

Fortschritte auf dem Gebiet der technischen Katalysatoren für die Carboxylgruppenhydrierung

Von K. STICKDORN u. E. KÖNIG

Mit 1 Abbildung

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden zwei Methoden mitgeteilt, um für die kontinuierliche technische Hydrierung von Carboxylgruppen zu Alkoholen, insbesondere zu Fettalkoholen, verbesserte stehende Kontakte herzustellen, die härter, schrumpffester und zeitlich ausdauernder sind. Dieses wird einerseits erreicht durch oxydische Ausfällung des Kupfers mit Soda, zum anderen durch intermediäre Überführung von Metallecarbonaten in Ammoniakkomplexe. Die beschriebene Arbeitsmethode wirkt sich vorteilhaft aus bei der Hydrierung von Fettsäureestern zu gesättigten Fettalkoholen, bei der selektiven Hydrierung ungesättigter Fettsäuren zu ungesättigten Fettalkoholen und bei der Überführung von Dicarbonsäuren in die entsprechenden Diöle.

Einleitung

Das Auffinden der Fettalkoholsulfate und die Erkenntnis ihrer wirtschaftlichen Bedeutung als hochwertige Netz- und Reinigungsmittel durch H. BERTSCH und W. SCHRAUTH im Jahre 1928 offenbarte gleichzeitig die Mängel der zur Verfügung stehenden Verfahren zur Darstellung von Fettalkoholen im Rahmen einer industriellen Großproduktion. Die schon sehr lange bekannte Methode der Verseifung des aus Fettsäure-Fettalkoholestern bestehenden Potwalöles, die zum Teil heute noch industriell zur Gewinnung von Fettalkoholen aus dem Spermacetiöl benutzt wird, macht nur den bereits natürlich vorgebildeten Alkoholanteil nutzbar und engt die Auswahl an natürlichen Rohstoffen sehr ein.

Das 1903 von L. BOUVEAULT und G. BLANC entdeckte Verfahren, Fettsäuren in Form ihrer Ester mit Natrium und Alkohol zu den entsprechenden Fettalkoholen zu reduzieren, erlaubte zwar eine breitere technische Anwendung und gestattete die Verarbeitung aller Fette und Fettsäureester, machte aber die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

wesentlich von der Möglichkeit einer ausreichenden billigen Natriumproduktion abhängig. Die in den Jahren nach 1925 auflebende Katalysatorentwicklung auf den verschiedensten Gebieten und die Fortschritte der Hydriertechnik, insbesondere auf dem Hochdruckgebiet, führte fast zwangsläufig zur Anwendung bei der Carboxylgruppenreduktion. Die seinerzeit einsetzende, durch verschiedene Veröffentlichungen¹⁻⁶⁾ bekannt gewordene wissenschaftliche und technische Entwicklung ist in der technischen Literatur⁷⁾ sowohl geschichtlich wie auch nach dem neueren technischen Stand der Fettalkoholherstellung festgelegt worden.

Kupferkontakte für die Fettalkohol-Gewinnung

Im VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben wurde neben der ursprünglichen Sumpffphasenhydrierung insbesondere die kontinuierliche Hydrierung in flüssiger Phase über fest angeordnetem Katalysator („Rieselverfahren“) weiter entwickelt.

Der Erfolg der Hydrierverfahren hängt im wesentlichen von der Auswahl geeigneter Katalysatoren ab. Da sich reines Kupfer, wie es durch Reduktion von basischem Kupfer-Carbonat⁸⁾ anfällt, als geeigneter Hydrierkatalysator erwies, wurde es mehrere Jahre als Trägerkatalysator auf Kieselgur großtechnisch für Sumpffphasenhydrierungen eingesetzt. Provenienz und Reinheit der Kieselgur spielten bei laufenden Produktionen eine maßgebliche Rolle.

Kupfer kann ebenfalls als fettsaures Salz⁹⁾ sowie auch als Oxyd¹⁰⁾ eingesetzt werden. Im technischen Maßstab hat sich weiterhin reduziertes Kupferchromit⁶⁾ als geeigneter Katalysator behauptet und wird als Pulver in verschiedenen Werken laufend benutzt. Gegenüber dem aus Kupfer-Carbonat gewonnenen Katalysator hat dieser den Vorteil, mehrmals zur Hydrierung bei allerdings etwas höheren Temperaturen eingesetzt werden zu können, während der aus Kupfercarbonat gewonnene nach einmaliger Benutzung zweckmäßigerweise gewechselt und jeweils durch Säureaufschluß und Sodafällung vollständig regeneriert werden muß.

