

Untersuchungen über die Hydrogenisierung der Fette.

II. Mitteilung: Einflüsse von einigen sauren und alkalischen Substanzen auf Nickelkatalysatoren.

Von

G. Kita, T. Mazume und K. Kino.

(Eingegangen am 3. Juni 1924)

Nach Normann¹ übt bei der Härtung der Fette eine kleine Menge Salzsäure auf Nickeloxyd keinen Einfluss aus, während sie auf reduziertes Nickel fördernd wirkt. Natürlich wirkt eine grosse Menge derselben giftig. Dagegen zerstört Schwefelsäure die Aktivität des Nickeloxides, obwohl eine geringere Menge derselben eine derartige Wirkung nicht ausübt.

Die die Hydrogenisierung fördernde Wirkung der organischen flüchtigen Säuren z.B., der Ameisensäure, wurde von Higgins² beobachtet, und Ueno³ hat gefunden, dass sich Fettsäuren von Essigsäure bis Stearinsäure in analoger Weise verhalten. Auch wir⁴ haben die fördernde Wirkung der Palmitinsäure sowie Stearinsäure bestätigt und bemerkt, dass es diesbezüglich eine optimale Quantität derselben gibt.

Eine die Hydrogenisierung störende Wirkung des Alkalis wurde von M. Tsujimoto⁵ und S. Ueno⁶ mitgeteilt. In den Beispielen, die sich in der früheren Mitteilung gab, übte Soda eine störende Wirkung aus, und es

¹ Chem. Ztg., 775-759. (1916).

² E. P. 18 282 (1912).

³ J. Soc. Chem. Ind., Japan, **21**, 899 (1918).

⁴ Memoirs. Coll. Engineering, Vol. III, 82, (1923).

⁵ J. Soc. Chem. Ind., Japan, **17**, 1303 (1914).

⁶ l. c.

wurde ein bestimmter Punkt beobachtet, bei welchem sich die Absorption verlangsamt. Aber die fördernde Wirkung einer geringen Menge Alkali ist schon öfter mitgeteilt worden, und diese Eigenschaft wird wahrscheinlich in der Industrie schon benutzt¹. Wir haben daher als Ergänzung mit demselben Apparat den Versuch wiederholt.

Weiter haben wir mit einem besonderen Apparat den Einfluss der flüchtigen sauren und alkalischen Substanz untersucht, indem wir den mit derartigen Stoffen beladenen Wasserstoff durch das zu hydrierende Öl strömen liessen.

Nach den Resultaten übt jede saure oder alkalische Substanz einen fördernden Einfluss aus, wenn die geeignete Menge verwendet wird. Man konnte aber keinen regelmässigen Zusammenhang zwischen der fördernden Wirkung und der Konzentration der betreffenden Substanzen unter bestimmten Bedingungen ausfindig machen.

Diese Tatsache und auch das Vorhandensein der optimalen Quantität lassen vermuten, dass die zugesetzte Substanz an und für sich oder nach der Umsetzung positiv und negativ fördernde Einwirkungen zu gleicher Zeit ausübt, und dass der Unterschied beider Wirkungen als das Resultat zum Vorschein kommt, obwohl uns die Wirkungsweise ganz fremd ist und es unmöglich scheint diese komplizierte Erscheinung zu erklären.

I. Ergänzung der ersten Mitteilung.

Kohlensaures Natrium.

Um den Einfluss einer viel kleineren Menge als früher zu ermitteln, haben wir einen Versuch mit viel stärkerem Katalysator auf dem Träger angestellt.

Nickeloxyd-Kaolin² wurde mit 0.1 ccm Sodalösung von verschiedener Konzentration benetzt und nach dem Trocken reduziert. Alle Manipulationen wurde ausgeführt wie früher.

¹ E. Schering : D. R. P. 219043, 219044 (1908).

² Vergl. diese Zeitschrift III, 92.

Sojabohnenöl mit Jodzahl 1305 ccm
 Nickel-Kaolinkatalysator0.05 g. (als Nickel)
 Hydrogenisierungstemperatur170°C.

		Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm									
	Dauer in Min. Konz. der Lösung.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70
A	0	18	34	50	64	76	88	110	128	148	174
B	0.001N	8	16	24	32	42	52	72	98	124	172
C	0.01N	10	22	34	54	72	90	130	166	200	252
D	0.1N	10	22	35	53	70	85	118	144	187	216
E	1.0N	10	19	28	36	44	51	64	73	84	97
F	3.0N	9	14	18	23	27	28	33	39	44	51
G	4.0N	9	14	18	20	24	27	31	35	40	47

Hier beobachten wir je nach den Fällen, eine fördernde sowie eine störende Wirkung. Bei B mit der geringsten Menge findet man eine schwach störende Wirkung und mit den dann folgenden Mengen am Anfang eine störende, später eine fördernde Wirkung, wie man bei C deutlich sehen kann, während bei grosser Menge sich immer störende Wirkung zeigt.

Bei den Beispielen E, F und G, wo mit verhältnismässig grosser Menge Soda immer eine störende Wirkung verursacht wird, beobachtet man, dass die Absorption einmal zurückbleibt und dann wieder wie früher fortschreitet, und zwar erscheint dieser Zeitpunkt rascher, je mehr Alkali zugesetzt ist. Diese Tatsache rührt vielleicht daher, dass bei der Einwirkung der Soda auf das Öl oder den Katalysator irgend eine giftige Substanz oder ungünstige Zustände und dgl. entstehen. Diese können dann wieder verschwinden, aber erst nachdem eine gewisse Zeitdauer verflossen ist.

Borsaures Natrium.

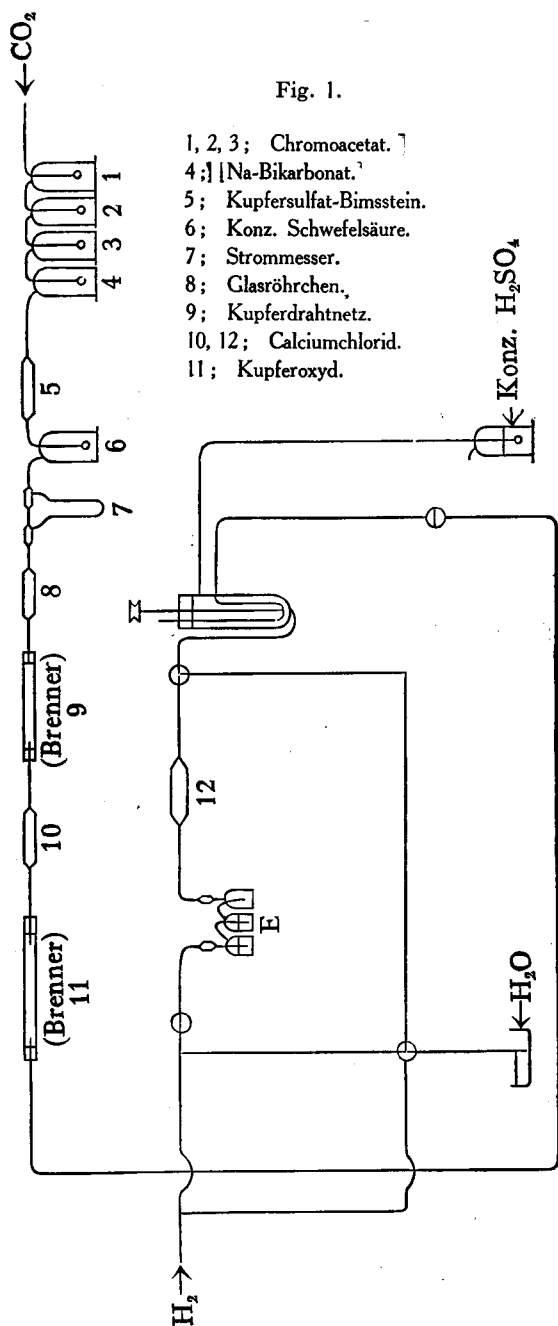
Es wurden je 2 ccm Boraxlösung von verschiedener Konzentration verwendet. Die übrige Versuchsausführung war wie früher.

		Absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm									
		5	10	15	20	25	30	40	50	60	75
	Dauer in Min. Konz. der Lösung.										
	0	18	34	50	64	76	88	110	128	148	174
A	0.0001N	10	21	31	42	54	65	93	120	150	185
B	0.001N	11	22	33	45	57	69	98	128	158	198
C	0.01N	12	24	37	50	62	74	106	142	184	215
D	0.125N	13	28	39	46	52	57	68	79	89	98
E	0.25N	12	22	31	39	46	52	64	74	82	91
F	0.5N	9	16	22	28	33	38	46	54	60	68

Hier findet man auch beide sich einander gegenüber stehenden Einflüsse. Bei Beispiel B mit der geringsten Menge Borax ist die Absorption im Anfangsstadium schwächer als die Kontrolle, während sie sich mit der Zeit vergrößert, so dass sie am Ende des Versuches stärker wird. Bei C findet man die höchste Absorption. Bei D und E mit grossen Mengen Borax ist die Absorption am Anfang stärker als bei A, B und C, aber sie wird mit der Zeit schwächer, und zwar wird in Vergleich mit der Kontrolle eine geringe störende Wirkung beobachtet.

