

251. H. Kaffer: Die Anwendung der Dehydrogenisations-Katalyse nach Zelinsky zum Nachweis von Dekalinen im Urteer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich]

(Eingegangen am 11. Juni 1924.)

Die Anwesenheit perhydrierter Substanzen in den verschiedenen Fraktionen der Urteeröle wurde bereits wiederholt vermutet und durch in jüngster Zeit erfolgte Untersuchungen als sehr wahrscheinlich bestätigt. Entfernt man aus neutralen Urteerölen, die von ungesättigten Verbindungen befreit wurden, die aromatischen Bestandteile durch erschöpfende Schwefelsäure-Wäsche und krackt hierauf die unangegriffenen Öle, so treten in den Krackprodukten wieder aromatische Substanzen auf, die sich zufolge der Siedegrenzen der angewandten Fraktionen aus deren Perhydrokörpern gebildet haben dürften¹⁾. Eine von 185—190° siedende Fraktion ergab beispielsweise Naphthalin (Dekalin: Sdp. 187—188°) eine andere, von 235—240° siedend, Acenaphthen (Perhydro-acenaphthen: Sdp. 235—236°) usw.

Dieses Ergebnis konnte jedoch bezüglich der Anwesenheit eines bestimmten Naphthens noch nicht als endgültig entscheidend gewertet werden, da das Cracken sich nicht allein auf Dehydrierungsvorgänge beschränkt, sondern gleichzeitig auch die Bedingungen zu Zerfalls- und Aufbauprozessen bietet. Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Weißgerber wurden nunmehr Versuche unternommen, den Nachweis von Naphthenen im Urteer mittels der von Zelinsky und Mitarbeitern beschriebenen Dehydrogenisations-Katalyse von Cyclohexan-Derivaten an hochaktivem Platin bzw. Palladium zu erbringen. Die genannte Methode, die ihren praktischen Wert in der Anwendung zur konstitutiven Aufklärung von Bestandteilen des Erdöls — der Naphthensäuren — bereits erwiesen hat, bewirkt, bei relativ niedrigen Temperaturen vorgenommen, die glatte, auch quantitative Dehydrierung von Naphthenen zu ihren aromatischen Grundkörpern und gestattet somit einen sicheren Rückschluß auf das anwesende perhydrierte Derivat²⁾.

Das Ausgangsmaterial für die Untersuchung war neutrales Urteeröl vom Sdp. um 200°, das von den ungesättigten Verbindungen durch 2-maliges Waschen mit 10% Schwefelsäure von 66° Bé. und Abdestillieren von den cumaronharz-ähnlichen Polymerisationsprodukten befreit worden war. Nach genauer Fraktionierung im Vakuum wurden Fraktionen ausgewählt, die zufolge ihrer Siedegrenzen für die Untersuchung auf die Anwesenheit von Dekalin und Homologen geeignet schienen³⁾.

Wiederholtes Waschen dieser Fraktionen mit konz. Schwefelsäure und Monohydrat bei Zimmertemperatur und bei 40° erniedrigten deren spez. Gew. von 0.86 bzw. 0.89 bei 15° auf ungefähr 0.800, so daß die Entfernung der aromatischen Bestandteile praktisch vollkommen war, und die unangegriffenen Öle nur mehr Gemische von Paraffinen und Naphthenen mit einem Rest von schwerst sulfurierbaren Benzol-Homologen darstellten. Die gleichzeitige Anwesenheit der aromatischen Grundkörper der Dekaline war schon auf Grund der genauen Fraktionierung als unwahrscheinlich zu betrachten (Naph-

¹⁾ Brennstoffchemie 4, 83 [1923].

²⁾ B. 44, 3121 [1911], 45, 3677 [1912], 56, 1249, 1718 [1923], 57, 42, 51, 150, 669 [1924].

³⁾ Der Siedebereich der Methyl- und Dimethyl-dekaline konnte an Präparaten festgestellt werden, die von den Tetralinwerken Rodleben zur Verfügung gestellt wurden.

thalin: Sdp. 218°, Methyl-naphthaline: Sdp. 240—242°, Dimethyl-naphthaline: Sdp. 261—263°).

