

(19)



(11)

EP 3 252 131 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.12.2017 Patentblatt 2017/49

(51) Int Cl.:
C11C 3/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16400019.2**

(22) Anmeldetag: **01.06.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET
L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES
CLAUDE
75007 Paris (FR)**

(72) Erfinder:
• **Bauer, Ingo
61118 Bad Vilbel (DE)**
• **Bönsch, Rudolf
55299 Nackenheim (DE)**

(74) Vertreter: **Dropsch, Holger
Air Liquide Forschung und Entwicklung GmbH
Gwinnerstraße 27-33
60388 Frankfurt am Main (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON EINFACH UNGESÄTTIGTEN FETTSÄUREN UND IHREN DERIVATEN**

(57) Es wird ein Verfahren angegeben, mit dem einfach ungesättigten Fettsäuren oder Fettsäurederivate, beispielsweise Fettsäurealkylester, aus den korrespondierenden, mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten gewonnen werden können. Erfindungsgemäß erfolgt dies durch eine Selektivhydrierung, wobei die mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fett-

säurederivate als flüssiges Reaktionsgemisch vorliegen und mit Wasserstoff unter Selektivhydrierungsbedingungen in Gegenwart eines festen Hydrierungskatalysators, der metallisches, im nullwertigen Zustand befindliches Kupfer umfasst, zu einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten umgesetzt werden.

EP 3 252 131 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von einfach ungesättigten Fettsäuren und ihren Derivaten aus den korrespondierenden, mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten.

Stand der Technik

- 10 **[0002]** Ungesättigte Fettalkohole können nur aus natürlichen Quellen gewonnen werden; pet-, rochemische Verfahren zu ihrer Herstellung sind nicht vorhanden, vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Stichwort "Fatty Alcohols", Kapitel 3: " 3. Unsaturated Fatty Alcohols".

- [0003]** Es stehen zahlreiche Rohstoffe zur Herstellung ungesättigter Fettalkohole zur Verfügung, wobei sowohl Marktfaktoren als auch der gewünschte Grad der Ungesättigtheit im Endprodukt, gemessen anhand der Iodzahl, die Auswahl beeinflussen. Für Produkte mit Jodzahlen von rund 50 kann preisgünstig Rindertalg als Rohstoff verwendet werden. Mehrfach ungesättigte Fettalkohole sind in diesen Produkten unerwünscht, da sie zur Autoxidation neigen. Für Produkte im Jodzahlbereich von 95 bis 150 werden häufig Sojabohnenöl und Sonnenblumenkemöl verwendet. Leinöl ergibt Fettalkohole mit Jodzahlen über 150.

- [0004]** Bei den technischen Hydrierverfahren wird das Festbettverfahren wegen der milden Reaktionsbedingungen bevorzugt. Bei der Suspensionshydrierung führt der verlängerte Kontakt zwischen Fettalkohol und Katalysator zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie der vollständigen Sättigung der Doppelbindung und die Bildung von trans-Isomeren, die zu einem höheren Erstarrungspunkt und damit zu Qualitätsverlust führt.

- [0005]** Auch aus entsprechenden einfach ungesättigten Fettsäuren oder Fettsäurederivaten, beispielsweise Fettsäurealkylestern, können durch eine Selektivhydrierung die korrespondierenden, einfach ungesättigten Fettalkohole gewonnen werden. Hierbei wird selektiv die Carboxylgruppe zur Hydroxylgruppe reduziert und der ungesättigte Charakter des Kohlenstoffgerüsts erhalten. Ungesättigte Fettalkohole finden Anwendung als Lösungsvermittler, Entschäumer, rückfettende Komponenten, Weichmacher, Ölkomponenten oder verestert als Schmierstoffe.

- [0006]** Hydrierverfahren zur heterogen katalysierten Umsetzung von Fettsäureestern in der Flüssigphase zu den korrespondierenden Fettalkoholen werden bei Temperaturen von 170 bis 220 °C und Drücken von 200 bis 250 bar,g (= bar Überdruck) im sogenannten Hochdruckbereich bzw. bei Drücken von 50 bis 100 bar,g im sogenannten Mittel-
- 30 druckbereich durchgeführt. Bei den genannten Bedingungen haben sich kupferhaltige Katalysatoren in Form von Tabletten oder Extrudaten bewährt, da diese kostengünstig zur Verfügung stehen und bei den genannten Bedingungen eine hohe Reaktivität zeigen. Diese hohe Aktivität der kupferbasierten Katalysatoren wird jedoch erst ab Temperaturen von 180 °C aufsteigend erreicht.