¹⁾ O. SCHMIDT, DRP. 573604 (1925).

²⁾ W. SCHRAUTH, DRP. 607792, 629244 (1928).

³⁾ W. SCHRAUTH, O. SCHENCK, u. K. STICKDORN, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1314 (1931).

⁴⁾ W. NORMANN, DRP. 617542, 639527 (1930); Chem.-Ztg. **55**, 433 (1931).

⁵⁾ W. A. LAZIER, A. P. 1964000 (1930), A. P. 1839974 (1931).

⁶⁾ H. ADKINS, u. K. FOLKERS, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1095 (1931).

⁷⁾ ULLMANN, Enzyklopädie d. techn. Chemie, 3. Aufl., Bd. 7, S. 440-448 (1956).

⁸⁾ W. NORMANN, DRP. 648510, 642518 (1931).

⁹⁾ W. SCHRAUTH u. TH. BÖTTLER, A. P. 2023383 (1932).

¹⁰⁾ A. GUYER, A. BIELER, u. K. JABERG, Helv. chim. Acta **30**, 39 (1947).

Beim Übergang zu fest angeordneten Katalysatorsäulen bewährten sich diese Kontakte nicht. Außer ihrer mangelhaften Lebensdauer stand ihre schlechte Verformbarkeit dem Einsatz im kontinuierlichen Hydrierverfahren im Wege. Zwar ist es möglich, Kupferchromit-Trägerkatalysatoren auf Bimsstein oder Silicagel herzustellen und diese dann stückenförmig einzusetzen, eine breitere Anwendung scheiterte aber nicht nur an der schwierigen und teureren Herstellung, sondern auch an der Nichteignung aller bekannten festen Trägerstoffe für diesen Hydrierprozeß. Geeigneter erwiesen sich durch Tablettenpressen in Zylinderform gebrachte Katalysatorstücke aus Metallcarbonaten, -oxyden oder -chromiten. Dies setzte jedoch voraus, daß die Pulver eine genügende Eigenschaft zum Tablettieren haben, damit die Tabletten gegen mechanische Einflüsse bei der Hydrierung genügend Widerstand aufweisen. Starke mechanische Beanspruchungen treten während des ununterbrochenen Fließens der flüssigen Reaktionsprodukte unter starker Wasserstoffströmung bei der Fahrt auf. Ungenügend gefestigte Katalysatoren neigen bei dieser Beanspruchung nach anfänglichem Abrieb, der den Fettalkoholablauf verschmutzt und eine gesonderte Nachbehandlung erfordert, zum Zerfall, der bis zum vollständigen Zusammenbruch der Kontaktsäule gehen kann. Die Fahrt muß dann sofort abgebrochen werden, da Verstopfungen des Reaktors und des sich anschließenden Leitungssystems akute Gefahren für die gesamte Anlage nach sich ziehen. Die dem eigentlichen Hydrierprozeß vorangehende Trockenreduktion des Katalysators im Wasserstoffstrom führt bei nicht genügend standfesten Katalysatoren zu Schrumpfungen der Tabletten. Diese sind insbesondere bei Katalysatoren auf Carbonatbasis sehr stark ausgeprägt. Die bei der Reduktion aus basischen Carbonaten in Freiheit gesetzten, aus Wasserdampf und Kohlendioxyd bestehenden Gase führen außer zu einer Gewichtsverminderung hauptsächlich zur Vergrößerung der Hohlräume zwischen den einzelnen Kristalliten. Diese Hohlräume verringern sich dadurch, daß die einzelne Tablette durch Sinterung und durch den mechanischen Druck der auf ihr lastenden Kontaktsäule schrumpft. Als Folge dieser Schrumpfung tritt auch ein Absinken der mechanischen Festigkeit auf. Ebenfalls nachteilig wirkt sich diese Schrumpfung auf die Raumausnutzung im Reaktor aus. Hier ist nicht mehr die ursprüngliche Füllhöhe vorhanden, und die jetzt aufgetretenen Leerstellen haben einen negativen Einfluß auf den Durchsatz, wodurch die Raumzeitausbeute absinkt. Im Werk Rodleben wird bis zum heutigen Tag hauptsächlich ein von uns entwickelter Tablettenkontakt eingesetzt, der ein gemischtes Kupfer-Zink-Carbonat mit einem Metallgewichtsverhältnis von 3:2 darstellt. Dieser Katalysator besitzt eine gute Akti-