	Siedepunkt der Urteer- Fraktion: o		Siedepunkt des Naphthens: o
Dekalin	191 —196		<i>trans</i> -Dekalin 185 ⁴⁾ <i>cis</i> -Dekalin 193
Methyl-dekalin . .	203 —208	{ α -Methyl-dekalin	207.5—211.3
		{ β -Methyl-dekalin	201.5—206.5
Dimethyl-dekalin .	219.8—224.5	1.6-Dimethyl-dekalin	219 —224.8
	217.8—222	2.6-Dimethyl-dekalin	217.8—222

Sofern nun durch die Dehydrogenisations-Katalyse die als anwesend angenommenen Naphthene dehydriert wurden, mußte sich dies nicht nur durch eine Erhöhung der spez. Gew. der übergeleiteten Öle anzeigen, es mußten sich auch durch eine neuerliche Behandlung mit konz. Schwefelsäure die neu gebildeten aromatischen Anteile aus den begleitenden Ölen als Sulfonsäuren isolieren lassen. Nach mehrmaligem Überleiten über die Katalysatoren zeigten die spez. Gew. der einzelnen Fraktionen in der Tat erhöhte Werte, so daß die Katalysate nunmehr wiederholt mit konz. Schwefelsäure ausgewaschen wurden. Es erübrigte sich hierauf, bloß die Waschsäuren mittels überhitzten Wasserdampfes zu zerlegen, und das abgespaltene Öl auf die Anwesenheit des dehydrierten Grundkörpers zu untersuchen. Es gelang auf diese Weise, aus dem Katalysat der auf die Anwesenheit von Dekalin untersuchten Urteerfraktion Naphthalin zu isolieren, in den Katalysaten der anderen Fraktionen (zur Prüfung auf homologe Dekaline) α -Methyl-naphthalin bzw. 1.6-Dimethyl-naphthalin durch die Pikrate festzustellen, womit Dekalin, α -Methyl-dekalin und 1.6-Dimethyl-dekalin nachgewiesen sind.

I. Katalysatoren.

Zelinsky hat bei der Mehrzahl seiner Versuche Platinmohr oder einen sehr wirksamen Platinasbest als Katalysatoren verwendet und damit ausgezeichnete Dehydrierungsergebnisse erhalten⁵⁾. Der letztere bestand aus nach Löw⁶⁾ dargestelltem Platinmohr, das auf ausgeglühten Asbestfäden niedergeschlagen wurde⁷⁾. Ein auf die angegebene Weise hergestellter Platinasbest von 10% Platingehalt bewirkte nicht bloß die Dehydrierung des Dekalins, sondern zeigte auch Aktivität an den zur Verfügung stehenden Dimethyl-dekalinen. Die Dehydrierung machte sich kenntlich durch Abspaltung von Wasserstoff und Erhöhung des spez. Gew. des durchgegangenen Öls und nahm weiteren Fortgang beim zweiten und dritten Überleiten.

Im Interesse der vorliegenden Untersuchung mußte indes das Augenmerk zunächst darauf gerichtet bleiben, die Wirksamkeit des Katalysators zu einer möglichst energischen und widerstandsfähigen zu gestalten, da hier die Dehydrierung nicht an reinen Materialien (Dekalin usw.), sondern an Urteerölen zu katalysieren war. Bei einem möglicherweise nur geringen Gehalt der Öle an Naphthenen war nicht nur die Aufarbeitung größerer Ölmengen vorauszusetzen, die dadurch bedingte intensivere Belastung der Katalysatoren mußte auch eine raschere Verminderung ihrer Aktivität zufolge Ermüdungs- oder auch Vergiftungs-Erscheinungen gewärtigen lassen.

⁴⁾ W. Hückel, C. 1923, III 766.

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ B. 23, 289 [1890].

⁷⁾ B. 57, 150 [1924].

Anschließend an Beobachtungen über die entscheidende Bedeutung des Sauerstoffgehalts des Platinmohrs bei katalytischen Hydrierungen haben R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz auch für die Dehydrogenisations-Katalyse nach Zelinsky angenommen, daß die Wirksamkeit des Katalysators an das Vorhandensein einer Platin-Sauerstoff-Stufe zu knüpfen sei⁸⁾. Konnte Willstätter die während der Hydrierung sich verminderte Aktivität des Platinmohrs durch Einlassen von Luft oder Sauerstoff in das Reaktionsgefäß wieder auf ihr ursprüngliches Maß zurückführen, den Katalysator »aktivieren«, so war zu erwarten, daß durch die gleiche Beladung mit Luft oder Sauerstoff auch das die Dehydrierung katalysierende Platin günstig zu beeinflussen wäre.

