

278. W. S. Ssadi \dot{c} ow und A. K. Michailow: Zur Kenntnis der katalytischen Hydrierungsprozesse: Unterbrochene Hydrierung des Chinolins unter Druck in Gegenwart von Osmium und Cerium.

[Aus d. Abteil. für organ. Synthese im Staatsinstitut für angewandte Chemie zu Leningrad.]

(Eingegangen am 23. Juli 1928.)

Es ist von uns bereits¹⁾ festgestellt worden, daß der Hydrierungsprozeß bei cyclischen Verbindungen wellenförmig verläuft, was in periodisch schwankenden Zuständen zeitweiliger Erregung und Lähmung der angewandten Katalysatoren seine Erklärung findet.

Um eine möglichst schnelle und vollständige Hydrierung beliebiger Verbindungen zu erzielen, sind folgende Versuchs-Bedingungen einzuhalten: 1. eine bestimmte Optimal-Temperatur, der die zu hydrierenden Stoffe auszusetzen sind; 2. eine geeignete Zusammensetzung und ein entsprechender Zustand des katalytischen Systems; 3. gewisse Wechselbeziehungen zwischen Katalysator und zu hydrierender Verbindung.

Es war nicht ohne Interesse, die näheren Wechselbeziehungen dieser Faktoren einer erfolgreichen Hydrierung aufzuklären. Nehmen wir eine aktive, katalytische Masse, so kann sie ihre hydrierende Fähigkeit, z. B. in bezug auf Chinolin²⁾, nur in dem Falle äußern, wenn die katalytischen und die zu hydrierenden Stoffe sich im Bereiche bestimmter Temperatur-Grenzen, z. B. beim Chinolin in Gegenwart von Osmium-Cerium-Asbest bei etwa 340°, befinden. Man könnte nun die folgenden Fragen aufwerfen: 1. ob diese permanent hohe Temperatur bei dauernder Einwirkung auf die katalytische Masse nicht deren Aktivität schädigend beeinflusst; 2. ob man, um die katalytische Masse aktiv zu erhalten, wirklich einer permanenten Erhöhung der Anfangs-Temperatur bedarf; 3. ob die durch den Temperaturstoß angeregte katalytische Masse vielleicht die Hydrierung auch unabhängig von der optimalen Temperatur, z. B. bei Zimmer-Temperatur, bewerkstelligen kann.

Zur Beantwortung dieser Fragen auf experimentellem Wege, haben wir Versuche angestellt, bei denen die Hydrierung des Chinolins 1. bei wiederholter, kurz dauernder Temperatur-Steigerung und 2. bei optimaler Anfangs-Temperatur durchgeführt wurde.

Diese Versuche sollten uns über das Verhalten der katalytischen Masse,, kurz nach dem Temperaturstoß, wenn die Masse (Substanz und Katalysator) nach unterbrochenem Erhitzen wieder Zimmer-Temperatur angenommen hatte, aufklären.

Die Versuchs-Anordnung war die folgende: In ein Glasrohr wurden 60 g Chinolin und 10 g katalytischer Masse (Asbest, mit 20% OsO₂ und 1% CeO₂ imprägniert) gebracht. Das Rohr wurde in den Autoklaven von W. Ipatiew eingelegt und letzterer mit Wasserstoff bis zu einem Druck von 100 Atm. gefüllt. Der Autoklav seinerseits wurde in einem auf 320–340° vorgewärmten elektrischen Ofen untergebracht. Es wurde die Zeit notiert, im Laufe welcher der Autoklav die Ofen-Temperatur annahm; dazu benötigte man 30–75 Min. Beim Erhitzen dehnt sich das Gas aus, und man erreicht schließlich einen

¹⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

²⁾ vergl. auch die auf S. 1801 folgende Abhandlung.

