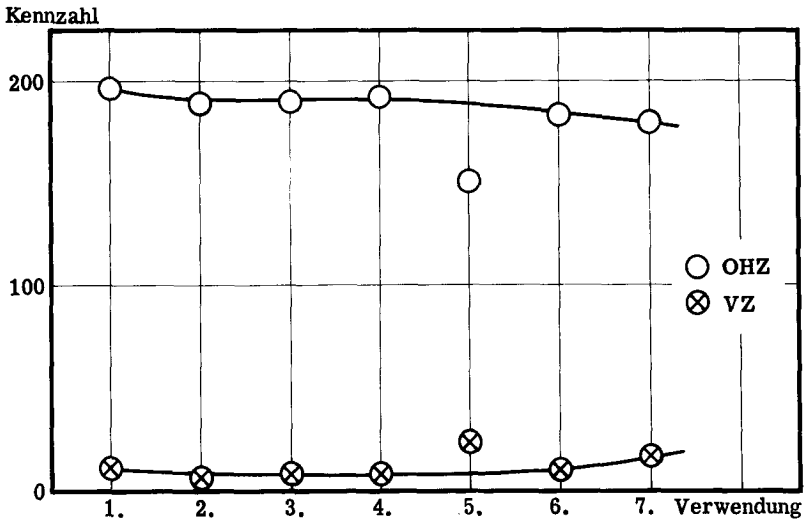
Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at

Wasserstoffaufnahme



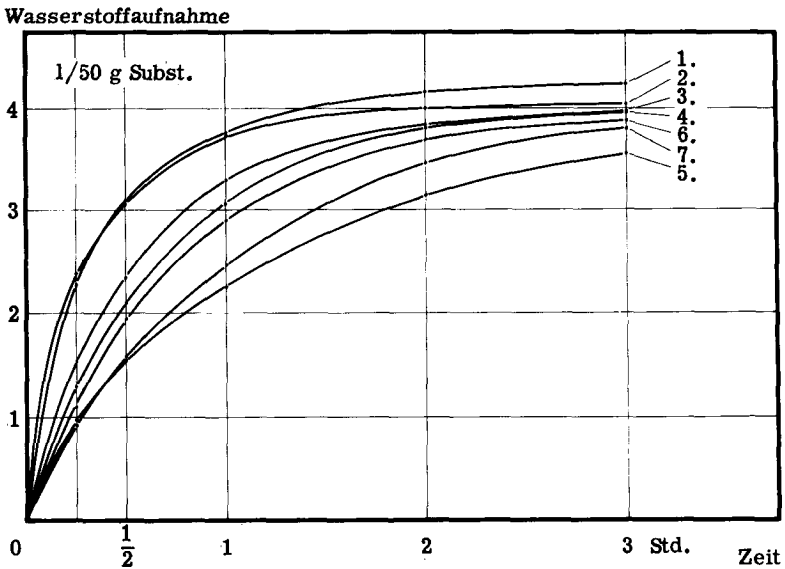
**Figur 37:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 10, Wasserstoffaufnahme





**Figur 38:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 11, (erhöhter Chromgehalt), Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at



**Figur 39:** Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 11, Wasserstoffaufnahme

Aus diesen drei Versuchsserien kommt man zu den nachstehenden Schlussfolgerungen:

Eine Erhöhung des Bariumgehaltes führt, wie ein Vergleich der Figuren 30 und 31 mit den Figuren 34 und 35 zeigt, zu einer geringen Verschlechterung der Daueraktivität des Katalysators, was in Anbetracht der Tatsache, dass Barium nicht eine aktive Komponente ist, durchaus verständlich ist.

Die Erhöhung des Zinkgehaltes auf das 10-fache des Stammkatalysators Nr. 7 bewirkt hingegen eine deutliche Verbesserung der Katalysatoreigenschaften. Dies zeigt ein Vergleich der Figuren 30 und 31 mit den Figuren 36 und 37. Zwar nimmt, wie aus der Schar der Wasserstoffaufnahmekurven hervorgeht, die Aktivität von Mal zu Mal immer noch beträchtlich ab, doch liegen die im siebenten Versuch erzielten Kennzahlen schon um einiges günstiger als beim Katalysator Nr. 7.

Der Vergleich der Figuren 30 und 31 mit den Figuren 38 und 39 zeigt die Auswirkung der Erhöhung des Chromgehaltes. Die Breite der Schar der Wasserstoffaufnahmekurven ist hier noch geringer geworden, was bedeutet, dass die Desaktivierung des Katalysators bei sich folgenden Einsätzen noch weiter abgenommen hat. Die Kennzahlen des siebenten Versuches liegen denn auch nur wenig ungünstiger als die des ersten Einsatzes. Hingegen ist bei dieser Versuchsreihe ein Nachteil des Katalysators aufgetreten, der sich mit der oben erwähnten gallertigen Niederschlagsform des Katalysators beim Fällen in Zusammenhang bringen lässt. Das Produkt jedes Versuches war relativ stark von kolloidal verteilten Katalysatorrückständen blaugrün bis grau gefärbt. Eine Beseitigung dieser Färbung mit der zur Verfügung stehenden Zentrifuge war auch bei mehrstündigem Schleudern nur begrenzt möglich.

#### 5.4 Einfluss des Zinkgehaltes

Die im letzten Abschnitt festgestellte, sich vorteilhaft auf die Daueraktivität auswirkende Erhöhung des Chromgehaltes im Katalysator Nr. 7 wurde wegen der erwähnten Schwierigkeiten beim Auftrennen von Produkt und Katalysator nicht mehr weiter verfolgt. Doch sollen später nochmals Versuchsreihen mit Katalysatoren, die sich im Chromgehalt unterscheiden, durchgeführt werden.

In den nächsten Versuchen soll nun vorerst die Auswirkung eines veränderten Zinkgehaltes in dem bisher als am stabilsten befundenen Katalysator Nr. 5 festgestellt werden.

Zur Verwendung in den hierfür durchzuführenden Versuchen wurden die beiden Katalysatoren Nr. 12 und 13 mit 10 % niedrigerem bzw. 10 % höherem Zinkgehalt als Katalysator Nr. 5 angefertigt.

### Herstellung des Katalysators Nr. 12

Metallgewichtsverhältnis Cu:Zn:Cr = 3,9:1,6:0,2

58,3 g (0,92 Mol) Elektrolytkupfer wurden in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und mit einer Lösung von 105,0 g (0,37 Mol) Zinksulfat-heptahydrat und 23,0 g (0,06 Mol) Chrom-III-nitrat-nonahydrat in 2,7 l Wasser vereinigt. Unter starkem Rühren trug man diese Lösung in einer Stunde in eine auf 95<sup>o</sup> C gehaltene Lösung von 238,0 g wasserfreier Soda und 26,0 g Natriumhydroxid in 1,5 l Wasser ein. Der schwarzbraune Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, bis die Prüfung auf Sulfat mit Bariumionen negativ ausfiel und die Waschflüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte. Hierauf wurde das Produkt bei 90<sup>o</sup> C getrocknet und fein pulverisiert.

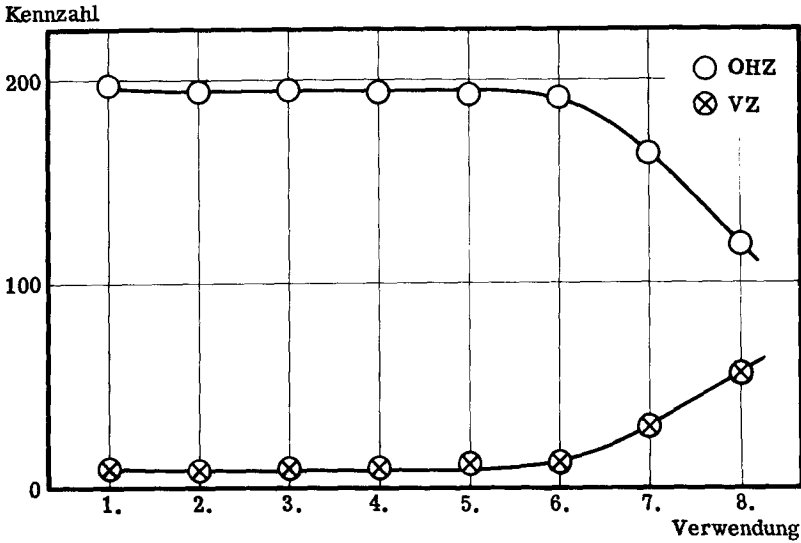
### Herstellung des Katalysators Nr. 13

Metallgewichtsverhältnis Cu:Zn:Cr = 2,7:2,7:0,2

Dieser Katalysator wurde genau wie der oben beschriebene Katalysator Nr. 12 mit den folgenden Stoffmengen hergestellt:

41,3 g (0,65 Mol) Elektrolytkupfer  
179,5 g (0,63 Mol) Zinksulfat-heptahydrat  
23,0 g (0,06 Mol) Chrom-III-nitrat-nonahydrat  
238,0 g wasserfreie Soda  
26,0 g Natriumhydroxid.