In der Tat zeigt sich eine gesteigerte Wirksamkeit des in Rede stehenden Platinasbests, wenn man über den in einem Verbrennungsrohr befindlichen Katalysator Luft oder Sauerstoff bei 150° leitet und ihn dann einige Stunden in dieser Atmosphäre beläßt. Die Dehydrierung an Dekalin ging nun soweit, daß die zuerst durchgeleiteten Anteile am Rohrende quantitativ erstarrten, bei der nachfolgenden Hauptmenge ging jedoch diese energischere Wirksamkeit zurück, so daß dieses Katalysat flüssig blieb und auch in der Kältemischung noch nicht erstarrte. Aus diesen Versuchen war zu entnehmen, daß der Sauerstoff wohl die erwartete Einwirkung auf die katalytische Fähigkeit des Platins ausübte, daß aber durch dessen raschen Verbrauch die günstige Beeinflussung sofort wieder aussetzte.

Um einer Wiederholung der Beladung während der Dehydrierung aus dem Wege zu gehen, wurde versucht, das Platin auf einem Träger niederzuschlagen, der geeignet war, dem Platin mittels einer einmaligen Beladung eine für den ganzen Versuch hinreichende Menge Sauerstoff zur Verfügung zu halten. Zufolge der ausgeprägten adsorptiven Eigenschaften der aktiven Kohle schien sie das richtige Material darzustellen. Es gelingt leicht, das Platin in sehr aktiver Form darauf niederzuschlagen, die ausgezeichnete Wirksamkeit dieses Katalysators gestattet überdies, in der Anwendung des Platins auf eine sehr geringe Menge zurückzugehen⁹⁾.

Der als Platinkohle zu bezeichnende Katalysator wird auf folgende Weise hergestellt: 10–12 g aktive Kohle (Baeyer), für eine Schichtlänge von 30–40 cm eines Verbrennungsrohrs genügend, werden in etwas Wasser gründlich aufgeschlämmt und die für den beabsichtigten Prozentgehalt nötige Menge Platinchlorid als wäßrige Lösung zugegeben. Zwecks gleichmäßigen Aufsaugens der Platinlösung empfiehlt es sich, den Kolben einige Stunden auf ein Wasserbad von ungefähr 50° zu stellen. Nach dem Erkalten wird konz. Sodalösung bis zur Alkalität eingetragen, darauf mit Hydrazinhydrat-Lösung, die tropfenweise unter Umschwenken des Kolbens einfließt, reduziert (s. Houben-Weyl, Arbeitsmethoden II, S. 409). Die zur Reduktion hinreichende Menge läßt sich durch Tüpfeln mit Permanganat leicht feststellen. Die Platinkohle wird nun neuerdings 1–2 Stdn. auf einem mäßig warmen Wasserbad belassen, darauf mittels heißen Wassers chlor- und alkalifrei gewaschen, zwischen Filtrierpapierlagen möglichst trocken gedrückt und $\frac{1}{2}$ Tag über Chlorcalcium evakuiert. Verbleibt nun das Platin, nachdem man den Exsiccator mit Sauerstoff gefüllt hat, 1–2 Tage in der Sauerstoff-Atmosphäre liegen, so resultiert ein Katalysator, der bei der von Zelinsky angegebenen Temperatur Dekalin, Dimethyl-dekalin und Tetralin spielend dehydriert.

⁸⁾ B. 54, 117 [1921].

⁹⁾ G. Fester und G. Brude, B. 56, 2245 [1923], haben inzwischen durch eine kürzlich erfolgte Mitteilung auf die Steigerung der katalytischen Wirkung des Palladiums bei Verwendung von stark adsorbierenden Trägern (aktive Kohle, aktive Kieselsäure) im Rahmen einer Arbeit über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds aufmerksam gemacht.

Die nach dem Evakuieren trockne Platinkohle erwies sich auch sofort, ohne Beladung mit Sauerstoff, für die Dehydrogenisations-Katalyse verwendbar, wenn diese unter gleichzeitigem Durchleiten von mit Wasserstoff verdünntem Sauerstoff (im Verhältnis 10:1 oder auch im Verhältnis des Knallgas-Gemisches), vorgenommen wird. Die Dehydrierung an Dekalin usw. geht dabei ebenso leicht vonstatten. Für die Dehydrogenisation der Urteer-Fractionen wurden daraufhin Katalysatoren verwendet, die nach der einen oder nach der anderen Art besonders wirksam gemacht wurden.