- [0007]** Sollen ungesättigte Fettsäureester in der gleichen Art und Weise zu korrespondierenden Fettalkoholen umgesetzt werden, wird besonders beim Einsatz von mehrfach ungesättigten Fettsäureestern (beispielsweise Linolate, Linolenate) ein mehrstufiges Hydrierverfahren notwendig. Diese mehrstufige Verfahrensgestaltung ist bedingt durch die hohe Reaktivität der mehrfach ungesättigten (besonders der dreifach und höher ungesättigten) Fettsäuren im Estermolekül und deren Neigung zur Polymerisation unter Vernetzung. Bei den oben genannten Temperaturbereichen führt diese Nebenreaktion schnell zur Bildung harziger Produkte, die dann zur Koksbildung und letztendlich zur Katalysator-
- 40 desaktivierung führt. Diese Vernetzungseigenschaft von dreifach ungesättigten Fettsäureestern wurde in früheren Zeiten zur Herstellung von polymeren Produkten aus Pflanzenölen genutzt. Dazu wurde z. B. Leinöl, das einen hohen Gehalt an Linolensäure aufweist, mehrere Stunden bei 280°C unter Luftabschluss erhitzt. Hierdurch wurden bei Raumtemperatur flüssige oder schmelzbare, teilpolymerisierte Produkte gewonnen, die zur Herstellung von Lacken oder Bedarfsgegen-
- 45 ständen ("Linoleum") verwendet wurden.

- [0008]** Das Ziel der mehrstufigen Verfahrensgestaltung ist somit die selektive Hydrierung dieser hochreaktiven, mehrfach ungesättigten Verbindungen in einer der Hydrierung der Fettsäureester zum Fettalkohol vorgeschalteten Stufe. Nach dieser ersten Hydrierstufe ist das Produkt von mehrfach ungesättigten Fettsäureestern befreit und wird der Hydrierung zum korrespondierenden Fettalkohol zugeführt. Dennoch müssen bei dieser ersten Selektivhydrierstufe hohe
- 50 Temperaturen vermieden werden, um der beschriebenen Polymerisation dreifach ungesättigter Fettsäuren und deren Ester entgegenzuwirken.

- [0009]** Die Offenlegungsschrift DE 4012873 A1 lehrt in diesem Zusammenhang ein Verfahren zur Herstellung von einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivaten derselben durch katalytische Hydrierung von mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivaten derselben unter milden Bedingungen. Das offenbarte Verfahren sieht die Durchführung der Selektivhydrierung bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 800 bis 1500 mbar,g mit Wasserstoff und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend ein Palladiumsalz und einen Aktivator, sowie gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, vor.

- [0010]** Die Patentschrift GB 828661 A offenbart ein Verfahren zur Hydrierung ungesättigter Fettsäuren oder deren

Ester in der Gasphase mit einem fluidisierten Katalysator auf Nickel- oder Palladiumbasis bei Temperaturen oberhalb von 150 °C, beispielsweise von 200 bis 260 °C und subatmosphärischem Druck.

[0011] Nachteilig bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist der hohe Preis für Edelmetallkatalysatoren. Ferner bestehen gesundheitliche Bedenken gegenüber Produktkontaminationen beim Einsatz von Nickelkatalysatoren. Schließlich ist es auch bei den beschriebenen milden Hydrierbedingungen nicht auszuschließen, dass es durch hochreaktive mehrfach ungesättigte Fettsäureester zur Verkokung und somit zu vorzeitiger Desaktivierung der verwendeten Katalysatoren kommt.