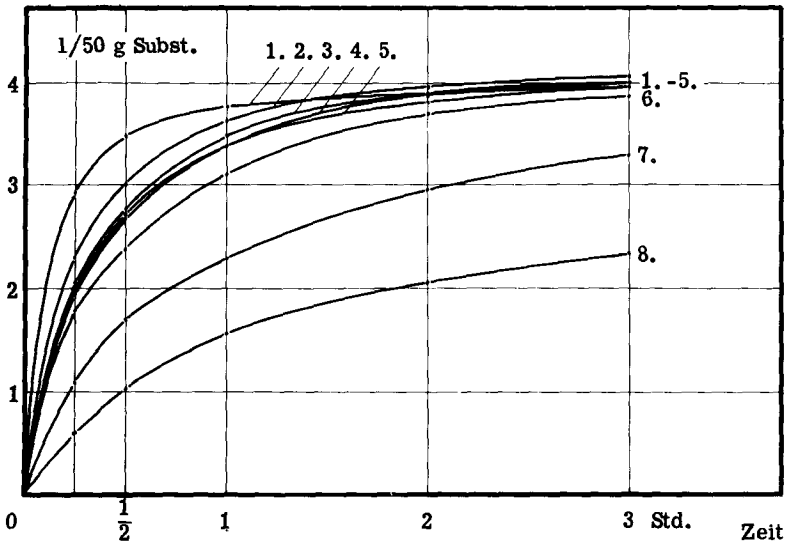
Die zur wiederholten Verwendung dieser beiden Katalysatoren durchgeführten Versuchsreihen zeigen die Figuren 40 bis 43.



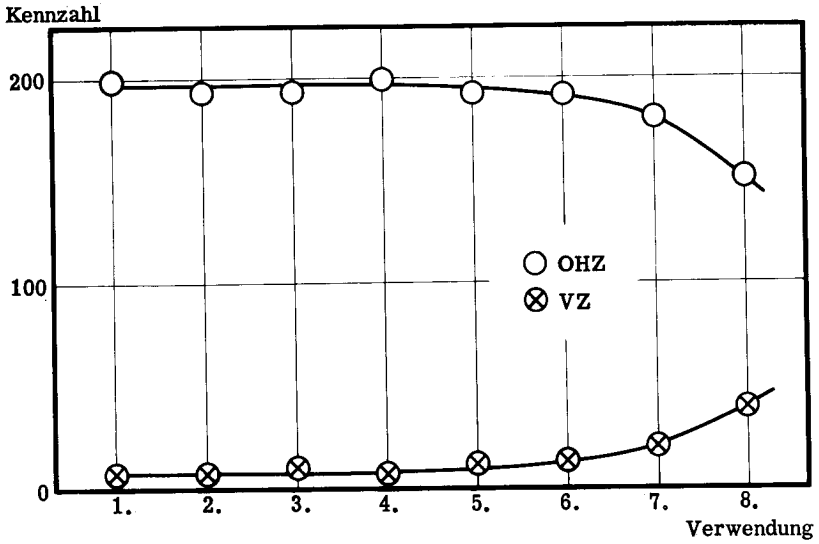
Figur 40: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 12, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300 <sup>o</sup> C
Anfangswasserstoffdruck	200 at

Wasserstoffaufnahme

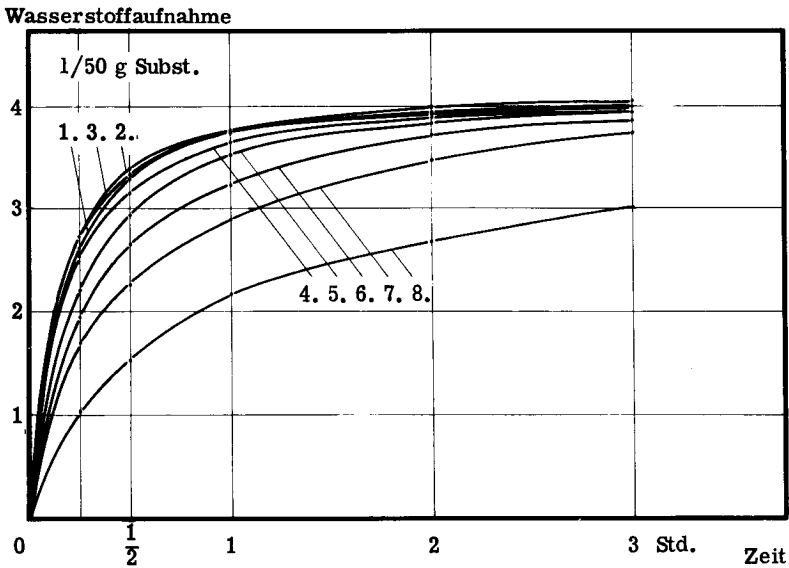


Figur 41: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 12, Wasserstoffaufnahme



Figur 42: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 13, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300 <sup>o</sup> C
Anfangswasserstoffdruck	200 at



Figur 43: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 13, Wasserstoffaufnahme

Vergleicht man die Resultate dieser Versuchsreihen und die mit Katalysator Nr. 5 erzielten (Figuren 21 und 22, S. 70) miteinander, so erweist sich letzterer in bezug auf Beibehaltung der Aktivität eindeutig als der beste. Während bei den Katalysatoren mit höherem und niedrigerem Zinkgehalt bei beiden vom sechsten Einsatz an ein deutliches Abnehmen der Aktivität einsetzt, ist beim Katalysator mit dem mittleren Zinkgehalt, wie dies aus dem Verlauf der Wasserstoffaufnahmekurven hervorgeht, nach anfänglichem kleinerem Aktivitätsverlust vom sechsten bis und mit achten Einsatz praktisch keine Aktivitätsabnahme mehr festzustellen.

Ein Kupfer:Zink-Gewichtsverhältnis von 3:2, entsprechend einem Anteil des Zinks am gesamten Metallgehalt des Katalysators von knapp 40 %, dürfte somit ein Optimum darstellen und die beständigsten Kontakte ergeben.

### 5.5 Einfluss des Chromgehaltes

Es erhob sich schliesslich noch die Frage, ob sich durch eine Veränderung des geringen Chromanteils im Katalysator Nr. 5 noch eine Verbesserung der Katalysatoreigenschaften erzielen liesse.

Da Katalysator Nr. 5 noch bei der Verwendung in acht Versuchen keinen gut erfassbaren Aktivitätsverlust zeigte und demzufolge ein positiver Einfluss eines herauf- oder herabgesetzten Chromgehaltes nur schwierig oder gar nicht zu erkennen sein dürfte, wurde zur Abklärung der Frage des Einflusses des Chromgehaltes von Katalysator Nr. 13 ausgegangen. Eine mögliche Verbesserung infolge Variierung des Chromgehaltes müsste nämlich bei diesem Katalysator in günstiger liegenden Kennzahlen bei der siebenten und achten Verwendung zum Ausdruck kommen.

Es wurden folglich die beiden neuen Katalysatoren Nr. 14 und 15 mit gegenüber Katalysator Nr. 13 wenig erniedrigtem bzw. erhöhtem Chromgehalt hergestellt.

#### Herstellung des Katalysators Nr. 14

Metallgewichtsverhältnis Cu:Zn:Cr = 2,7:2,7:0,085

21,0 g (0,33 Mol) Elektrolytkupfer wurden in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und mit einer Lösung von 91,7 g (0,32 Mol) Zinksulfat-heptahydrat und 5,0 g (0,01 Mol) Chrom-III-nitrat-nonahydrat in 1,35 l Wasser vereinigt. Unter starkem Rühren trug man diese Lösung in 3/4 Stunden in eine auf 95<sup>o</sup> C gehaltene Lösung von 119,0 g wasserfreier Soda und 13,0 g Natriumhydroxid in 0,75 l Wasser ein. Der schwarzbraune Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, bis die Prüfung auf Sulfat mit Bariumionen negativ ausfiel und die Waschflüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte. Hierauf wurde das Produkt bei 90<sup>o</sup> C getrocknet und fein pulverisiert.