vität bei der Reduktion der Carboxylgruppe und erlaubt Durchsätze, die etwa das 24fache des Katalysatorvolumens in 24 Stunden betragen. Dies rechtfertigt trotz starker Schrumpfung und zum Teil nicht befriedigender mechanischer Festigkeit seinen jahrzehntelangen Einsatz zur technischen Fettalkoholgewinnung. Bei einwandfreier Fahrweise beträgt die Lebensdauer allerdings nur etwa 20 Tage. Der Katalysator hat dann so viel seiner ursprünglichen Aktivität verloren, daß eine Reduktion von Fettsäureester bis auf eine Rest-Verseifungszahl im rohen Hydrierprodukt von unter 5 nicht mehr möglich ist. Diese Aktivitätsabnahme ist in der Regel mit einem Verfall der Katalysatorsäule verbunden. Sie ist unter Umständen zum Teil auf Vergiftungen während der Fahrperiode und Blockierung der wirksamen Oberfläche durch Adsorption hochmolekularer Bestandteile aus den zur Hydrierung kommenden Fettsäureestern zurückzuführen. Sicher spielen aber Rekrystallisationsvorgänge im Katalysator eine Rolle bei der fortschreitenden Inaktivierung des Kontaktes. Eine Verlängerung der Lebensdauer und damit eine Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist durch Beeinflussung dieses Faktors gegeben, so daß die Weiterentwicklung der einzusetzenden Hydrierkatalysatoren die bedeutsamste Rolle spielen dürfte.

Verbesserung der Kontakte

Geht man von den Carbonatgemischen der Metalle Kupfer und Zink aus, so ergeben sich zur Verminderung des Schrumpfens folgende Möglichkeiten:

1. Zur Erzielung besonders fester Tabletten aus Carbonatpulvern können diese durch Anwendung von Graphit als Gleitmittel und hohen Preßdruck sehr hart gepreßt werden, wodurch eine größere „primäre“ Festigkeit erreicht wird. Bei der Reduktion zerfallen die so hergestellten Tabletten aber meistens, da der Zusammenhalt infolge der spontanen Kohlendioxid- und Wasserbildung zerstört wird.

Außer diesem „Sprengeneffekt“ spielt auch das Ansteigen der frei werdenden Reduktionswärme bei gleicher Raumeinheit eine wesentliche Rolle. Die festeren, spezifisch schwereren Carbonattabletten enthalten in der gleichen Raumeinheit mehr Kontaktpulver. Die Reduktion der Carbonate läuft in einer exothermen Reaktion ab. Die so auftretende größere Reduktionswärme kann durch das Umlaufgas nicht schnell genug abgeführt werden, da durch die größere Festigkeit auch ein Teil der porösen Struktur der Tablette verlorenggeht, wodurch wiederum Überhitzungen im Tabletteninnern und damit verbundene Aktivitätsminderungen hervorgerufen werden.

2. Das Carbonatpulver kann außerhalb des Reduktionsraumes reduziert werden. Der erhaltene reduzierte Katalysator wird anschließend auf Tablettiermaschinen zu bereits reduzierten Tabletten verformt. Die bei der Reduktion frei werdenden flüchtigen Bestandteile, Wasser und Kohlendioxyd, werden bei diesem Verfahren bereits im Pulver entfernt. Die aus reduziertem Katalysator bestehende Tablette kann nicht mehr schrumpfen.

Dieses Verfahren bietet jedoch beträchtliche Schwierigkeiten bei der technischen Durchführung und erfordert einen erheblichen apparativen Aufwand. Für die Reduktion des Pulvers sind besonders konstruierte Öfen erforderlich, außerdem verlangen die pyrophoren Eigenschaften reduzierter, aktiver Katalysatoren während der ganzen weiteren Verarbeitung bis zum Einfüllen in den Reaktionsofen völligen Abschluß von der Außenatmosphäre. Schließlich sind die Verformungseigenschaften reduzierter Katalysatorpulver (ohne Träger) schlecht, sogar bei Einsatz von Maschinen mit extremen Preßdrücken kann nur eine mittlere Festigkeit erreicht werden.