[0012] Es hat sich gezeigt, dass insbesondere Katalysatoren mit großer spezifischer Oberfläche, die an sich für eine hohe Aktivität bei möglichst geringer Katalysatormenge wünschenswert ist, eine verstärkte Neigung zu vorzeitiger Desaktivierung durch Verkokung aufweisen. Bei solchen Katalysatoren liegt aufgrund ihrer Porosität ein überwiegender Anteil dieser Oberfläche als innere Oberfläche vor. Bedingt durch das hohe Adsorptionsvermögen der inneren Katalysatoroberfläche besteht grundsätzlich die Gefahr, dass hochmolekulare Nebenprodukte wie Harze, Teer oder Koks sich in die Katalysatorporen einlagern und für weitere Stofftransportvorgänge unzugänglich machen, was letztendlich zur Desaktivierung der aktiven Katalysatorzentren führt.

Beschreibung der Erfindung

[0013] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein möglichst einfaches Verfahren zum Herstellen von einfach ungesättigten Fettsäuren und ihren Derivaten aus den entsprechenden, mehrfach ungesättigten Vorläuferverbindungen anzugeben, bei dem die oben genannten Nachteile nicht oder nur in geringfügigem Maße auftreten.

[0014] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

Erfindungsgemäßes Verfahren:

[0015] Verfahren zur Herstellung von einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten, insbesondere Fettsäureestern, aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten durch Selektivhydrierung, wobei die mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivate als flüssiges Reaktionsgemisch vorliegen und mit Wasserstoff unter Selektivhydrierungsbedingungen in Gegenwart eines festen Hydrierungskatalysators wenigstens teilweise zu einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass der feste Hydrierungskatalysator metallisches, im nullwertigen Zustand befindliches Kupfer umfasst, bevorzugt im Wesentlichen aus metallischem, im nullwertigen Zustand befindlichem Kupfer besteht.

[0016] Die Erfindung bezieht sich ferner auch auf die Verwendung metallischen Kupfers im nullwertigen Zustand als Katalysator zur Herstellung von einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten, insbesondere Fettsäureestern, aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten durch Selektivhydrierung in der Flüssigphase.

[0017] Unter Selektivhydrierung wird eine Hydrierung verstanden, bei der mehrfach ungesättigte Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten wie Fettsäurealkylester überwiegend zu den korrespondierenden, einfach ungesättigten Verbindungen umgesetzt werden. Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass auch bei dieser Selektivhydrierung im untergeordneten Maße unselektive, unerwünschte Nebenreaktionen auftreten können, wie beispielsweise die Hydrierung aller olefinischer Doppelbindungen zu der entsprechenden gesättigten Verbindung, die Reduktion der Carboxylgruppe zur Hydroxylgruppe bereits bei der Selektivhydrierung, die Totalhydrierung zu dem korrespondierenden Paraffin mit gleichen Kohlenstoffgerüst und die Hydrogenolyse unter Bildung kürzerer Paraffine.

[0018] Unter Selektivhydrierungsbedingungen werden entsprechend Hydrierungsbedingungen, insbesondere entsprechende Temperaturen und Drücke verstanden, die den Verlauf der Hydrierungsreaktion als Selektivhydrierung im oben erörterten Sinne zumindest begünstigen, idealerweise sogar einen weitgehend vollständigen Verlauf der Hydrierungsreaktion als Selektivhydrierung ermöglichen.

[0019] Das Merkmal, dass der feste Hydrierungskatalysator bevorzugt im Wesentlichen aus metallischem, im nullwertigen Zustand befindlichem Kupfer besteht, ist so zu verstehen, dass insbesondere keine Trägermaterialien oder sonstige strukturelle oder textuelle Promotoren, Begleitstoffe oder Hilfsstoffe in dem Hydrierungskatalysator vorhanden sind.

[0020] Überraschenderweise wurde gefunden, dass mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren gute Umsatzgrade der mehrfach ungesättigten zu den einfach ungesättigten Verbindungen bei gleichzeitig hoher Standzeit bzw. geringer Desaktivierungsgeschwindigkeit erreicht werden. Diese Katalysatoren werden aufgrund ihrer nur geringen inneren Oberfläche bzw. Porosität nicht durch Nebenprodukte aus Polymerisationsreaktionen (Harze, Teer, Koks) beeinträchtigt. Andererseits werden keine hohen Anforderungen an die Katalysatoraktivität gestellt, da lediglich die hochreaktiven olefinischen Doppelbindungen hydriert werden sollen.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt mit metallischem Kupfer als Katalysator mit geringer oder keiner inneren Oberfläche durchgeführt. Metallisches Kupfer kann dabei beispielsweise als Shredderfraktion, Stücke