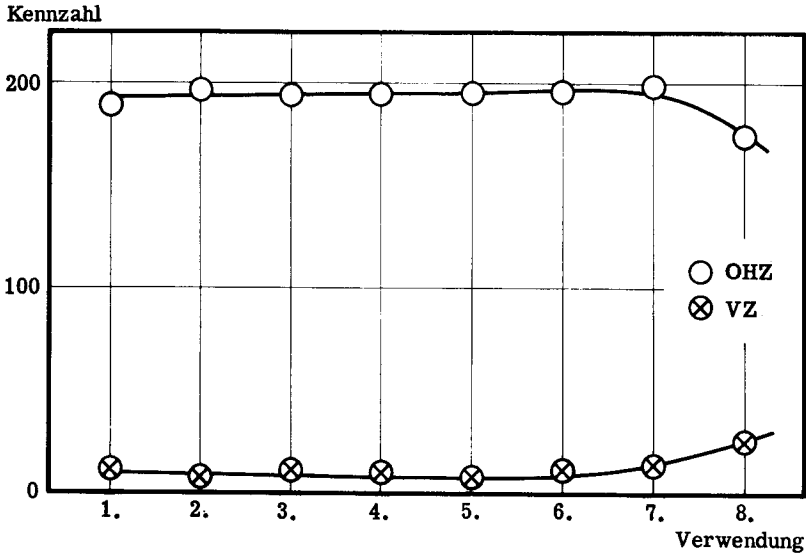
Herstellung des Katalysators Nr. 15

Metallgewichtsverhältnis Cu:Zn:Cr = 2, 7:2, 7:0, 29

Genau entsprechend dem oben aufgeführten Katalysator Nr. 14 wurde dieser Katalysator mit den folgenden Stoffmengen hergestellt:

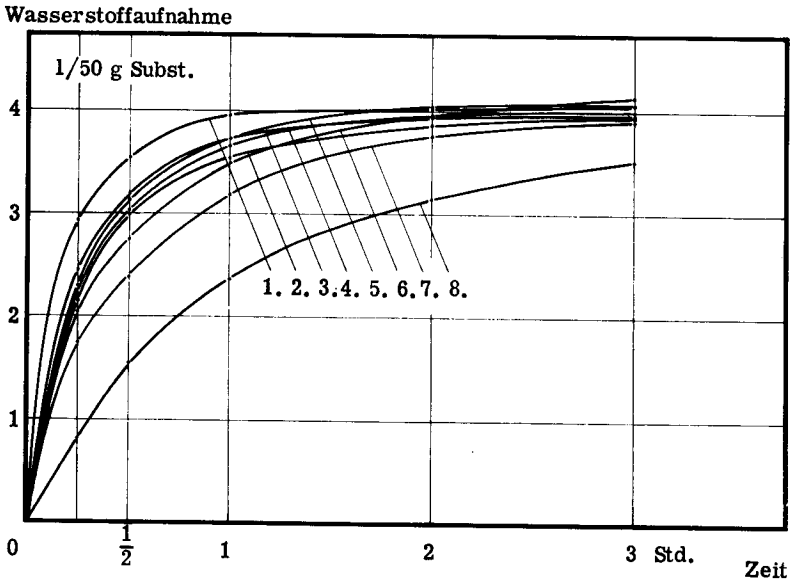
20,3 g (0,32 Mol) Elektrolytkupfer  
88,4 g (0,31 Mol) Zinksulfat-heptahydrat  
16,5 g (0,04 Mol) Chrom-III-nitrat-nonahydrat  
119,0 g wasserfreie Soda  
13,0 g Natriumhydroxid.

Die mit diesen zwei Katalysatoren in Serien von acht Versuchen erzielten Ergebnisse sind in den Figuren 44 bis 47 graphisch dargestellt.



Figur 44: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 14, Kennzahlen

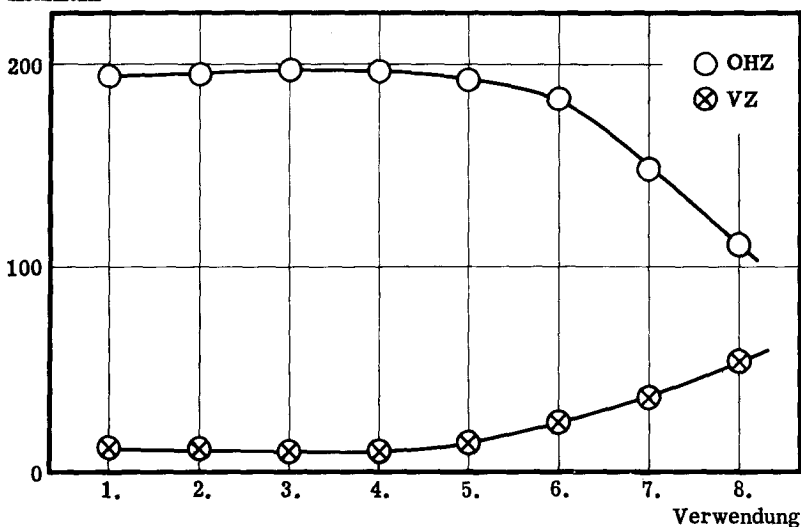
Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at



Figur 45: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 14, Wasserstoffaufnahme



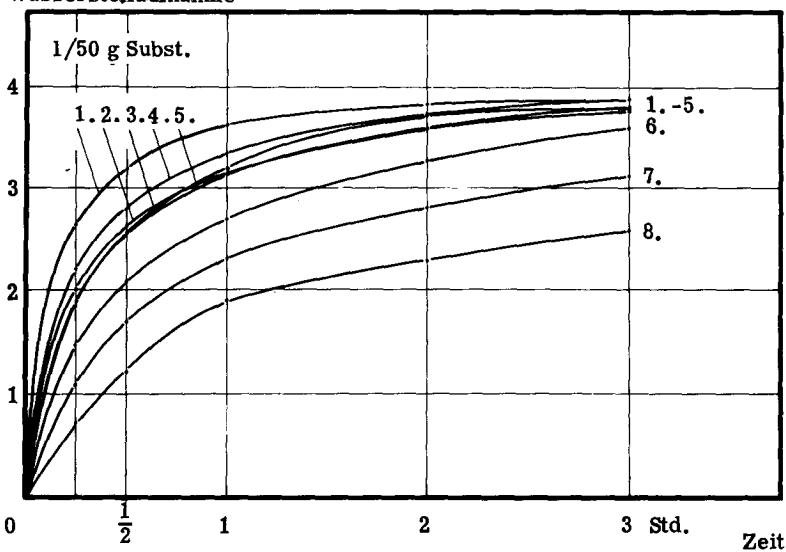
Kennzahl



Figur 46: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 15, Kennzahlen

Menge Ausgangsprodukt	50 g
Menge Katalysator	2,5 g
Versuchsdauer	3 Std.
Temperatur	300° C
Anfangswasserstoffdruck	200 at

Wasserstoffaufnahme



Figur 47: Wiederholte Verwendung von Katalysator Nr. 15, Wasserstoffaufnahme

Durch die geringe Erhöhung des Chromgehaltes wird, wie ein Vergleich der Figuren 42 und 43 (S. 93) einerseits und 46 und 47 andererseits zeigt, ein schon etwas früher eintretender Verlust der Anfangsaktivität hervorgerufen. Dies ist vor allem aus den Wasserstoffaufnahmekurven ersichtlich, welche beim Katalysator mit dem erhöhten Chromgehalt (Nr. 15) schon für den zweiten Einsatz eine langsamere Reaktion als für den ersten aufzeigen, was beim Katalysator Nr. 13 nicht festzustellen war. Aber auch das Ungünstigerwerden der Kennzahlen ist beim Katalysator Nr. 15 ausgeprägter und setzt zudem auch schon früher ein.

Das Herabsetzen des Chromgehaltes hingegen bewirkt eine ganz schwache Verbesserung der Katalysatoreigenschaften. Dies zeigen die Figuren 44 und 45 beim Vergleich mit den Figuren 42 und 43. Die Wasserstoffaufnahmekurven der Versuche 1 bis 6 dieser zwei Reihen sind praktisch im selben Bereich, während die beiden letzten Versuche beim Katalysator mit dem verminderten Chromgehalt (Nr. 14) einen etwas kleineren Aktivitätsverlust erkennen lassen als beim Katalysator Nr. 13 mit dem mittleren Chromgehalt. Die leicht günstiger liegenden Kennzahlen der zwei abschliessenden Versuche mit Katalysator Nr. 14 stimmen mit dieser Feststellung überein.