3. Die Entfernung des bei der Reduktion frei werdenden Kohlendioxyds kann durch thermisches Zersetzen („Rösten“) der Carbonate bei Temperaturen oberhalb 250 °C erreicht werden. Das durch das „Rösten“ erhaltene Oxydgemisch der Katalysatormetalle liefert bei der Reduktion nur noch Wasserdampf, so daß die Schrumpfung und der Zerfall der Tabletten verringert werden. Bei dem Röstprozeß tritt jedoch immer eine Minderung der Aktivität des anschließend reduzierten Katalysators auf, und obwohl durch Verringerung des Schrumpfens die Füllung im Ofen nahezu maximal bleibt, können keine höheren Durchsätze gefahren werden. Die Laufzeit der Kontakte hat sich nicht verbessert. Die Aktivitätsminderung geht auf teilweise während des Röstens auftretende Sinterung der Katalysatorteilchen zurück.

4. Es können anstatt der Carbonate mittels Laugen die entsprechenden Hydroxyde aus den Metallsalzlösungen ausgefällt und durch nachträgliches Trocknen in die Oxyde übergeführt werden, wodurch die bei der Röstung auftretende negative Aktivitätsbeeinflussung vermieden würde. Die so gewonnenen Oxyde zeigten aber nach der Reduktion ebenfalls nicht die den Carbonaten eigene Aktivität bei der Hydrierung der Carboxylgruppe. Ein Einsatz solcher Katalysatoren war bisher also auch nicht erfolgreich.

5. Wir fanden, daß bei sodaalkalischer Ausfällung von Kupfer enthaltenden Mischkatalysatoren unter geeigneten Fällbedingungen, z. B. durch Einrühren der Metallsalzlösungen in 95–100° heiße Sodalösung das Kupfer in schwarzer, aktiver, oxydischer Form ausfällt, während

Zink, Cadmium und Mangan in einer jeweils spezifischen, mehr oder weniger basischen Carbonatform erhalten werden, Chrom bekannterweise als Oxyd-Hydrat. Diese „oxydische“ Ausfällung des Kupfers durch Soda gelingt nicht immer bei allen Kombinationen, wie z. B. im Falle Kupfer-Zink, jedoch kann durch einen geringfügigen Zusatz von Alkalihydroxyd der Effekt eingeleitet werden. (Wir sind zur Zeit noch dabei, gemeinsam mit H. DREYER, Katalyse-Institut Rostock, die verschiedenen Fällungsformen röntgenographisch zu untersuchen.) Auch durch die Anwesenheit von Chromsalzen wird die oxydische Fällung begünstigt.

Einwirkung von Ammoniak auf carbonathaltige Kontakte

Die auf diese Weise erhaltenen Katalysatorpulver besitzen die Vorteile der Carbonatkontakte hinsichtlich der Aktivität, aber auch die Vorteile der oxydischen Kontakte, die Schrumpfung betreffend¹¹⁾. Da das Kupferoxyd aber in sehr lockerer Form ausfällt, haben die Pulver ein zu geringes Schüttgewicht für die Tablettierung bzw. verursachen an sich bei dieser Art der Verformung technische Schwierigkeiten. Dieser Nachteil konnte in bequemer Weise durch eine neue Methode ausgeglichen werden, die darin besteht, daß die Carbonate komplexbildender Metalle intermediär zum Teil in Ammoniak-Komplexe überführt werden.

Durch zusätzliche Behandlung des Katalysatorpulvers mit konz. Ammoniakwasser (wäßriger Ammoniaklösung) und nachträgliches Trocknen können die Pulver nicht nur spezifisch schwerer gemacht werden, sondern auch die Lebensdauer bzw. Daueraktivität der Tablettenkontakte wird durch diese Maßnahme äußerst günstig beeinflusst¹²⁾.