II. Einfluss von flüchtigen sauren und alkalischen Substanzen.

Der Hydrogenisierungsapparat besteht aus einem Glaszylinder von ca. 250 ccm und ist konstruiert, wie in Fig. 2. angegeben. Er wird in das

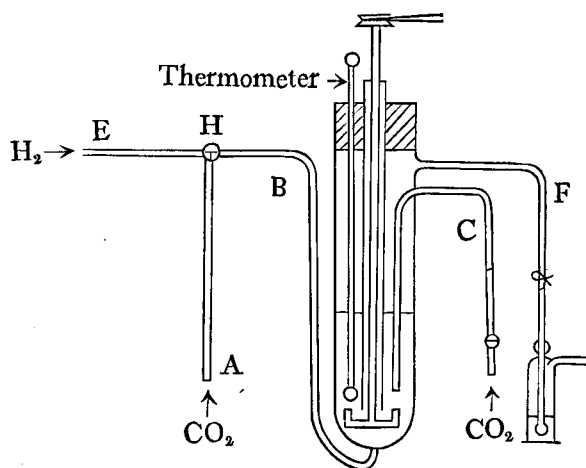


Ölbad bei einer bestimmten Temperatur eingesetzt, und das zu hydrierende Öl mit dem Katalysator eingefüllt, wobei gereinigte Kohlensäure durch AHB geleitet wird, um Oxydation des Öles zu vermeiden. Nach 1·5 Stunden, wenn das Öl eine bestimmte Temperatur erreicht hat, wird der Hahn umgestallt, um den gereinigten Wasserstoff durch EH durchzuleiten. Es wurde komprimierte Kohlensäure angewendet, die nach L. Moser¹ gereinigt war. Die Geschwindigkeit des Durchleitens betrug 50 ccm per Minute. Wasserstoff wird durch den Kaliapparat (E) mit 10 ccm Lösung der flüchtigen Substanzen von verschiedener Konzentration eingeleitet, um ihn damit zu beladen. Die Proben werden während des Betriebes herausgenommen, indem man F schliesst, und das Gummirohr von C öffnet, um durch den Druck das Öl ausfliessen zu lassen.

¹ L. Moser. Die Reindarstellung von Gasen, S. 116.

Wenn ca. 3g Probe herausgenommen sind, wird F geöffnet, das Öl in C

Fig. 2.



durch Kohlensäure in den Cylinder zurückgedrängt und der Betrieb schreitet fort.

Nickel-Kaolinkatalysator wurde wie früher bereitet und 0.4g als Nickel für 43 ccm Heringsöl genommen. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffstroms 150 ccm per Minute. Jodzahl des gereinigten Heringsöles : I, II bzw. III 102, 100.1 bzw. 99.

(A) Saure Substanzen.

(a) Ameisensäure.

- i) Heringsöl.....1
 Nickel-Kaolinkatalysator1
 Hydrogenisierungstemperatur .. 140°C.

Nr.	Konz. der Lösun. in Proz. %	Dauer in Min.	Jodzahl des Öles.			
			30	90	210	390
1	0		99.2	96.97	94.02	93.33
5	1.0		99.73	98.16	96.53	93.66
6	5.0		100.9	97.4	92.6	86.8
7	15.0		99.7	95.6	91.4	87.1

- ii) HeringsölIII
 Nickel-Kaolinkatalysator.....I
 Hydrogenisierungstemperatur.....170°C.

Nr.	Dauer in Min. Konz. der Lösung in Proz.	Jodzahl des Öles.			
		20	60	120	210
18	0	79.0	69.3	54.7	40.9
23	1.0	95.5	85.8	55.3	25.8
22	5.0	96.5	84.3	66.3	39.1
24	15.0	80.2	63.0	44.9	22.2

In den Versuchsreihen (i) bei (5) findet man keine besonders fördernde Wirkung, dagegen aber deutlich eine solche bei (6) und (7). In (ii) bei (23) und (24) bemerkt man fördernde Wirkung nach Verlauf von 210 Minuten, während dies bei (22) nicht der Fall ist.