#### 5.6 Schlussfolgerungen

Die beim Katalysator Nr. 13 durch die Verminderung des an sich schon kleinen Chromgehaltes erzielte geringe Verbesserung der Daueraktivität lässt den Schluss zu, auch beim Katalysator Nr. 5 mit dem im Kapitel 5.4 als Optimum erkannten Kupfer-Zink-Gewichtsverhältnis von 3:2 durch Herabsetzen des Chromanteils noch zu einer leicht verbesserten Daueraktivität zu gelangen.

Es wurde deshalb für den in den abschliessenden kontinuierlichen Versuchen der Arbeit verwendeten Katalysator ein Metallgewichtsverhältnis von Cu:Zn:Cr = 3:2:0,1 gewählt (= Kat. Nr. 16).

## 6. Kontinuierliche Hydrierversuche

In allen bisher durchgeführten Untersuchungen fand die Reduktion der Fettsäureester zu den Fettalkoholen im Chargenbetrieb statt. Zur Prüfung des Verhaltens eines Kontaktes vom Typ der in den letzten Versuchsreihen als sehr aktiv und stabil befundenen, durch heisse Sodafällung erhaltenen Katalysatoren im kontinuierlichen Betrieb wurde nun zum Schlusse der Arbeit die Reduktion noch in einem Druckrohr mit darin fest angeordnetem Kontakt in Tablettenform durchgeführt. Die dazu benützte Apparatur ist im Kapitel 3. 2 auf Seite 38 beschrieben.

Der für sämtliche Versuche verwendete Katalysator Nr. 16 mit dem Metallgewichtsverhältnis  $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Cr} = 3:2:0,1$  wurde mit Ausnahme der auf die Hälfte reduzierten Menge Chromnitrat genau wie Katalysator Nr. 5 (S. 69) hergestellt. Zur Erlangung eines besser zu Tabletten pressbaren Produktes wurde das trockene Pulver mit der 0,97-fachen Menge konzentriertem, wässrigem Ammoniak angeteigt und bei  $90^{\circ}\text{C}$  wieder getrocknet. Das Verformen des ammoniakbehandelten Pulvers zu Tabletten von 2 mm Höhe und 4 mm Durchmesser erfolgte nach gutem Vermischen mit 3 % Graphit in einer Tablettiermaschine. Die Bestimmung des Leervolumens in einer Schüttschicht dieses Katalysators ergab 27 ml pro 50 g Kontakt.

Die vor den Versuchen erforderliche Reduktion des Katalysators führte man im Reaktor selbst durch. Das Reduktionsgas durchströmte diesen von unten her und wurde vom obern Ende gleich wieder weggeführt. Zur Kontrolle des Fortschreitens der Reduktion kondensierte man das gebildete Wasser in einer in Eis getauchten Kühlfalle.

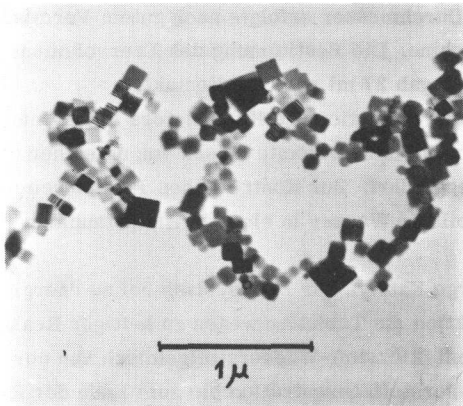
Das Reduzieren einer ersten Charge Katalysator zeigte, dass bei zu energischen Bedingungen bei Beginn der Reduktion die Tabletten wegen zu heftiger Reaktion zerspringen. Es wurde deshalb mit einem Stickstoff-Wasserstoffgemisch von nur 2 % Wasserstoffgehalt begonnen und die Wasserstoffkonzentration bis zum Ende der Reduktion schrittweise bis auf 100 % gesteigert. Auch die Temperatur hielt man anfänglich ganz niedrig und erhöhte langsam bis zum Schluss auf maximal  $200^{\circ}\text{C}$ . So waren für die Reduktion einer 50 g-Charge Katalysator ca. 50 Stunden nötig.

### 6.1 Vorversuche

In einem ersten Versuch bei der Reaktionstemperatur  $300^{\circ}\text{C}$  - der gleichen wie in den Chargenversuchen - und einem Druck von 175 at war das Reaktionsprodukt sehr stark von Katalysator verunreinigt.

Zur Abklärung, in welcher Form der ausgetragene Katalysator im kräftig grün gefärbten Produkt vorlag, wurde dieses näher untersucht.

Da beim Zentrifugieren des durch Heizen verflüssigten Reaktionsgemisches kein Sediment erhalten werden konnte, schien es, als rühre die Färbung von gebildeten Metallseifen her. Auch konnte durch Extraktion mit Aether in einer Soxhletapparatur nur ein um eine Nuance weniger stark gefärbtes Produkt erhalten werden. Eine schon stärkere Entfärbung bis zu einem nur noch schwach hellgrün gefärbten Produkt liess sich durch Abnutschen durch eine Schicht von allerfeinstem Celit (Filter-Cel) erzielen. Es handelte sich folglich bei dem die grüne Farbe des Katalysator-Produkte-Gemisches verursachenden Stoff doch nicht um Metallseifen, sondern um sehr fein verteilte Teilchen. Zur Feststellung von deren Grösse wurde durch Aufnehmen einer Probe Substanz in Petroläther und durch mehrmaliges Zentrifugieren und Abdekantieren des Lösungsmittels eine Spur eines von organischem Produkt freien Sedimentes hergestellt, von dem die in Figur 48 gezeigte Elektronenmikroskopaufnahme bei 20'000-facher Vergrösserung gemacht wurde.



Figur 48

Elektronenmikroskopaufnahme von  
ausgetragenen Katalysatorpartikeln.  
Vergrösserung 20'000-fach.

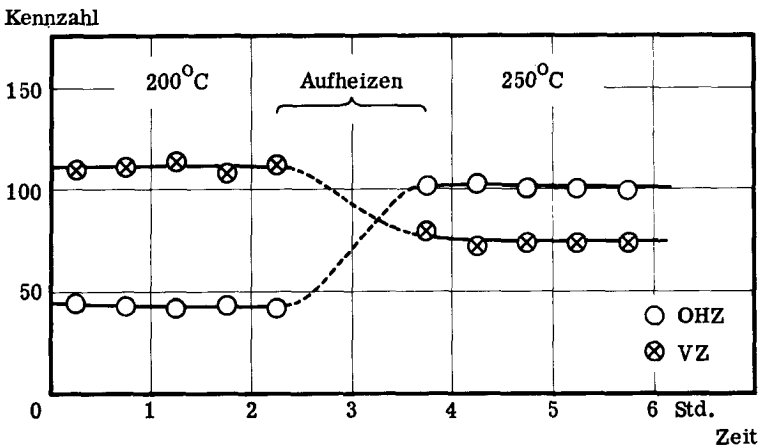
Aus den in dieser Aufnahme abgebildeten Kristallen lässt sich eine Grösse um  $0,1 \mu$  ermitteln, was der oberen Grenze der kolloidalen Verteilung entspricht. Bei den offensichtlich zur kubischen Kristallklasse gehörenden Partikeln dürfte es sich um Kupfer handeln. Dies ergab auch die qualitative Analyse der Asche des Reaktionsproduktes.

Eine Ursache für dieses Austragen von Katalysator wurde in zu hoher Reaktions-temperatur vermutet. Um diesen Effekt auszuschalten, wählte man für einen nächsten Versuch vorerst eine Temperatur von nur  $200^{\circ} \text{C}$ . Des weitern wurde, um ein plötzli-

ches Anlaufen der Reaktion zu vermeiden, mit dem Einpumpen von Produkt anstatt von Edukt begonnen, worauf die Konzentration des Ausgangsmaterials in vier Schritten auf 100 % erhöht wurde. Dieses schonende Anfahren behielt man für alle folgenden Versuche, bei welchen mit frischem Katalysator begonnen wurde, bei.

Das Produkt des Versuches bei 200° C war nun frei von jeglicher Verunreinigung und absolut ungefärbt. Nachdem eine Zeitlang periodisch Produkt zur Analyse abgelassen worden war und es sich zeigte, dass sich konstante Verhältnisse eingestellt hatten, steigerte man die Temperatur auf 250° C unter Belassung des Druckes auf der gleichen Höhe. Infolge dieser erhöhten Reaktionstemperatur war jedoch das Produkt schon wieder schwach grün gefärbt. Doch wurden auch von dem bei diesen energischeren Bedingungen ablaufenden Prozess eine Anzahl zeitlich gestaffelter Analysen durchgeführt.

