

# Untersuchungen über die Hydrogenisierug der Fette. IV. Mitteilung: Beobachtungen über die Dehydrierungswirkung von Kupfer enthaltenden Nickelkatalysatoren.

Von

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

(Eingegangen am 3. Juni. 1924)

---

Nach Levey<sup>1</sup> wirken Nickel, Kobalt, Eisen, Platin, Palladium, deren Oxyde oder Salze als Katalysatoren bei 220°–250°C dehydrierend. So wird z. B. die Jodzahl von Baumwollsaatöl um ca 8% erhöht nach einer 10 bis 12 stündigen Behandlung mit dem Nickel-Kieselguhrkatalysator in Wasserstoffatmosphäre. Levey hat auch aus Perrilaöl ein besser trocknendes Öl erhalten, indem er Perrilaöl mit einer Jodzahl von 190 teilweise bis zur Jodzahl 90 hydrierte und danach wieder bis zu einer Jodzahl von 140 dehydrierte. Als Grund dieses Verhaltens nimmt er eine Verschiebung der Stellung der Doppelbindungen durch die Hydrierung und Dehydrierung an.

Normann<sup>2</sup> hat beobachtet, dass bei der Hydrierung von Baumwollsaatöl bei 250°C dessen Jodzahl stieg. Er sucht auch den Grund der Schwierigkeit der Härtung eines Öles bis zur Jodzahl null und die Bildung von verschiedenen Ölsäuren bei der Hydrierung durch die Dehydrierungswirkung zu erklären.

Brochet<sup>3</sup> hat beobachtet, dass bei der Hydrierung des Rizinusöles unter Druck der Manometer schwankte und nach einer bestimmten Zeitdauer

---

<sup>1</sup> U. S. P. 1 374 589 (1921).

<sup>2</sup> Chem. Umschau. 3, (1923).

<sup>3</sup> Bull. soc. chim. 4 Série. p. 626. (1923).

die Jodzahl des Öles unverändert blieb, so dass eine ganz entgegengesetzte Hydrierungs- und Dehydrierungswirkung nacheinander erfolgt haben musste. Er konstatierte auch die Entwicklung von Wasserstoff bei der Behandlung von hydriertem Rizinusöl bei 150–330°C.

Diese Tatsachen zeigen, dass Nickelkatalysatoren auf Öle ausser der hydrierenden eine dehydrierende Wirkung ausübt. Wahrscheinlich treten Beide gleichzeitig auf, obwohl eine entsprechend den Bedingungen die ganze Reaktion beherrscht, und zwar tritt im allgemeinen bei niedriger Temperatur Hydrierungs- und bei höherer Temperatur Dehydrierungsreaktion ein.

Dass die Wirkung eines Nickelkatalysators von Kupfer beschleunigt und dabei seine Reduktionstemperatur erniedrigt wird, wurde von Dewar und Liebmann<sup>1</sup> bestätigt, und vor Kurzem haben Armstrong und Hilditch<sup>2</sup> die Beobachtung gemacht, dass die Beschleunigungswirkung des Kupfers von der Bedingung der Bildung der beiden Carbonaten abhängt.

Wir prüften nun die Frage, ob Kupfer die Temperatur der Dehydrierungswirkung eines Nickelkatalysators nicht erniedrigen würde, und wir haben den vorliegenden Versuche mit den nach bei dem letzt genannten Forschern bereiteten Katalysator durchgeführt.

### Herstellung des Katalysators.

Die Lösung von Nickel- und Kupfernitrat wurde mit gereinigtem Kaolin gut gemischt und mit Sodalösung unvollkommen niedergeschlagen, so dass das Filtrat noch gefärbt war. Nach dem Waschen und Trocknen wurde der Niederschlag bei einer bestimmten Temperatur reduziert und im Wasserstoffstrom bis Zimmertemperatur abgekühlt. Der reduzierte Katalysator wurde mit geschmolzener Stearinsäure (Jodzahl : 2.2) bedeckt und gemahlen.

Die Hydrierung wurde nach der Strommethode wie bei der zweiten Mitteilung ausgeführt.