oder Pulver eingesetzt werden. Die Temperatur der katalytischen Umsetzung bewegt sich im üblichen Bereich für kupferbasierte Hydrierkatalysatoren von 180 bis 220 °C. In diesem Temperaturbereich polymerisieren dreifach ungesättigte Fettsäureester zu harzigen Nebenprodukten und letztendlich zu Kohlenstoff, der in der Reaktionsmischung feinverteilt suspendiert verbleibt und nach der Durchführung der Selektivhydrierung durch ein mechanisches Trennverfahren entfernt werden kann. Diese Kohlenstoffbildung verläuft unkatalysiert und läuft spontan im genannten Temperaturbereich ab.

[0022] Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren geeignet, geringe Konzentrationen an mehrfach, beispielsweise dreifach ungesättigten Fettsäureestern abzureichern. Die katalytische Aktivität des metallischen Kupfers bleibt im Gegensatz zu kommerziellen Kupfer-Katalysatoren erhalten und führt zur Hydrierung von hochreaktiven mehrfach ungesättigten Fettsäurederivaten zu den entsprechenden, einfach ungesättigten Verbindungen.

[0023] Die katalytische Hydrieraktivität kann über die zeitliche Variation der Jodzahl beobachtet werden. Diese fällt auf einen Grenzwert ab, der sich mit dem Gehalt an einfach ungesättigten Fettsäureestern korrelieren lässt. Offenbar werden diese an metallischem Kupfer unter den genannten Verfahrensbedingungen nicht hydriert.

[0024] Bei der Verfahrensdurchführung im Rührautoklaven erfolgte die Abnahme der Jodzahl typischerweise mit einer zeitlichen Verzögerung. Diese Verzögerung kann durch eine temporäre Belegung der Kupferoberfläche mit Polymerisationsprodukten erklärt werden. Im weiteren Reaktionsverlauf werden diese Polymerisationsprodukte zu Kohlenstoff umgesetzt und dieser von der Kupferoberfläche durch die eingetragenen Scherkräfte beim Rühren abgetragen.

[0025] Deshalb sieht eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung vor, die Selektivhydrierung in Reaktionssystemen mit hohen Scherkräften zwischen den metallischen Kupferpartikeln durchgeführt wird, beispielsweise in Rührreaktoren. Vorteilhaft ist es, das Verfahren so durchzuführen, dass die Katalysatorpartikel aneinander prallen oder reiben, um einer Oberflächenbelegung durch Polymerisationsprodukte entgegenzuwirken, wie es beispielsweise in der DE-Offenlegungsschrift DE 10 2008 054 657 A1 beschrieben wird. Dort wird die Verwendung metallischen Kupfers zur Entschwefelung von Kohlenwasserstoffgemischen beschrieben, wobei erzeugte Kupfersulfide von der metallischen Oberfläche abgerieben werden. Hierbei kommt der Vorteil metallischen Kupfers hinsichtlich seiner Festigkeit und Duktilität gegenüber vorbekannten Katalysatoren zum Tragen, die einer Fragmentierung der Katalysatorpartikel aufgrund der hohen mechanischen Belastung bei der beschriebenen Verfahrensführung entgegenwirkt.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung

[0026] Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass der feste Hydrierungskatalysator aus metallischem Kupfer besteht, das in Form kleinteiliger, fester Partikel, beispielsweise als Stücke, Abschnitte, Körner, Pulver, Granalien oder Pellets vorliegt, wobei eine Relativbewegung zwischen den Katalysatorpartikeln und dem flüssigen Reaktionsgemisch erfolgt. Die Relativbewegung umfasst dabei ein Durchströmen des flüssigen Reaktionsgemischs durch eine feste, ruhende Katalysatorschüttung oder die Bewegung der Katalysatorpartikel innerhalb des flüssigen Reaktionsgemischs oder eine Mischform beider Bewegungsarten. Hierdurch wird ein guter Stoff- und Wärmeübergang zwischen Katalysator und Reaktionsmedium sowie ein Freispülen der Katalysatoroberfläche von anhaftenden Polymer- und Kokspartikeln erreicht. Demzufolge ist grundsätzlich eine absatzweise Verfahrensführung, z. B. in einem absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor, oder eine kontinuierliche Verfahrensführung, z. B. in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor oder einem Festbettreaktor, möglich.