Die bei diesen beiden Temperaturen als Funktion der Zeit ermittelten Kennzahlen sind in Figur 49 graphisch dargestellt.



Figur 49: Einfluss der Temperatur auf die kontinuierliche Reduktion

Katalysator Nr. 16	24 g
	Schüttvol. 23 ml = 7 cm Schichthöhe
	Leervolumen 13 ml
Kontaktzeit	5 Min.
	entsprechend einer Volumengeschw. von 6,8 l/l Kat., Std.
Temperatur	200 und 250° C
Wasserstoffdruck	175 at
Wasserstoffablass	1,5 l/Min.

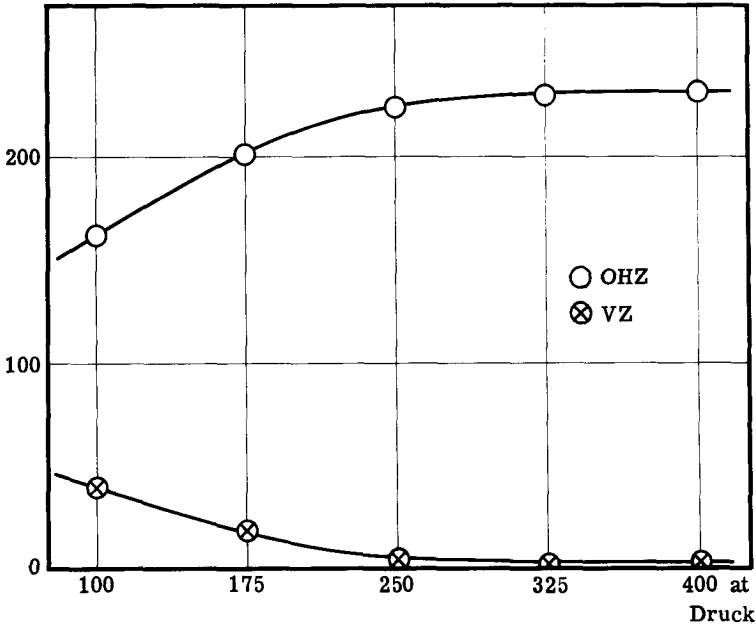
Aus diesen Resultaten - insbesondere aus den hoch liegenden Verseifungszahlen - kann geschlossen werden, dass die Reaktion bei der kurzen Kontaktzeit von nur 5 Minuten sehr unvollständig abläuft. Da durch Temperaturerhöhung um  $50^{\circ}\text{C}$  wohl eine starke Umsatzsteigerung erzielt werden kann, sich die Reaktionstemperatur von  $250^{\circ}\text{C}$  aber wegen des schon wieder beginnenden Austragens von Katalysator als zu hoch erwies, musste für die folgenden Versuche eine bedeutende Verlängerung der Kontaktzeit vorgesehen werden. Als Reaktionstemperatur, bei der fortan immer gearbeitet wurde, wählte man  $230^{\circ}\text{C}$ .

Durch Verlängerung der Kontaktzeit auf 25 Minuten (bei gleichzeitig erhöhter Katalysatormenge) konnten nun in einem nächsten Versuch bei  $230^{\circ}\text{C}$  und 175 at Wasserstoffdruck bereits Hydroxylzahlen zwischen 170 und 180 und Verseifungszahlen um 30 erzielt werden. Diese Werte beziehen sich auf die ersten 15 Stunden Betriebsdauer. Beim weiteren Laufenlassen der Reaktion zeigte sich ein ständiges Ansteigen der Hydroxylzahlen bis auf Endwerte um 200 und ein entsprechendes Abfallen der Verseifungszahlen bis auf Werte zwischen 15 und 20. Bis zum Anfallen des Produktes von dieser konstanten Zusammensetzung waren ca. 40 Stunden Betrieb erforderlich. Anschliessend wurde während weiterer 8 Stunden keine Veränderung der Reaktion mehr festgestellt. Als Grund für die mit der Zeit laufend besser werdenden Kennzahlen kann nur eine noch während der Reaktion eintretende Aktivierung des Katalysators, hervorgerufen durch eine sehr langsame Reduktion durch Wasserstoff, in Frage kommen.

## 6.2 Einfluss des Druckes auf den Umsatz

Für den Betrieb mit maximal aktivem Katalysator wurde nun bei der höchstmöglichen Temperatur und konstantgehaltener Kontaktzeit der Druckeinfluss ermittelt. Die erhaltenen Zusammenhänge sind in Figur 50 dargestellt.

Kennzahl



Figur 50: Einfluss des Druckes auf den Umsatz

Katalysator Nr. 16	50 Schüttvol. 48 ml = 14 cm Schichthöhe Leervolumen 27 ml
Kontaktzeit	25 Min. entsprechend einer Volumengeschw. von 1,15 l/l Kat., Std.
Temperatur	230° C
Wasserstoffablass	1,5 l/Min. = 15-20-facher Ueberschuss

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Umsatz bei Verwendung des Katalysators Nr. 16 und einer Kontaktzeit von 25 Min. bis hinauf zu einem Druck von 250 at stark druckabhängig ist. Bei diesem Wert sind, wie die tiefe Lage der Verseifungszahl zeigt, fast alle Ester reduziert, und eine weitere Drucksteigerung hat nur noch eine sehr geringe Erhöhung des Umsatzes zur Folge. Die Hydroxylzahlen nähern sich asymptotisch ungefähr der Zahl 233.

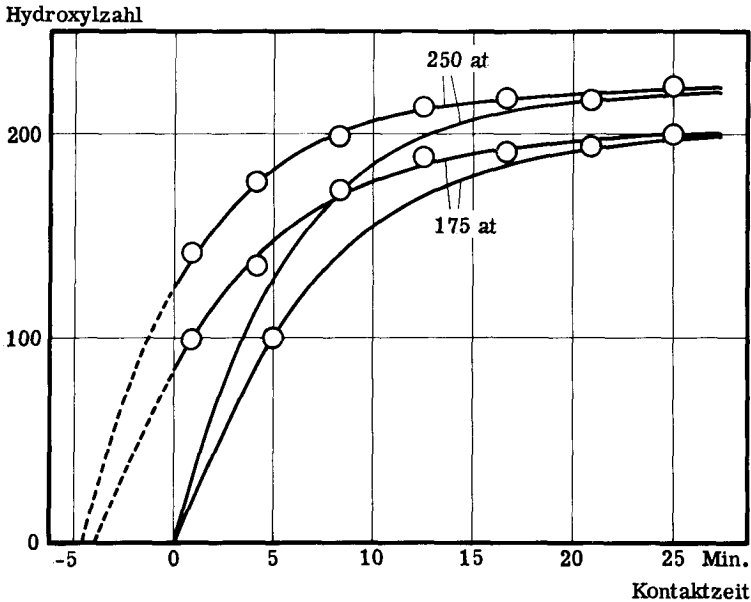
### 6.3 Zeitlicher Ablauf der Reaktion

Eine Möglichkeit zum Studium des Ablaufs der Reaktion im Katalysatorbett bestünde in der Analyse von Produkten mehrerer Versuche mit verschieden hoher Katalysatorschicht bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit. Dank der Tatsache, dass Edukt und Produkt bei der Reduktion von hydriertem Walratöl bei tieferen Temperaturen fest vorliegen, liessen sich im vorliegenden Fall theoretisch beliebig viele solcher Versuche in einem einzigen zusammenfassen. Der Kunstgriff, der dabei zur Anwendung kam, bestand darin, die Reaktion mittels der im Kapitel 3.2 auf Seite 38 beschriebenen, in den Reaktor eingebauten Kühlspirale "einzufrieren". Dies gelang durch Hindurchströmenlassen von Wasser in genügend kurzer Zeit (Abkühlung in 2 Min. auf ca. 155<sup>o</sup> C, in 5 Min. auf ca. 65<sup>o</sup> C), jedoch musste beim Auswerten der Versuchsergebnisse ein gewisses Weiterreagieren berücksichtigt werden. Gleichzeitig mit dem Abkühlen wurde zur Druckerniedrigung vorsichtig etwas Wasserstoff abgelassen. Nach Herausstossen der Katalysatorsäure aus dem Reaktor schnitt man aus dieser sechs 1 cm dicke Schichten, die verschiedenen Kontaktzeiten entsprachen, heraus und bestimmte von den in der Wärme abgenutzten Produkten die Hydroxylzahlen.