(b) Essigsäure.

Bedingungen wie bei (a) (i).

Nr.	Dauer in Min. Konz. der Lösung in Proz.	Jodzahl des Öles.			
		30	90	210	390
1	0	99.2	96.97	94.02	93.33
8	1.0	99.8	97.5	89.6	85.50
9	5.0	99.2	97.2	90.00	86.00
11	15.0	99.45	95.3	90.04	88.60

Alle diese Beispiele zeigen fördernde Wirkung, obgleich dieselbe nur gering ist. In dem Versuchsbereich ist sie geringer, je konzentrierter die Lösung ist.

(c) Propionsäure (P) und Buttersäure. (B).

Heringsöl.....II.

Nickel-Kaolinkatalysator.....I.

Andere Bedingungen wie bei (b).

Nr.	Dauer in Min. Konz. der Lösung in Proz.	Jodzahl des Öles.			
		30	90	210	390
	0	88.8	68.0	51.9	34.4
(P) 13	5.0	89.2	67.2	48.7	26.1
(P) 12	10.0	87.0	69.1	50.2	30.4
(B) 17	5.0	79.0	64.0	51.1	27.3
(B) 16	10.0	90.6	75.6	58.1	37.6

(d) Salzsäure.

i) Hydrogenisierungstemperatur.....140°C.

Nr.	Art des Öles	Art des Kataly- sators.	Dauer in Min. Konz. der Lösung in Proz.	Jodzahl des Öles.			
				30	90	210	390.
1	I	I	0	99.2	96.97	94.02	93.33.
4	I	I	2.0	101.5	99.30	95.26	91.75
3	I	I	8.0	98.04	99.48	98.33	95.16
2	I	I	18.0	100.4	99.05	98.05	95.56
40	III	III	0	66.7	52.1	33.9	18.7
43	III	III	2.0	82.5	64.6	44.9	26.3
42	III	III	8.0	82.3	62.0	40.6	21.3
41	III	III	18.0	73.0	70.0	50.9	29.95

ii). Hydrogenisierungstemperatur.....170°C.

Nr.	Art des Öles.	Art des Katalysators	Jodzahl des Öles.				
			Dauer in Min. Konz. der Lösung in Proz.	20	60	120	210
18	II	I	0	79.0	69.3	54.7	40.9
21	II	I	2.0	87.9	80.8	70.3	53.6
20	II	I	8.0	86.6	74.8	59.1	39.0
19	II	I	18.0	84.6	70.4	53.2	33.3
34	III	III	0	70.5	51.1	30.3	12.1
39	III	III	2.0	72.9	65.2	51.0	25.0
38	III	III	8.0	65.1	44.7	27.2	10.3
37	III	III	18.0	70.4	53.6	33.4	11.9

Hier findet man keine besonders fördernde Wirkung.

(B) Alkalische Substanzen.

Heringsöl.....II.

Hydrogenisierungstemperatur.....170°C.

Andere Versuchsbedingungen wie bei (A).

a) Ammoniak.

Nr.	Dauer in Min. Konz. der Lösung in Proz.	Jodzahl des Öles.			
		20	60	120	210
18	0	79.0	69.3	54.7	40.9
27	0.01	87.6	77.4	54.5	29.1
26	0.10	87.9	70.4	58.8	37.6
25	0.20	78.8	63.9	47.9	23.9

Alle diese Beispiele zeigen eine fördernde Wirkung, aber bei (26) ist sie am schwächsten.

b) Hydroxylamin.

Nr.	Dauer in Min. Konz. der Lösung in Proz.	Jodzahl des Öles.			
		20	60	120	210
18	0	79.0	69.3	54.7	40.9
29	0.01	76.3	72.2	65.95	57.8
28	0.10	78.2	63.5	41.2	18.3
30	0.20	75.5	70.9	64.0	54.3

Nur bei (28) findet man eine fördernde Wirkung.

c) Anilin.

Nr.	Dauer in Min. Konz. der Lösung in Proz.	Jodzahl des Öles.			
		20	60	120	210
18	0	79.0	69.0	54.7	40.9
33	0.001	64.4	50.4	32.1	23.6
32	0.01	65.7	53.5	36.8	16.2
31	0.20	70.8	57.4	33.6	15.2

Alle zeigen eine fördernde Wirkung, aber in dem Versuchsbereich ist sie stärker, je konzentrierte die Lösung ist.