Zum Vergleich der Wirksamkeit von Platinasbest mit Platinkohle wurden, bei Anwendung von äquivalenten Mengen Platin, bei gleicher Darstellungsart und gleichem Prozentgehalt, nebeneinander Dehydrierungsversuche an Dekalin angestellt, die zweifellos ergaben, daß die Platinkohle dem Platinasbest an Schnelligkeit und Präzision der katalytischen Wirkung bei weitem überlegen ist. Es gelang, Dekalin über einer Platinkohle von 0.2 g Platingehalt (10-proz.) schon beim ersten Durchgang nahezu völlig zu dehydrieren, während das über Platinasbest geleitete Dekalin noch flüssig blieb und auch in der Kälte nichts abschied; das spez. Gew. war nur wenig verändert. Ebenso wurden mit 0.1 g Platin auf 1 g Kohle 15—20 g Dekalin bei einmaligen Durchsatz soweit dehydriert, daß sich das gesamte Dekalin am Rohrende als Naphthalin absetzte und überhaupt kein Öl in die Vorlage kam.

Jeder Katalysator wurde, bevor er an der Urteer-Fraktion in Benutzung genommen wurde, mittels eines kleinen Anteils an Dekalin oder Dimethyl-dekalin geprüft. Die Dehydrierung setzte immer sofort und energisch ein. Desgleichen wurden nach Beendigung der Dehydrierung einer Fraktion die Katalysatoren auf ihre Aktivität geprüft. Sie dehydrierten immer noch das Probematerial, wenn auch mit deutlich schwächerer Aktivität. Die verminderte Wirksamkeit ließ sich auch nicht ohne weiteres durch Evakuieren und erneutes Liegenlassen in Sauerstoff wieder heben.

II. Durchführung der Dehydrierung.

Die Dehydrierung wurde in einer Apparatur vorgenommen, die der von Zelinsky beschriebenen ähnelte¹⁰). Der Katalysator nahm im Verbrennungsrohr eine Schichtlänge von 30—40 cm ein und wurde in einem Gasofen auf die Dehydrierungs-Temperatur von 320—330°, im Ofen gemessen, gebracht. Die Öle tropften langsam zu, 10—15 Tropfen pro Minute, und wurden so lange über den Katalysator geleitet, bis sich ihr spez. Gewicht nicht mehr merklich änderte.

a) Dekalin: Die angewandte Urteer-Fraktion siedete von 191—196°, ihr spez. Gew. betrug 0.801 bei 15°, die als Katalysator dienende Platinkohle enthielt 0.4 g Platin auf 8 g Kohle und war in der bereits beschriebenen Weise vorher mit Sauerstoff beladen worden. Von der Fraktion wurden 210 g 3-mal übergeleitet, wobei sich das spez. Gew. auf 0.808 bei 15° erhöhte. Das Katalysat, 200 g, wurde nun mehrmals, einige Stunden unter Röhren mit jeweils 10—15 % konz. Schwefelsäure bei 40° gewaschen. Bereits nach der ersten Wäsche zeigte sich das spez. Gew. des unangegriffenen Öls wieder bis auf 0.801 bei 15° erniedrigt. Die abgezogenen Waschsäuren wurden zuerst mit etwas Wasser verdünnt, und zur Entfernung von gelöstem Öl Wasserdampf durchgeblasen. Nach Zugabe des gleichen Volumens 70-proz. Schwefelsäure wurden mittels überhitzten Wasserdampfes von 200° bei einer Ölbad-Temperatur von 150—170° die Waschsäuren zerlegt. Das Wasserdampf-Destillat erstarrte schon im Kühler und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 80°. Die Mischprobe mit Rein-Naphthalin zeigte keine

¹⁰; N. Zelinsky und N. Pawlow, B. 56, 1250 [1923].

Depression, ebensowenig die Mischprobe des dargestellten Pikrats mit Naphthalin-pikrat. Die Dehydrierung ergab insgesamt 5 g Naphthalin, d. s. $2\frac{1}{2}\%$ von der angewandten Fraktion.