Die ermittelten Hydroxylzahlen, aufgetragen als Funktion der Kontaktzeit, ergaben nun eine Kurve, die, wegen des Fortschreitens der Reaktion beim Abkühlen, erwartungsgemäss nicht durch den Nullpunkt geht, sondern die Ordinate in gewisser Höhe, entsprechend einer bestimmten Hydroxylzahl, schneidet. Diese Kurve lässt sich nach negativen Zeiten hin extrapolieren und aus der Ueberlegung heraus, dass das Abkühlen einfach einer in jeder Höhe des Katalysatorbettes um den gleichen Betrag verlängerten Kontaktzeit gleichkommt, kann durch Parallelverschiebung durch den Ursprung die dem idealen Abstoppen der Reaktion entsprechende Kurve erhalten werden.

Die auf diese Art experimentell erhaltenen und praktisch gültigen Kurven für die im vorangehenden Abschnitt durchgeführten Versuche bei den Drucken 175 und 250 at sind in Figur 51 dargestellt.





**Figur 51:** Zeitlicher Ablauf der Reaktion

Katalysator Nr. 16	50 g Schüttvol. 48 ml = 14 cm Schichthöhe Leervolumen 27 ml
Kontaktzeit	25 Min. entsprechend einer Volumengeschw. von 1,15 l/1 Kat., Std.
Temperatur	230° C
Wasserstoffdruck	175 und 250 at
Wasserstoffablass	1,5 l/Min. = 15-20-facher Ueberschuss

Für die Reaktion bei 175 at kann die ungefähre Hydroxylzahl für die Kontaktzeit 5 Minuten bei der herrschenden Reaktionstemperatur von 230° C durch Interpolation aus den in Figur 49 (S. 101) aufgezeichneten Hydroxylzahlen der beiden Vorversuche bei 200 und 250° C ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der bei jenen Versuchen noch nicht erfolgten Aktivierung während der ersten 40 Betriebsstunden muss dieser Wert ungefähr bei 100 liegen, was mit der tatsächlichen, durch die Kurve bestimmten Hydroxylzahl für 5 Minuten sehr gut übereinstimmt.

Aus den beiden in Wirklichkeit zutreffenden Kurven lassen sich nach den im nächsten Kapitel gemachten Ausführungen für beliebige, bestimmte Zeiten die momentanen Esterkonzentrationen berechnen. Wird nun der negative Logarithmus des Verhältnisses von momentaner Konzentration zu Anfangskonzentration (= 100 %) gegen die Zeit gemäss der Gleichung  $\ln \frac{c}{c_0} = -k \cdot t$  aufgetragen, so liegen die Punkte bis etwa zur Zeit 12 Minuten, was ungefähr der halben Höhe des Katalysatorbettes entspricht, sehr gut auf einer Geraden. Dies bedeutet, dass es sich während dieser Zeit um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Aus der Steigung der Geraden lassen sich für die Drucke 175 und 250 at die Geschwindigkeitskonstanten  $0,11 \text{ Min.}^{-1}$  bzw.  $0,16 \text{ Min.}^{-1}$  bestimmen. Für die in der zweiten Hälfte des Katalysatorbettes ablaufende Reaktion werden diese Werte zusehends kleiner.

## 7. Berechnung von Umsatz und Ausbeute aus den Kennzahlen

Die Verseifungszahl, die ein Mass für die in einem Gemisch vorliegenden Ester darstellt, erlaubt unter der Annahme, dass praktisch kein Unterschied in der Reduzierbarkeit von Estern verschiedener Kettenlänge besteht, eine Berechnung des Umsatzes bei der Reduktion von hydriertem Walratöl. Auf der Basis der Verseifungszahl des Eduktes von 132 und derjenigen eines keine Ester enthaltenden Produktes von Null kann demnach auf Grund der Proportionalität für jede Reaktion die prozentual verbrauchte oder noch vorhandene Estermenge angegeben werden.

Ausgehend von dieser Grundlage sollen abschliessend sowohl für die kontinuierlich als auch für die diskontinuierlich ablaufende Reaktion einige Betrachtungen ange stellt werden.

### 7.1 Kontinuierliche Versuche

Bei den zur Ermittlung des Druckeinflusses durchgeführten Versuchen (Figur 50, S. 103) nähert sich die Hydroxylzahl mit der gegen Null strebenden Verseifungszahl asymptotisch ungefähr dem Wert 233. Es kann also aus diesem maximal erreichbaren Wert und der für einen Versuch experimentell bestimmten Hydroxylzahl die Alkoholausbeute berechnet werden. Wie es sich nun zeigte, wird derselbe Alkoholanteil mit sehr guter Uebereinstimmung auch dann erhalten, wenn von dem aus der Verseifungszahl errechneten Umsatz der experimentell ermittelte Kohlenwasserstoffgehalt abgezogen wird.

In Tabelle 3 sind diese Zusammenhänge für die fünf bei verschiedenem Druck durchgeführten Versuche des Abschnittes 6.2 aufgeführt.

**Tabelle 3: Berechnung der Alkoholausbeute bei kontinuierlichen Versuchen**

	100 at	175 at	250 at	325 at	400 at
VZ	39	18	4	2	3
OHZ	162	201	224	230	232
Kohlenwasserstoffe %	0,4	0,4	0,3	0,5	0,6
Alkoholausbeute (ber. aus OHZ) %	<u>69,5</u>	<u>86,3</u>	<u>96,2</u>	<u>98,7</u>	<u>99,5</u>
Umsatz (ber. aus VZ) %	70,5	86,5	97,0	98,5	97,8
Alkoholausbeute (Umsatz - KW) %	<u>70,1</u>	<u>86,1</u>	<u>96,7</u>	<u>98,0</u>	<u>97,2</u>

## 7.2 Chargenversuche

Der in kontinuierlichen Versuchen erreichbaren maximalen Hydroxylzahl von ca. 233 entspricht für diskontinuierliche Versuche wegen anderer, ungünstigerer Gleichgewichtsbedingungen natürlich ein niedrigerer Wert.

Entsprechend der im letzten Abschnitt erwähnten Berechnungsart der Alkoholausbeute aus maximaler und experimentell bestimmter Hydroxylzahl, die, wie die gut übereinstimmenden Resultate zeigten, zulässig ist, darf umgekehrt aus dem Alkoholgehalt eines Produktes und der experimentell ermittelten Hydroxylzahl auf die maximal mögliche geschlossen werden. Aus dem auf die zweite Art eruierten Alkoholgehalt (auf der Basis der Verseifungszahl berechneter Umsatz abzüglich Kohlenwasserstoffe) und der bestimmten Hydroxylzahl gelangt man nun bei der Berechnung der theoretisch maximal möglichen Alkoholausbeute entsprechenden Hydroxylzahl für verschiedene Versuche tatsächlich auf recht nahe beieinanderliegende Werte.

Für die Versuche des 1., 6. und 8. Katalysatoreinsatzes der in Figur 40, S. 92, dargestellten Versuchsserie sind diese Berechnungen in Tabelle 4 zusammengestellt.

**Tabelle 4:** Berechnung der der theoretisch maximal möglichen Alkoholausbeute entsprechenden Hydroxylzahl bei Chargenversuchen

	1. Kat. - verwendung	2. Kat. - verwendung	3. Kat. - verwendung
VZ	9,2	12,7	55,8
OHZ	197,7	191,0	118,8
Kohlenwasserstoffe %	2,1	2,7	2,0
Umsatz (ber. aus VZ) %	93,1	90,5	57,8
Alkoholausbeute (Umsatz - KW) %	91,0	87,8	55,8
OHZ <sub>max.</sub>	217,2	217,6	213,0

Zur resultierenden Hydroxylzahl in der Höhe von 215 muss festgehalten werden, dass sie nur für die Reaktionstemperatur 300<sup>o</sup> C, den Anfangswasserstoffdruck 200 at sowie den angewandten, für jeden Versuch gleich hohen Füllungsgrad des Autoklaven zutrifft.

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde hydriertes Walratöl katalytisch bei hohen Wasserstoffdrucken chargenweise und kontinuierlich zu Fettalkoholen reduziert. Die Chargenversuche dienten vor allem Untersuchungen über die Stabilität verschiedener Katalysatoren. Dabei bestand die Vergleichsbasis darin, einen Katalysator mehrfach zu verwenden und die sich in der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme äussernde Aktivität zu beobachten.

2. Das für sämtliche Versuche als Edukt verwendete hydrierte Walratöl wurde eingehend analysiert. Mit Hilfe der Gaschromatographie gelang es, den verseifbaren wie auch unverseifbaren Anteil, bestehend aus Fettsäuren bzw. Fettalkoholen mit 9 bis 22 C-Atomen, quantitativ aufzutrennen.