Diese von uns als „Ammoniak-Methode“ bezeichnete Arbeitsweise kann an sich unter Umgehung der Fällung und Auswaschung direkt zur Herstellung von Katalysatoren über Ammoniakate dienen¹³⁾. Das Auftreten von störenden Fremdionen im Katalysator, wie SO_4^{--} , Cl^- , NO_3^- , K^+ , Na^+ , wird dadurch völlig vermieden, daß ausgehend von katalytisch nicht aktiven Oxyden durch Behandlung mit Ammoniak und flüchtigen Säuren, beispielsweise Kohlensäure, Ammoniakat-Komplexsalzlösungen der Katalysatormetalle hergestellt werden, die nach anschließendem Entfernen des Ammoniaks durch Verdampfung sehr aktive Katalysatorpulver ergeben. Es zeigte sich ferner, daß Katalysatorpulver, die durch Anteigen und Trocknen von durch Carbonat-

¹¹⁾ K. STICKDORN u. E. KÖNIG, DP-Anm. WP 12 0/64 674 (1959), UdSSR P 136343.

¹²⁾ K. STICKDORN, DP (DDR) 14941 (1956).

¹³⁾ K. STICKDORN, DP (DDR) 6552 (1952), Mitt.blatt d. chem. Ges. i. d. DDR, Sonderheft 1959 — Katalyse, S. 216.

fällung hergestellten Katalysatoren mit Ammoniak vorbehandelt wurden, wesentlich widerstandsfähigere Tabletten liefern als vor der Ammoniakbehandlung. In gleicher Weise wurden die durch „oxydische“ Sodafällung bei höherer Temperatur erhaltenen spezifisch leichten Katalysatorpulver durch Anteigen mit weniger als der zum völligen Lösen erforderlichen Menge Ammoniakwasser und anschließendem Trocknen Pulver erhalten, die harte, gegen mechanische Einflüsse sehr widerstandsfähige Tabletten mit ausdauernder Hydrieraktivität liefern.

Bei kleintechnischen Versuchen in einer 1,5-l Apparatur wurden mit derartig vorbehandelten Katalysatoren gute Ergebnisse erzielt.

Die Tab. 2 zeigt einerseits die Verlängerung der Standzeit von Katalysatoren, die entweder als Carbonate oder teilweise als Oxyde

Tabelle 1

Einfluß der Ammoniakbehandlung auf Schüttgewicht und Tablettenhärte

Katalysator-Pulver	Farbe	Schüttgewicht g/l		Tabletten 4 mm Bruchhärte in kg	
		ohneNH ₃ beh	mit NH ₃ beh.	ohneNH ₃ beh.	mit NH ₃ beh.
Cu-Carbonat Typ: Cu-Carbonat-	grün	770	1400	—	—
Zn-Carbonat	grün	400—700	600—1000	15—30	40—50
Typ: Cu-oxyd-Zn-Carbonat	schwarz	150—500	400—800	0—30	40—50

Tabelle 2

Aktivitätsdauer verschiedener Kontakte bei kontinuierlicher Hydrierung.
Aktivitätsdauer in Tagen (Durchsatz g/l/h)

Katalysator	C ₁₀ —C ₂₀ - säure- butylester	Testmaterial		Adipinsäure- butylester
		Ölfettsäure- butylester	freie Sperm- ölfettsäure	
CuCO ₃ —ZnCO ₃ , Cu:Zn = 3:2	18 (250)			5 (300)
dto. + NH ₃	50 (250)			
CuO—ZnCO ₃ ·Cr ₂ O ₃ , Cu:Zn:Cr = 2:1:0,3 + NH ₃	61 (250)			
CuO—ZnCO ₃ ·Cr ₂ O ₃ , Cu:Zn:Cr = 2:1:0,1 + NH ₃	108 (250)		25 (150)	21 (300)
CuO—CdCO ₃ ·Cr ₂ O ₃ , Cu:Cd:Cr = 4:1:0,1 + NH ₃		59 (330)	26 (150)	

gefällt und nach der „Ammoniakmethode“ behandelt wurden, wie auch andererseits den Einfluß des als Aktivator eingefügten Chromanteils. Nach neueren Versuchen scheint die Kombination $\text{CuZnCr} = 3:2:0,2$ eine noch bessere Aktivität zu besitzen; dagegen liegen über die Lebensdauer dieses Kontaktes zur Zeit noch keine konkreten Zahlen vor.