[0027] In weiterer bevorzugter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Katalysatorpartikel mittels Zufuhr mechanischer Energie im flüssigen Reaktionsgemisch dispergiert. Auf diese Weise wird die Relativbewegung zwischen den Katalysatorpartikeln und dem flüssigen Reaktionsgemisch nochmals intensiviert. Hierdurch wird ein weiter verbesserter Stoff- und Wärmeübergang zwischen Katalysator und Reaktionsmedium sowie ein verstärktes Freispülen der Katalysatoroberfläche von anhaftenden Polymer- und Kokspartikeln erreicht.

[0028] Bevorzugt erfolgt das Dispergieren dabei in der Weise, dass die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen zwischen den einzelnen Katalysatorpartikeln und zwischen den Katalysatorpartikeln und der Behälterwand maximiert wird. Somit wird neben einem guten Stoff- und Wärmeübergang zwischen Katalysator und Reaktionsmedium eine verstärkte Reinigung der Katalysatoroberfläche von anhaftenden Polymer- und Kokspartikeln aufgrund des Gegeneinanderstoßens und Aneinanderreibens der Katalysatorpartikel mit sich selbst und mit der Behälterwand erzielt. Hierbei kommt der Vorteil metallischen Kupfers hinsichtlich seiner Festigkeit und Duktilität gegenüber vorbekannten Katalysatoren zum Tragen, die einer Fragmentierung der Katalysatorpartikel aufgrund der hohen mechanischen Belastung bei der beschriebenen Verfahrensführung entgegenwirkt.

[0029] In einem weiteren Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Selektivhydrierung bei Temperaturen von 150 bis 250 °C, bevorzugt von 180 bis 220 °C, und Wasserstoffdrücken von 50 bis 150 bar, g, bevorzugt von 70 bis 100 bar, g, durchgeführt. Diese Verfahrensbedingungen ermöglichen einerseits akzeptable Reaktionsgeschwindigkeiten hinsichtlich der Selektivhydrierung; andererseits verläuft die unerwünschte Polymerisation mehrfach ungesättigter Ausgangskomponenten hinreichend langsam, so dass die gebildeten Polymerisate wieder von der Katalysatoroberfläche entfernt werden können.

[0030] In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird das Reaktionsprodukt der Selektivhydrierung in einem nachfolgenden Hydrierungsschritt zu einfach ungesättigten Fettalkoholen umgesetzt. Wie eingangs erwähnt, finden einfach ungesättigte Fettalkohole zahlreiche Anwendungen in der Technik und sind daher begehrt.

[0031] In bevorzugter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Fettsäurederivate Fettsäurealkylester, insbesondere Fettsäuremethylester (FAME) verwendet. Fettsäurealkylester sind gegenüber den korrespondierenden Fettsäuren weniger korrosiv und leichter destillativ zu reinigen. Fettsäuremethylester sind leicht durch Umesterung von Fetten oder Ölen mit Methanol erhältlich. Sie sind kommerziell erhältlich und stellen ein übliches Edukt zur Herstellung der entsprechenden Fettalkohole dar.

[0032] In bevorzugter Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verwendung metallischen Kupfers im nullwertigen Zustand als Katalysator zur Herstellung von einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten, insbesondere Fettsäureestern, aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten durch Selektivhydrierung in der Flüssigphase liegt das metallische Kupfer in Form einer Dispersion kleinteiliger, fester Kupferpartikel in der Flüssigphase vor. Zur Aufrechterhaltung des dispergierten Zustands ist eine Zufuhr mechanischer Energie notwendig und es resultiert eine Relativbewegung zwischen den Katalysatorpartikeln und dem flüssigen Reaktionsgemisch. Hierdurch wird ein guter Stoff- und Wärmeübergang zwischen Katalysator und Reaktionsmedium sowie ein verstärktes Freispülen der Katalysatoroberfläche von anhaftenden Polymer- und Kokspartikeln erreicht.