3. Versuche mit verschiedenen Adkins-Katalysatoren zeigten eine Inaktivierung derselben meist schon nach wenigen Einsätzen. Hiefür wurde der Grund in den durch die Reaktionsbedingungen eines einzelnen Versuches bestimmten, verschiedenen Einflüssen auf den Katalysator gesucht. Es wurde gefunden, dass ganz besonders der Reduktion des Katalysators durch Wasserstoff eine inaktivierende Wirkung zuzuschreiben ist. Diese ist speziell auf nicht von Edukt oder Produkt benetzten Katalysator sehr hoch. Der auf Wasserstoffeinwirkung zurückzuführende Anteil der Desaktivierung kann jedoch durch Reoxydation an Luftsauerstoff weitgehend rückgängig gemacht werden.

4. Es wurde der Einfluss der Fällungsart der Carbonate und Oxide von Kupfer-Zink-Chrom-Katalysatoren auf ihre Stabilität während der Reduktion untersucht, wobei die gleichzeitige Fällung aller Metalle mit heisser Sodalösung die besten Resultate ergab. Kupfer wird in diesem Fall fast ausschliesslich als Oxid gefällt.

5. Mit Hilfe von Röntgeninterferenzspektren konnte nachgewiesen werden, dass die Kristallinität eines Kupfer-Zink-Chrom-Katalysators für seine Aktivität von ausschlaggebender Bedeutung ist und Rekrystallisation einer Inaktivierung gleichkommt.

6. Als Metallgewichtsverhältnis für sehr aktive und stabile Katalysatoren wurde ein Cu:Zn:Cr-Verhältnis von 3:2:0,1 ermittelt. Ein solcher Katalysator, der zusätzlich mit Ammoniak behandelt und vor der Verwendung im Wasserstoffstrom milde vorreduziert worden war, behielt in fünf aufeinanderfolgenden Chargenversuchen seine volle Aktivität bei.

7. Ein analoger Katalysator, zu Tabletten gepresst, eignete sich sehr gut für die kontinuierliche Hydrierung in Sumpffphase. Es gelang, das Walratöl bei einem Durchsatz von einem Liter pro Liter Katalysator und Stunde zu über 98 % in die Fettalkohole überzuführen, wobei darauf geachtet werden musste, dass die Reaktionstemperatur  $230^{\circ}\text{C}$  nicht überschritt, da ansonst Katalysator in Form kleinster Teilchen mit dem Produkt ausgetragen wurde.

8. Mit Hilfe einer besonderen Versuchsanordnung wurde der zeitliche Ablauf der Reaktion in der Katalysatorsäule bestimmt. Es zeigte sich, dass die Reaktion in der ersten Hälfte des Katalysatorbettes von erster Ordnung war. Für zwei verschiedene Drucke ermittelte man die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten.

9. Anhand der mit verschiedenen Drucken erzielten Kennzahlen des Produktes konnte die bei vollständiger Reduktion des hydrierten Walratöls maximal erreichbare Hydroxylzahl als ca. 233 betragend eruiert werden. Dieser Wert kam in abschließenden Betrachtungen über die Berechnung von Umsatz und Ausbeute aus den Kennzahlen zur Anwendung.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) E. André, T. François, C.R. de l'Acad. des Sci. 182, 497 (1926).
- 2) M. Tsujimoto, H. Koyanagi, J. Soc. chem. Ind. Japan 40, 315 B (1937).
- 3) T. P. Hilditch, J. A. Lovern, J. Soc. chem. Ind. 47, 105 (1928).
- 4) Y. Toyama, Tsuchiya, J. Soc. chem. Ind. Japan 38, 254 B (1935).
- 5) S. Ueno, R. Koyama, J. Soc. chem. Ind. Japan 38, 608 B (1935).
- 6) A. H. Warth, The Chemistry and Technology of Waxes, 88 (1947).
- 7) T. P. Hilditch, The Chemical Constitution of Natural Fats (1944).
- 8) T. P. Hilditch, J. Soc. chem. Ind. 48, 365 (1929).
- 9) T. P. Hilditch, J. A. Lovern, J. Soc. chem. Ind. 48, 359 (1929).
- 10) M. E. Chevreul, Ann. Chim. Phys. 7 (2), 157 (1817).
- 11) L. Bouveault, G. Blanc, DRP 164 294 (1903).
- 12) L. Bouveault, G. Blanc, C.R. de l'Acad. des Sci. 136, 1676 (1903).
- 13) L. Bouveault, G. Blanc, Bull. Soc. chim. France 31, 666 (1904).
- 14) M. L. Kastens, H. Peddicord, Ind. Eng. Chem. 41, 438 (1949).
- 15) V. L. Hansley, Ind. Eng. Chem. 39, 55 (1947).
- 16) K. Ziegler et al., Angew. Chem. 67, 424 (1955).
- 17) K. Ziegler, Erdöl und Kohle 11, 766 (1958).
- 18) H. Nobori et al., J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 53, 74 (1950).
- 19) Deutsche Hydrierwerke A. - G., DRP 865 741 (1939).
- 20) I. G. Farbenindustrie, O. Schmidt, DRP 573 604 (1925).
- 21) Deutsche Hydrierwerke A. - G., W. Schrauth, DRP 629 244 (1928).
- 22) Deutsche Hydrierwerke A. - G., W. Schrauth, DRP 607 792 (1928).
- 23) W. Schrauth, Ch. Z. 55, 3, 17, (1931).
- 24) W. Schrauth, O. Schenck, K. Stickdorn, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 1314 (1931).
- 25) W. Normann, Angew. Chem. 44, 471, 714 (1931).
- 26) O. Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 2051 (1931).
- 27) E. I. du Pont de Nemours & Co., W. A. Lazier, AP 1 839 974 (1931).
- 28) E. I. du Pont de Nemours & Co., W. A. Lazier, AP 2 079 414 (1932).
- 29) H. Adkins, K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 53, 1095 (1931).
- 30) S. Ueno, R. Yamasaki, J. Soc. chem. Ind. Japan 34, 35 B (1931).
- 31) R. Burks jr., H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 62, 3300 (1940).
- 32) H. Adkins, R. Billica, J. Amer. chem. Soc. 70, 3121 (1948).
- 33) R. Oda, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 35, 349 (1932).
- 34) S. Ueno, S. Takehara, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 38, 479 B (1935).

- 35) S. Ueno, S. Ueda, loc. cit. 38, 482 B (1935).
- 36) S. Ueno, R. Komatsu, loc. cit. 41, 62 B (1938).
- 37) S. Ueno, S. Matsuda, J. Soc. chem. Ind. Japan 48, 18, 19 (1945).
- 38) S. Ueno, S. Komori, A. Kishimoto, loc. cit. 48, 78 (1945).
- 39) L. Palfray, S. Sabetay, Bull. Soc. chim. France (5) 3, 682 (1936).
- 40) L. Palfray, Bull. Soc. chim. France 7, 439 (1940).
- 41) L. Palfray, J. Amer. chem. Soc. 63, 3540 (1941).
- 42) S. Matsuda, R. Toyoda, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 58, 523 (1955).
- 43) S. Matsuda, R. Toyoda, J. Japan Oil Chemists' Soc. 4, 10 (1955).
- 44) D. M. Maiorov, D. V. Mushenko, Khim. i Tekhnol. Topliv i Masel 3, Nr. 6, 24 (1958).
- 45) E. Haidegger, J. Karolyi, A. Zalai, Z. Ver. ung. Chemiker 13, 178 (1958).
- 46) E. Haidegger, J. Karolyi, A. Zalai, Acta chim. Hung. 19, 23 (1959).
- 47) A. Bernard, Chim. et Ind. 72, 919 (1954).
- 48) J. W. Marcovich, Dissert. Abstr. 21, 1148 (1960).
- 49) K. Jaberg, Diss. ETH Zürich (1948).
- 50) U. Sollberger, Diss. ETH Zürich, Nr. 2468 (1956).
- 51) R. Himmel, Diss. ETH Zürich, Nr. 2781 (1958).
- 52) M. Sommaruga, Diss. ETH Zürich, Nr. 2069 (1953).
- 53) G. A. Nussberger, Diss. ETH Zürich, Nr. 2248 (1954).
- 54) E. A. Duintjer, Diss. ETH Zürich (1941).
- 55) E. A. Froehlich, Diss. ETH Zürich, Nr. 2931 (1960).
- 56) T. Yamauchi, S. Matsuda, H. Shinohara, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 60, 58 (1957).
- 57) Y. Tanaka, R. Kobayashi, Y. Fukushima, J. Soc. chem. Ind. Japan 36, 311 (1933).
- 58) H. Adkins, Org. Reactions 8, 1 (1954).
- 59) I. G. Farbenindustrie A. - G., Brit. 352 537 (1930).
- 60) I. G. Farbenindustrie A. - G., AP 2 093 159 (1937).
- 61) I. G. Farbenindustrie A. - G., FP 689 713 (1930).
- 62) I. G. Farbenindustrie A. - G., FP 889 791 (1944).
- 63) I. G. Farbenindustrie A. - G., FP 906 167 (1945).
- 64) H. T. Böhme A. - G., Brit. 356 606 (1930).
- 65) H. T. Böhme A. - G., Brit. 358 869 (1931).
- 66) H. T. Böhme A. - G., FP 708 286 (1931).