Technischer Ausblick

Auch bei der Hochdruckhydrierung ungesättigter Fettsäureester zu ungesättigten Fettalkoholen konnten durch Anwendung der „oxydischen“ Fällung bzw. der „Ammoniak-Methode“ auf die Metallkombination Kupfer-Cadmium-Chrom sowohl bei Autoklavenversuchen im Labormaßstab als auch bei kontinuierlichen Versuchen in einer geeigneten, kontinuierlich arbeitenden, kleintechnischen Hochdruckapparatur wesentliche Fortschritte erzielt werden¹¹⁾. Die Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen für den Einsatz in der Waschmittel- und Textilhilfsmittel-Industrie wird hierdurch in wirtschaftlich-günstiger Weise beeinflußt werden können. Praktische Fortschritte brachten die Verbesserungen zur Herstellung von Hydrierkontakten für die Carboxylgruppenreduktion auch bei der Hydrierung von Dicarbonsäureestern zu den entsprechenden Diolen. Der Einsatz von auf Carbonatbasis hergestellten Katalysatoren bei kontinuierlicher Hydrierung machte die Gewinnung der Diole unwirtschaftlich. Die vom Katalysator benötigte größere Leistung bei der Reduktion der Dicarbonsäureester zur Hydrierung von 2 Carboxylgruppen bei stark verringertem Molekulargewicht, es handelt sich hauptsächlich um die Kettenlängen C_6 und C_{10} , war bei den aktiven, aber wenig standfesten Carbonatkontakten nicht mehr vorhanden. Nach wenigen Tagen verfielen bereits die Kontaktsäulen, und die Hydrierungen mußten abgebrochen werden. Oftmaliger Katalysatorwechsel und ungenügend reduzierte Produkte standen beim Einsatz von Katalysatoren auf Carbonatbasis einer technischen Realisierung im Wege. Der Einsatz der neuen Kontakte brachte eindeutige Vorteile sowohl durch Verlängerung der Standzeit auf das 4fache als auch in der Qualität der Diole. Die Reduktion der zwei Carboxylgruppen verlief vollständiger. Ein vorzeitiger Zerfall der Kontaktsäulen trat nicht mehr ein, und die unerwünschten Reaktor- und Leitungsverstopfungen fielen fort.

Durch kontinuierliche Hydrierung von Adipin- und Sebacinsäureestern konnten in guten Ausbeuten Hexan- und Decandiol hergestellt werden, die als bifunktionelle Komponenten für Harze, Kunststoffe und Fasern Bedeutung haben.

Praktischer Teil

1. Beispiele zur Herstellung von Katalysatoren

1.1 Katalysator $\text{CuO-ZnCO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cu:Zn:Cr} = 2:1:0,1$

42 g Elektrolytkupfer werden in der zum Lösen erforderlichen Menge konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit einer Lösung von 90 g Zinksulfat und 16 g Chromnitrat in 1,1 l Wasser vereinigt. Unter starkem Rühren wird diese Metallsalzlösung in eine 95° heiße 15proz. Sodalösung eingetragen, wobei unter Einhaltung der alkalischen Reaktion etwa 180 g Soda erforderlich sind. Die Fällung soll sich auf etwa eine Stunde erstrecken, wobei die Temperatur auf 95° gehalten werden muß. Den erhaltenen schwarzen Niederschlag wäscht man mit Wasser, bis die Waschflüssigkeit frei von Fremdionen ist und keine alkalische Reaktion mehr zeigt.

Die feuchte Katalysatormasse wird getrocknet, anschließend mit 0,1 l konzentrierter Ammoniaklösung angerührt und erneut getrocknet. Das Produkt wird in einer Schlagkreuzmühle fein zermahlen und unter Zusatz von 3% Graphit tablettiert.

Für Hydrierungen in der Sumpffphase eignet sich bereits das nicht mit Ammoniak behandelte Pulver, oder es muß das mit Ammoniak vorbehandelte Katalysatorpulver 1 Stunde bei 240° im H_2 -Strom vorreduziert werden.

1.2 Katalysator $\text{CuO-ZnCO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cu:Zn:Cr} = 3:2:0,2$

49,6 g Elektrolytkupfer werden in Salpetersäure gelöst und mit einer Lösung von 143 g Zinksulfat und 23 g Chromnitrat in 2,7 l H_2O vereinigt. Diese Lösung wird unter starkem Rühren bei 95 °C in eine 15proz. Sodalösung eingetragen, wobei etwa 10% der Sodamenge durch Natriumhydroxyd ersetzt wird. Unter Einhaltung der alkalischen Reaktion werden etwa 238 g Soda und 26 g Ätznatron benötigt. Die Fällung soll sich über eine Stunde erstrecken. Der erhaltene schwarze Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit frei von Fremdionen ist und keine alkalische Reaktion mehr zeigt.