[0033] In einem weiteren Aspekt der erfindungsgemäßen Verwendung weisen die festen Kupferpartikel eine spezifische Oberfläche von höchstens $1 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt höchstens $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, meist bevorzugt höchstens $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Die spezifische Oberfläche kann dabei aus Größenverteilungen der Kupferpartikel berechnet oder mittels geeigneter Messmethoden, beispielsweise dem BET-Verfahren, gemessen werden. Diese Katalysatoroberflächen ermöglichen einerseits akzeptable Reaktionsgeschwindigkeiten hinsichtlich der Selektivhydrierung; andererseits verläuft die unerwünschte Ablagerung von Polymerisaten auf die Katalysatoroberfläche nur in untergeordnetem Maße und die gebildeten Ablagerungen können wieder von der Katalysatoroberfläche entfernt werden.

Ausführungs- und Zahlenbeispiele

[0034] Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels. Dabei bilden alle beschriebenen Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination die Erfindung, unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

Beispiel 1: Vergleich

[0035] Es wurde ein Versuch zur einstufigen Hydrierung von Fettsäuremethylester als Hydrierrohstoff zu dem entsprechenden Fettalkohol mit einem Gehalt von 0,21 Gew.-% an dreifach ungesättigtem Fettsäuremethylester bei 200°C an einem kommerziellen Kupfer/Trägerkatalysator durchgeführt. Nach einer Katalysatorbelastung von 100 kg Fettsäuremethylester pro kg Katalysator (Trockenmasse) kam es hierbei zur vollständigen Desaktivierung des Katalysators. Eine anschließende elementaranalytische Untersuchung des deaktivierten Katalysators zeigte eine Anreicherung von Kohlenstoff in der Katalysatormasse. Der ermittelte Kohlenstoffgehalt von 16 Gew.-% in der Katalysator-Trockenmasse korrespondierte stöchiometrisch mit dem Gehalt von 0,21 Gew.-% an dreifach ungesättigten Fettsäureestern im Hydrierrohstoff, d. h. aus 210 g dreifach ungesättigtem Fettsäureester hatten sich 160 g Kohlenstoff gebildet.

[0036] Dieses Vergleichsbeispiel zeigt, dass bereits bei geringen Konzentrationen von dreifach ungesättigten Fettsäuren im Hydrierrohstoff eine rasche Katalysatordesaktivierung resultiert, die durch die erfindungsgemäße Selektivhydrierung verhindert werden kann.

Beispiel 2: Erfindung

[0037] Es wurden Hydrierversuche in einem absatzweise betriebenen Rührautoklaven mit Begasungsrührer und Katalysatorkorb durchgeführt, wobei mit einem Katalysator/Edukt-Verhältnis von 0,158 ml Katalysator pro ml Edukt bzw. 0,84 g Katalysator pro g Edukt gearbeitet wurde. Hierbei beziehen sich die Katalysatormasse und das Katalysatorvolumen auf metallisches Kupfer, das im Katalysatorkorb platziert war. Das Eduktvolumen bezieht sich auf die Dichte des Rohstoffes bei 15°C von $0,862 \text{ kg/Liter}$.

[0038] Als festes, metallisches Kupfer wurde eine handelsübliche Recycling-Shredderfraktion von Elektrokupfer eingesetzt, welche zuvor auf eine Siebfraktion von $\geq 1,0 \text{ mm}$ bis $\leq 3 \text{ mm}$ klassiert wurde. Vor der erstmaligen Verwendung der Kupfer-Shredderfraktion wurde diese mit Ethanol entfettet, mit Wasser gewaschen, 30 Sekunden mit ca. 20 Gew.-% Salpetersäure angeätzt, erneut mit Wasser gewaschen und mit Ethanol vom anhaftenden Restwasser befreit, um diese in einen sauberen und aktiven Zustand zu versetzen.