- 67) H. T. Böhme A.-G., FP 718 394 (1931).
- 68) Böhme Fettchemie G.m.b.H., DRP 639 527 (1936).
- 69) Röhm & Haas Co., AP 2 118 001 (1938).
- 70) American Hyalsol Corp., AP 2 242 017 (1941).
- 71) Procter & Gamble Co., Brit. 569 923 (1945).
- 72) Sandoz A.-G., Schweiz. 256 230 (1949).
- 73) Imperial Chemical Industries Ltd., Brit. 433 549 (1935).
- 74) Imperial Chemical Industries Ltd., Brit. 749 069 (1956).
- 75) E. I. du Pont de Nemours & Co., Brit. 385 625 (1933).
- 76) Röhm & Haas Co., FP 802 542 (1936).
- 77) Röhm & Haas Co., AP 2 118 007 (1938).
- 78) E. I. du Pont de Nemours & Co., AP 2 116 552 (1938).
- 79) Röhm & Haas Co., AP 2 091 800 (1937).
- 80) E. I. du Pont de Nemours & Co., AP 2 607 807 (1952).
- 81) J. E. Carnahan, T. A. Ford et al., J. Amer. chem. Soc. 77, 3766 (1955).
- 82) R. H. Blom, V. Kollonitsch, C. H. Kline, Ind. Eng. Chem. 54,  
Nr. 4, 16 (1952).
- 83) I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. 356 731 (1931).
- 84) I. G. Farbenindustrie A.-G., FP 39 709 (1932).
- 85) I. G. Farbenindustrie A.-G., AP 2 121 367 (1938).
- 86) I. G. Farbenindustrie A.-G., AP 2 121 368 (1938).
- 87) I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. 484 995 (1938).
- 88) I. G. Farbenindustrie A.-G., DRP 731 661 (1943).
- 89) E. I. du Pont de Nemours & Co., AP 2 094 127 (1937).
- 90) Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Schweiz. 178 814 (1935).
- 91) Chem. Fabrik vorm. Sandoz, AP 2 110 483 (1938).
- 92) Sandoz, DRP 711 180 (1941).
- 93) General Aniline & Film Corp., AP 2 322 095 (1943).
- 94) General Aniline & Film Corp., AP 2 322 096 (1943).
- 95) G. Natta, Ital. 430 809 (1948).
- 96) Chem. Fabrik Düren G.m.b.H., DAS 1 020 011 (1957).
- 97) Chem. Fabrik Düren G.m.b.H., DAS 1 023 749 (1958).
- 98) Chem. Fabrik Düren G.m.b.H., DAS 1 044 053 (1958).
- 99) Böhme Fettchemie G.m.b.H., DRP 617 542 (1935).
- 100) Böhme Fettchemie G.m.b.H., DRP 642 518 (1937).
- 101) Böhme Fettchemie G.m.b.H., DRP 648 510 (1937).
- 102) K. Stickdorn, E. König, J. prakt. Chemie 15, 277 (1962).

- 103) Farbenfabriken Bayer A.-G., DBP 950 125 (1956).
- 104) Deutsche Hydrierwerke A.-G., Brit. 396 311 (1933).
- 105) Nippon Chisso Hiryo K.K., Japan. 102 105 (1933).
- 106) Burton T. Bush, Inc., AP 2 538 034 (1951).
- 107) Givaudan Corp., 2 590 105 (1952).
- 108) E. I. du Pont de Nemours & Co., Brit. 586 799 (1947).
- 109) A. Baroni, Ital. 391 304 (1941).
- 110) H. Adkins, R. Connor, J. Amer. chem. Soc. 53, 1091 (1931).
- 111) R. Connor, K. Folkers, H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 54, 1138 (1932).
- 112) H. Adkins, E. E. Burgoyne, H. J. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 72, 2626 (1950).
- 113) H. Sakurai, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 52, 19 (1949).
- 114) T. Kohashi, S. Kimura, N. Matsui, J. Nippon Oil Technol. Soc. 3, 9 (1950).
- 115) J. M. Church, M. A. Abdel-Gelil, Ind. Eng. Chem. 49, 813 (1957).
- 116) K. Lauer, O. Pauer, B. D. A. Gebril, Oesterr. Chemiker Ztg. 56, 255 (1955).
- 117) E. I. du Pont de Nemours & Co., Brit. 399 848 (1933).
- 118) E. I. du Pont de Nemours & Co., AP 2 109 844 (1938).
- 119) Canadian Industries Ltd., Can. 346 154 (1934).
- 120) Canadian Industries Ltd., Can. 346 155 (1934).
- 121) Mitsubishi Chemical Industrial Co., Japan. 174 725 (1947).
- 122) Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly, S. A., FP 1 122 860 (1956).
- 123) Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly, S. A., DAS 1 011 409 (1957).
- 124) Procter & Gamble Co., DAS 1 008 273 (1957).
- 125) Thomas Hedley & Co., Brit. 783 661 (1957).
- 126) Deutsche Solvay-Werke G.m.b.H., FP 1 151 109 (1958).
- 127) Vronzio de Nora Impianti Elettrochimici, AP 2 750 429 (1956).
- 128) V. de Nora, E. de Bartholomaeis, Brit. 757 484 (1956).
- 129) G. Calingaert, G. Edgar, Ind. Eng. Chem. 26, 878 (1934).
- 130) J. D. Stroupe, J. Amer. chem. Soc. 71, 569 (1949).
- 131) P. W. Selwood et al., J. Amer. chem. Soc. 68, 2055 (1946).
- 132) I. Rabes, R. Schenck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 51, 37 (1948).

- 133) J. Karolyi, E. Haidegger, L. Hodossy, *Acta chim. Hung.* 24, 157 (1960).
- 134) V. V. Veselov, D. B. Orechkin, O. F. Shepot'ko, *Zh. prikl. Khim.* 33, 980 (1960).
- 135) Dehydtag, Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H., Brit. 768 199 (1957).
- 136) DGF-Einheitsmethoden, Deutsche Ges. f. Fettwissensch. e. V. (1950).
- 137) H. E. Fierz-David, W. Kuster, *Helv.* 22, 89 (1939).
- 138) F. L. Breusch, F. Baykut, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 86, 684 (1953).
- 139) R. E. Lutz, R. L. Wayland, H. G. France, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 554 (1950).
- 140) H. Schlenk, B. Lamp, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 5493 (1951).
- 141) F. L. Breusch, S. Sokullu, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 86, 683 (1953).
- 142) H. U. Hug, Diplomarbeit ETH Zürich, Nr. 1996 (1963).
- 143) W. Fresenius, G. Jander, *Handbuch d. analyt. Chem.*, Teil II, IV b, V a/b, 175, 263 (1956).
- 144) F. Feigl, *Qual. Analysen m. Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 316, 374 (1938).
- 145) A. K. Lavrukhina, *Zhur. Anal. Khim.* 1, 73 (1946).  
*Chem. Abstr.* 43, 2543 (1949).
- 146) Houben-Weyl, *Meth. d. org. Chemie* 4, Teil 2, 183 (1955).

## LEBENS LAUF

Am 19. Oktober 1934 wurde ich in meinem Heimatort Wädenswil geboren. Nach dem Besuch der dortigen Primar- und Sekundarschule trat ich in die kantonale Oberrealschule Zürich ein, die ich im Herbst 1954 mit der Maturität (Typ C) abschloss. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo ich nach einjährigem Unterbruch des Studiums infolge Militärdienstes Ende 1960 das Diplom eines Ingenieur-Chemikers erwarb. In der nachfolgenden Zeit widmete ich mich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer der vorliegenden Promotionsarbeit.