Die bei 90° getrocknete Masse wird gemahlen, mit 140 ml konz. Ammoniakwasser angefeuchtet, bei 80–90° getrocknet und unter Zusatz von 3% Graphit tablettiert.

1.3 Katalysator für die Reduktion der Carboxylgruppe ungesättigter Fettsäuren unter Erhaltung der Doppelbindungen. $\text{CuO-CdCO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cu:Cd:Cr} = 4:1:0,1$.

78 g Elektrolytkupfer werden in Salpetersäure gelöst und mit einer Lösung von 53 g Cadmiumnitrat, 2 H_2O und 19 g Kalium—Chrom—Sulfat, 12 H_2O in 2 l Wasser, wie unter 1.1 ausgeführt, in eine Lösung von 520 g Soda und 10 g Ätznatron in 3,5 l Wasser bei 95° eingetragen. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie unter 1.1.

2. Beispiele zur Durchführung von Autoklavenversuchen

2.1 40 g einer Fettsäurebutylesters aus Fettsäuren der Kettenlänge $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$ werden mit 4 g des nach 1.2 hergestellten Katalysators (Pulver) bei 300 °C unter einem Wasserstoffdruck von etwa 250 atü, der sich durch Aufdrücken von 150 atü H_2 bei 20 °C ergibt, 30 Minuten in einem 250-cm³-Schüttelautoklaven hydriert. Die VZ des erhaltenen Rohalkoholgemisches liegt nach dem Abdestillieren des Butanols bei 1,5, die OH-Zahl bei 260.

2.2 40 g Sonnenblumenölfettsäurebutylester werden in einem 250 cm³ Schüttelautoklaven mit 4 g des nach 1.1 hergestellten Katalysators (Pulver) unter den gleichen Bedingungen wie unter 2.1 hydriert. Der erhaltene technische Octadecylalkohol hat nach Entfernen des bei der Reduktion entstandenen Butanols die folgenden Kennzahlen: VZ 2, JZ 1, OHZ 201.

Wasserstoff bei 250° innerhalb 10 Stunden reduziert. Darauf werden stündlich 250 g eines Butylestergemisches von Paraffinoxydationssäuren der Molekülgröße C₁₀–C₂₀ eingepreßt. Man erhält bei der Hydrierung unter 220 atü Druck bei 250–265° ein Fettalkoholgemisch, das nach dem Abdestillieren des Butanols nur noch eine durchschnittliche Verseifungszahl von 3 und eine fast theoretische Hydroxylzahl (270) aufweist.

Wir stellten in einem Versuch eine Aktivitätsdauer von 108 Tagen fest, ehe die OHZ unter 250 absank, die VZ blieben unter 7. Der Kontakt war nach dieser Belastung formmäßig noch gut erhalten. Ein früher in der gleichen Anlage häufiger benutzter Cu-carbonat-Zn-carbonat-Kontakt (3:2) lief nur 15–20 Tage mit guten Verseifungszahlen und zerfiel am Schluß der Fahrperiode.

3.3 Kontinuierliche Hydrierung von Adipinsäureester zu Hexandiol.

5,3 l (6,95 kg) des nach 1.1 hergestellten Kupfer–Zink–Chrom-Katalysators werden in Form zylindrischer Tabletten von 4 mm Durchmesser und Höhe in einem 5,5 l fassenden Reaktor bei 250° und 220 atü durch Umpumpen von Wasserstoff innerhalb von 10 Stunden reduziert. Nach erfolgter Reduktion werden beginnend bei 230° und 220 atü stündlich 1,45 l Adipinsäurebutylester über die Kontaktsäule gepumpt. Das im Entspannungsgefäß erhaltene Alkoholgemisch enthält nur noch geringe Anteile Ester (Verseifungszahl unter 3). Mit 56 Nm³/h umlaufender Wasserstoffmenge werden bei 250° und 220 atü aus je 100 kg des Esters 41 kg Hexandiol gewonnen, was einer Ausbeute von 97% d. Th. entspricht. Die Aktivität des Kontaktes hielt 21 Tage an.

Rodleben, VEB Deutsches Hydrierwerk, Forschungslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1961.