[0039] Als Hydrierrohstoff wurde ein ungesättigter Fettsäuremethylester folgender Zusammensetzung eingesetzt: Gesättigte Fettsäuremethylester 9,9 Gew.-%, einfach ungesättigten Fettsäuremethylester 79 Gew.-%, zweifach ungesättigter Fettsäuremethylester 11,1 Gew.-%.

tigten Fettsäuremethylester 10,5 Gew.-% und dreifach ungesättigten Fettsäuremethylester 0,21 Gew.-%. Zudem wurde eine Säurezahl von 0,4 mg KOH/g und ein Feuchtegehalt von ca. 100 ppm ermittelt.

[0040] Während des vierstündigen Hydrierprozesses bei 200 °C und einem Wasserstoffdruck von 75 bar,g wurde dem Reaktionsgemisch stündlich eine Probe entnommen und analysiert.

[0041] Die nachfolgende Tabelle zeigt die katalytische Aktivität des eingesetzten Kupfer-Katalysators im Vergleich zu einem Blindversuch ohne Katalysator. Es ist eine verzögerte zeitliche Abnahme der Jodzahl während der ersten Stunde bei der Hydrierung an metallischem Kupfer erkennbar.

Tabelle: Katalytische Aktivität des eingesetzten Kupfer-Katalysators im Vergleich zu einem Blindversuch ohne Katalysator bei der Selektivhydrierung von ungesättigtem Fettsäuremethylester

	Versuch mit Cu-Katalysator Iodzahl (g Iod / 100 g)	Versuch ohne Cu-Katalysator Iodzahl (g Iod / 100 g)
Ausgangssprobe	76,5	76,5
Probe nach 1 h	75,0	76,8
Probe nach 2 h	67,4	76,5
Probe nach 3 h	63,5	76,7
Probe nach 4 h	64,7	77,0

[0042] Die Ergebnisse des Versuches mit Kupfer-Katalysator konnten durch Wiederholung bestätigt werden, wobei wiederum ein Endwert der Jodzahl von 64 erreicht wurde. Dieser Effekt stützt die Annahme, dass einfach ungesättigte Fettsäureester bei den gewählten Verfahrensbedingungen durch metallisches Kupfer nicht hydriert werden.

[0043] Bei allen Versuchen (sowohl mit und ohne Kupfer-Katalysator) dunkelten die Versuchsansätze deutlich in ihrer Farbe zu leicht gelblich-braun schon beim Erreichen der Reaktionstemperatur, verursacht durch Polymerisation bzw. durch fein verteilten Kohlenstoff. Nach Beendigung der Versuche wurde in den erhaltenen Produkten nach einigen Stunden eine deutliche Bildung eines schwarz-braunen Niederschlags beobachtet. Der Überstand hellte dabei auf, behielt aber noch eine leichte gelblich-braune Verfärbung. Durch eine Behandlung von Produktproben mit Aktivkohle konnte in Abhängigkeit der Aktivkohlesorte, Behandlungsdauer (5 bis 30 min) und Menge (0,2 bis 1,0 Gew.-% in Relation zum Produkt) und einer anschließender Filtration mittels Faltenfilter, eine teilweise völlige Entfärbung der Produkte erreicht werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0044] Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, mit dem einfach ungesättigten Fettsäuren oder Fettsäurederivate aus den korrespondierenden, mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten gewonnen werden können. Der verwendete, metallische Kupferkatalysator ist kostengünstig erhältlich, da prinzipiell auch Abfallkupfer, beispielsweise Kupfer-Shredderfraktionen aus der Aufarbeitung von Elektroschrott eingesetzt werden können. Er ist zudem langzeitstabil, wodurch sich die Katalysatorkosten pro Tonne produzierten Fettalkohols verringern. Die erfindungsgemäß gewonnenen Fettsäuren bzw. Fettsäurederivate können nachfolgend beispielsweise einer weiteren Hydrierung zur Herstellung begehrter, einfach ungesättigter Fettalkohole unterzogen werden. Durch die vorgeschaltete Selektivhydrierung, bei der zur Polymerisation neigende, mehrfach ungesättigte Fettsäuren bzw. Fettsäurederivate entfernt wurden, wird zudem ein langzeitstabiler, störungsfreier Betrieb des nachfolgenden Hydrierungsschritts ermöglicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten, insbesondere Fettsäureestern, aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten durch Selektivhydrierung, wobei die mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivate als flüssiges Reaktionsgemisch vorliegen und mit Wasserstoff unter Selektivhydrierungsbedingungen in Gegenwart eines festen Hydrierungskatalysators wenigstens teilweise zu einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten umgesetzt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** der feste Hydrierungskatalysator metallisches, im nullwertigen Zustand befindliches Kupfer umfasst, bevorzugt im Wesentlichen aus metallischem, im nullwertigen Zustand befindlichem Kupfer besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der feste Hydrierungskatalysator aus metallischem