Der Nachweis des in der Fraktion vorhandenen Dekalins gelang auch bei Verwendung einer Platinkohle, die nicht vorher mit Sauerstoff beladen worden war. Während des Durchgangs der Fraktion wurde Knallgas im laugsamen Strom durchgeleitet. Auch hier trat Erhöhung des spez. Gew. ein, das Waschen des Katalysats mit konz. Schwefelsäure und Zerlegen der Waschsäuren ergab Naphthalin, das wie oben identifiziert wurde. Der Katalysator enthielt gleichfalls 0.4 g Platin (5-proz.).

b) Methyl-dekalin: An Hand der Siedegrenzen der reinen Methyl-dekalin kamen Fraktionen zur Untersuchung, die, wie bereits eingangs beschrieben, ähnlich siedeten wie die reinen Präparate. Ihre Gesamtmenge betrug 500 g, die spez. Gew. bewegten sich zwischen 0.805—0.815 bei 15°. Als Katalysator diente eine Platinkohle von 0.7 g Platingehalt auf 10 g Kohle. Die Dehydrierung wurde in einem langsamen Knallgas-Strom vorgenommen. Nach mehrmaligem Überleiten über die Platinkohle wurde schließlich, im Mittel, ein spez. Gew. von 0.832 bei 15° erreicht. Die Aufarbeitung des Katalysats war die gleiche wie bei der Dekalin-Fraktion, durch mehrmaliges Waschen mit konz. Schwefelsäure wurden die durch die Dehydrierung entstandenen aromatischen Anteile in Sulfonsäuren übergeführt, diese selbst mittels überhitzten Wasserdampfes zerlegt.

Von dem abgeblasenem Öl, das bei der Destillation innerhalb weiter Grenzen, 190—250°, übergängig, siedete die Hauptmenge innerhalb der Siedegrenzen der angewandten Fraktion, und nur ein kleiner Bruchteil, annähernd 1 ccm, konnte nächst dem Siedepunkt der Methyl-naphthaline (240—242°) abgenommen werden. Aus diesem hochsiedenden Anteil ließ sich ein Pikrat (in Form gelber Nadelchen) gewinnen, das nach dem Reinigen mit Alkohol bei 140° schmolz. Mit α -Methyl-naphthalin-Pikrat (Schmp. 140°) ergab sich keine Schmelzpunktserniedrigung.

c) Dimethyl-dekalin: Die Siedeverhältnisse der hier zur Verfügung stehenden Fraktionen waren so, daß zufolge der unterschiedlichen Siedegrenzen die Möglichkeit angenommen werden konnte, zwei isomere Derivate, das 1.6- und 2.6-Dimethyl-dekalin zum Nachweis zu bringen. Indes konnte auch in der, den Siedegrenzen nach, dem 2.6-Dimethyl-dekalin entsprechenden Fraktion nur das 1.6-Derivat nachgewiesen werden.

Zur Dehydrogenisation der zwei angewandten Fraktionen wurden Katalysatoren mit je 1 g Platin (10-proz.) verwendet, die vorher mit Sauerstoff beladen worden waren. Die Öle gingen in einer Menge von 700 bzw. 750 g wieder 3-mal durch, wobei sich ihre spez. Gew. folgendermaßen erhöhten: Fraktion I (zur Untersuchung auf das 1.6-Derivat) von 0.8185 auf 0.8270 bei 15°, Fraktion II (zur Untersuchung auf das 2.6-Derivat) von 0.8122 auf 0.8200 bei 15°.

Nach der Dehydrierung wurden beide Fraktionen getrennt mit Schwefelsäure erschöpfend gewaschen und die Sulfonsäuren wie üblich zerlegt. Aus den abgespaltenen, innerhalb eines weiten Interwells siedenden Ölen, deren Hauptmengen wieder ähnlich siedeten wie die angewandten Fraktionen, wurden die höchstsiedenden Anteile, 250—270°, herausgeschnitten und auf die Anwesenheit von Dimethyl-naphthalinen untersucht. Wegen seines hohen Schmelzpunktes (110—111°) hätte sich die Anwesenheit des 2.6-Dimethyl-naphthalins leicht durch Erstarren des ihm entsprechenden Anteils II zu erkennen gegeben, doch blieben beide isolierten Anteile flüssig. Aus beiden wurde das Pikrat dargestellt, das sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe sowohl für Fraktion I wie auch für Fraktion II als identisch erwies mit dem 1.6-Dimethyl-naphthalin-Pikrat, aus Alkohol orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 114°.