30 g Stearinsäure oder 30 ccm Öl wurden mit 1.5 g Kaolin-

<sup>1</sup> Proc. Roy. Soc. A. **102**, 27. (1922).

<sup>2</sup> Ibid.

Nickel- oder Kaolin-Nickel-Kupfer-Katalysator mit 1.5 g Stearinsäure behandelt.

Nr. des Katalysators.	Nickel- und Kupfergehalt im Katalysator in Prozenten.	
	Nickel	Kupfer
1	16.9	3.1
2	14.0	6.0
3	10.5	9.5

Versuch mit Stearinsäure.

Der Katalysator wurde bei 300–310°C reduziert und seine Wirkung auf die Stearinsäure bei 285°C versucht.

Tabelle I.

Nr. des Versuchs	Nr. des Katalysators	Jodzahl nach der Einwirkung			
		Dauer in Stunden			
		1.0	2.5	4.5	7.5
46	0	1.3	1.6	1.8	2.1
44	Ni	1.6	4.4	8.9	14.8
45	1	1.2	4.5	7.5	11.2
47	2	1.6	4.8	16.3	27.0
48	3	3.9	9.0	15.2	26.8

Bei der Kontrolle ohne den Katalysator blieb die Jodzahl praktisch unverändert, während sie sich bei allen Versuchen mit dem Katalysator erhöhte.

Eigenschaften der 7.5 Stunden lang behandelten Produkte.

Tabelle II.

Nr. des Versuchs	Verseifungszahl	Unverseifbare Substanz		Fettsäure	
		Prozent	Jodzahl	Prozent	Jodzahl
44	126.4	38.8	32.8	57.8	0.9
45	139.7	30.6	27.0	65.3	1.0
47	126.0	37.6	63.1	57.3	1.0
48	130.0	31.4	70.5	65.7	1.0

(N. B. Die Verseifungszahl des ursprünglichen Stearinsäure : 197.3)

Aus der Tabelle ersieht man, dass die Verseifungszahlen erheblich gesunken und die unverseifbaren Substanzen vermehrt sind. Die Erhöhung der Jodzahl ist von den letzteren verursacht, weil die Jodzahl der Fettsäuren immer unverändert blieb.

Die unverseifbaren Substanzen bestehen wahrscheinlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die durch die Dehydrierung nach der Abspaltung der Carboxylgruppe gebildet sind und aus Ketonen und ihre Zersetzungsprodukten. Ihre Jodzahl sind höher, je mehr der Katalysator Kupfer enthält.

Ein ähnlicher Versuch wurde bei 200°C ausgeführt.

Tabelle III.

Nr. des Versuchs	Nr. des Katalysators	Jodzahl nach der Einwirkung			
		Dauer in Minuten			
		20	60	120	210
57	Ni	0	0	—	0
56	1	0	0	0	0
55	2	1.0	0.95	0.9	0.6
55	3	1.8	2.0	1.9	—

Die Katalysatoren, welche aus Nickel allein oder aus Nickel mit wenig Kupfer bestehen, zeigen deutliche Hydrierungswirkung, während ein Katalysator mit viel Kupfer weder besondere Hydrierungs- noch Dehydrierungswirkung zeigt.

Diese Beispielen mit Stearinsäure zeigen also keine Dehydrierungswirkung.

### Versuch mit Fischöl.

Die Wirkung desselben Katalysatoren auf Heringsöl wurde mit folgenden Resultaten untersucht.

Tabelle IV a.

Nr. des Versuchs	Nr. des Katalysators	Versuchstemperatur	Jodzahl nach der Einwirkung			
			Dauer in Minuten			
			20	60	120	210
63	2	200°C	73.4	81.0	81.5	79.7
62	3	200°C	78.4	72.0	68.8	66.7
49	Ni	170°C	75.8	69.9	63.7	55.4
50	1	170°C	75.7	69.5	67.1	64.7
51	2	170°C	79.3	78.3	77.3	78.9
52	3	170°C	82.1	84.4	86.0	92.1

Tabelle IV b.