EP 3 252 131 A1

Kupfer besteht, das in Form kleinteiliger, fester Partikel, beispielsweise als Stücke, Abschnitte, Körner, Pulver, Granalien oder Pellets vorliegt, wobei eine Relativbewegung zwischen den Katalysatorpartikeln und dem flüssigem Reaktionsgemisch erfolgt.

- 5 **3.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Katalysatorpartikel mittels Zufuhr mechanischer Energie im flüssigen Reaktionsgemisch dispergiert werden.
- 10 **4.** Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Dispergieren in der Weise erfolgt, dass die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen zwischen den einzelnen Katalysatorpartikeln und zwischen den Katalysatorpartikeln und der Behälterwand maximiert wird.
- 15 **5.** Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Selektivhydrierung bei Temperaturen von 150 bis 250 °C, bevorzugt von 180 bis 220 °C und Wasserstoffdrücken von 50 bis 150 bar,g, bevorzugt von 70 bis 100 bar,g durchgeführt wird.
- 20 **6.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reaktionsprodukt der Selektivhydrierung in einem nachfolgenden Hydrierungsschritt zu einfach ungesättigten Fettalkoholen umgesetzt wird.
- 25 **7.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Fettsäurederivate Fettsäurealkylester, insbesondere Fettsäuremethylester (FAME) verwendet werden.
- 30 **8.** Verwendung metallischen Kupfers im nullwertigen Zustand als Katalysator zur Herstellung von einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten, insbesondere Fettsäureestern, aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten durch Selektivhydrierung in der Flüssigphase.
- 35 **9.** Verwendung nach Anspruch 8, wobei das metallische Kupfer in Form einer Dispersion kleinteiliger, fester Kupferpartikel in der Flüssigphase vorliegt.
- 40 **10.** Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, wobei die festen Kupferpartikel eine spezifische BET-Oberfläche von höchstens 1 m²/g, bevorzugt höchstens 0,1 m²/g, meist bevorzugt höchstens 0,01 m²/g aufweisen.
- 45
- 50
- 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 40 0019

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	GB 670 906 A (RYOICHI MIYAKE; NIPPON SUISAN KAISHA LTD) 30. April 1952 (1952-04-30) * Seite 1, Zeile 62 - Zeile 80; Anspruch * * Seite 3, Zeile 28 - Zeile 87 *	1-10	INV. C11C3/12
X	US 3 743 662 A (EURLINGS J ET AL) 3. Juli 1973 (1973-07-03) * Anspruch 1; Beispiele III, IV, VI-VIII *	1-10	
X	JP H08 99036 A (KAO CORP) 16. April 1996 (1996-04-16) * Ansprüche; Beispiele *	1-10	
A	US 3 267 157 A (BUNJI MIYA) 16. August 1966 (1966-08-16) * Spalte 2, Zeile 42 - Zeile 53; Ansprüche; Beispiele 2,3 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 18. November 2016	Prüfer Saettel, Damien
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 16 40 0019

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-11-2016

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	GB 670906	A	30-04-1952	KEINE	
15	US 3743662	A	03-07-1973	AT 300997 B	10-08-1972
				BE 750936 A1	26-11-1970
				CH 549636 A	31-05-1974
				DE 2025512 A1	22-04-1971
				ES 380060 A1	16-04-1973
20				FR 2065806 A5	06-08-1971
				JP S4920923 B1	28-05-1974
				NL 6915061 A	06-04-1971
				NO 133762 B	15-03-1976
				SE 386200 B	02-08-1976
				US 3743662 A	03-07-1973
25	JP H0899036	A	16-04-1996	KEINE	
	US 3267157	A	16-08-1966	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4012873 A1 [0009]
- GB 828661 A [0010]
- DE 102008054657 A1 [0025]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Fatty Alcohols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [0002]