Nr. des Versuchs	Nr. des Katalysators	Versuchstemperatur	Jodzahl nach der Einwirkung			
			Dauer in Minuten			
			30	120	300	600
61	Ni	100°C	85.9	82.2	72.9	66.6
60	1	100°C	89.7	88.2	86.0	90.5
59	2	100°C	89.9	88.1	89.9	89.8
58	3	100°C	89.0	89.8	89.4	87.0

N. B. Die Jodzahl des ursprünglichen Öles: 99.1.

Im Versuch 63 lässt sich bei 200°C innerhalb eines gewissen Zeitdauer eine ganz schwache Dehydrierungswirkung beobachten und bei 170°C mit einem viel Kupfer enthaltenden Katalysator eine deutliche Dehydrierungswirkung, während mit Nickel allein oder mit wenig Kupfer enthaltenden Katalysatoren, sich nur Hydrierungswirkung zeigt. Bei 100°C findet man dagegen mit dem wenig Kupfer enthaltenden Katalysator eine Dehydrierungswirkung.

Es wurden auch die Verseifungszahlen von den 3.5 Stunden lang behandelten Proben ermittelt um festzustellen, ob die Dehydrierungswirkung von Zersetzung der Fettsäuren begleitet ist oder nicht.

Tabelle V.

Nr. des Versuchs	Versuchstemperatur	Jodzahl	Verseifungszahl
49	170°C.	55.4	189.7
50	170°C.	64.7	189.0
51	170°C.	78.9	192.0
52	170°C.	92.1	192.8

N. B. Die Verseifungszahl des ursprünglichen Heringsöl: 186.7.

Diese Beispiele zeigen, dass die Verseifungszahlen nicht verändert sind und eine wirkliche Dehydrierung der Fettsäuren stattfindet.

#### Einfluss der Reduktionstemperatur des Katalysators auf die Dehydrierungswirkung.

I. Reduktionstemperatur: 340°C– 350°C

Die Wirkung der Katalysatoren wurde bei 200°C, 170°C, bzw. 100°C untersucht.

Tabelle VI a.

Nr. des Versuchs	Nr. des Katalysators	Versuchstemperatur	Jodzahl nach der Einwirkung			
			Dauer in Minuten			
			20	60	120	210
76	2	200°C	83.6	88.2	89.8	90.6
77	3	200°C	87.3	85.8	84.7	84.6
73	2	170°C	86.4	75.8	77.7	86.6
72	3	170°C	84.6	86.2	86.3	91.3

Tabelle VI b.

Nr. des Versuchs	Nr. des Katalysators	Versuchstemperatur	Jodzahl nach der Einwirkung			
			Dauer in Minuten			
			30	120	300	600
74	2	100°C	92.1	90.4	90.0	93.5
73	3	100°C	89.6	89.2	89.1	93.4

II. Reduktionstemperatur: 220–230°C.

Tabelle VII.

Nr. des Versuchs	Nr. des Katalysators	Versuchstemperatur	Jodzahl nach der Einwirkung			
			Dauer in Minuten			
			20	60	120	210
78	1	200°C	87.8	82.8	78.8	78.1
79	2	200°C	86.7	80.2	77.5	74.7
80	3	200°C	81.8	78.4	76.4	74.9
69	1	170°C	80.5	77.2	74.6	72.4
70	2	170°C	84.7	81.5	78.5	72.8
71	3	170°C	86.7	85.4	82.5	81.5

Bei Anwendung von Katalysator I bemerkt man bei jeder Temperatur eine Dehydrierungswirkung, während sich bei Anwendung von Katalysator II keine solche zeigt.

**Zusammenfassung.**

I. Nickelkatalysator, welcher Kupfer enthält, übt keine Dehydrierungswirkung auf die Stearinsäure aus.

II. Bei Heringsöl erfolgt mit demselben eine Dehydrierungswirkung auf die Fettsäuren.

III. Die Dehydrierungswirkung wird von der Reduktionstemperatur des Katalysators, dem Mengenverhältnis des Kupfers und auch der Art der Behandlung des Öles mit dem Katalysator beeinflusst. Der bei 300–350°C reduzierte Katalysator hat selbst bei 100°C eine Dehydrierungswirkung.