Reihen- folge der Erwärm- ungen:	Zeit des Erwärms		Periode der Induktion in Minuten	Tempe- ratur in Grad	Druck-	
	Vorperiode bis zur Einstellung des maximalen Druckes in Minuten	Hydrierungs- periode in Minuten			bei 340° Druck- differenzen in Grad	bei 340° Zahl der Atm.
I	40	20	3	336	187—174	13
II	65	37	18	338	148—130	18
III	35	30	9	337	197—178	19
IV	30	38	21	337	154—147	7
V	45	38	18	340	194—188	6
VI	55	28	6	340	156—151	5
VII	55	50	30	338	137—132	5
VIII	60	45	25	340	115—112	3
IX	55	33	16	339	95—93	2
X	50	47	28	339	186—182	4
XI	50	33	14	340	158—156	2
XII	74	40	20	340	187—180	7
XIII	56	50	30	340	159—154	5
XIV	60	46	25	338	188—185	3
XV	78	40	20	340	178—175	3
XVI	67	50	30	340	198—193	5
XVII	70	45	25	340	183—181	2
Summa	945 Min. = 15,75 Stdn.	670 Min. = 11,176 Stdn.	338 Min. = ca. 6 Stdn.	—	—	109 Atm.

maximalen Druck, der sich einige Zeit auf konstantem Niveau erhält. Diese Induktionsperiode beansprucht einige Minuten, dann wird eine Abnahme des Druckes beobachtet; man notiert diese von Minute zu Minute als Zeichen beginnender Hydrierung (Aufnahme des Wasserstoffes durch das Chinolin). Der Autoklav wird dann im Ofen 20 oder 50 Min. belassen, von dem Moment an gerechnet, wo der Maximaldruck sich einstellte. Nach 20 Min. wird der Autoklav aus dem Ofen herausgenommen und rasch abgekühlt. Man notiert den Atmosphärendruck im Autoklaven bei 340° vor seiner Herausnahme aus dem Ofen und dann nach 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur.

Wir haben 17 solcher unterbrochenen Erhitzungen durchgeführt.

Beispiel: Füllen des Autoklaven bei 15°; Druck des Wasserstoffes bis zu 102 Atm. Nach Unterbringung im Ofen wurde ein Maximaldruck von 186 Atm. bei 340° nach 40 Min. erreicht. Nach 3 Min. ist eine Abnahme des Druckes zu beobachten (die Induktionsperiode ist also gleich 3). Man registriert nun die Druckabnahme von Minute zu Minute und erhält folgende Reihe: 0, 2, 3, 4, 1, 2, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 Atm.

Im Laufe von 20 Min. werden mithin 13 (186—173) Atm. absorbiert, was pro Stunde 39 Atm. ausmacht. Hierbei sind drei wichtige Momente hervorzuheben: 1. ein Oszillieren der Geschwindigkeiten ist schon im Laufe dieser kurzen Hydrierungsperiode zu beobachten 2. eine Lähmung des Katalysators (wahrscheinlich durch die hohe Temperatur hervorgerufen) läßt sich bereits nach 7 Min. konstatieren. Liest man nun den Druck nach 24 Stdn. ab, so konstatiert man eine Druckabnahme im Ausmaße von 30 Atm. (102

Abnahme		Bei 340° Hydrie- rungs-Ge- schwindig- keit pro Stde.in Atm.	Bei 15° nachträg- liche Druck- Abnahme in Atm.	Oszillations-Reihen Ablesung jede Minute.
bei 15° Druck- differenzen	bei 15° nach 24 Stdn. Zahl der Atm.			
102—72	30	39	17	2 3 4 1 2 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
72—46	26	29	8	1 1 1 2 0 2 1 1 1 1 1 1 1 0 2 1 0 0 0 1
96—70	26	38	7	1 1 2 1 0 1 1 1 1 1 0 1 1 1 1 2 1 1 0 1 1
70—55	15	11	8	1 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0 1 0 1 0 0 0 0 0 1 0
90—73	17	9.4	11	1 0 1 0 0 0 0 0 1 0 0 1 1 0 1 0 0 0 0 1 1 0
73—62	11	10	6	1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0
62—47	15	6	10	1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0
47—38	9	4	6	1 0 1 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
38—30	8	3.6	6	1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
85—66	19	5.1	15	—
66—58	8	3.6	6	—
84—66	18	10.5	11	—
66—53	13	6	8	—
80—68	12	4	9	—
68—60	8	4.5	5	—
78—68	10	6	5	—
68—53	15	2.7	13	—
—	260 Atm.	—	—	—

—72). Daraus kann man schließen: 3. daß die katalytische Masse, welche bei 340° eine überaus schnelle Ermüdung (sogar Lähmung) erlitten hatte (schon nach 7 Minuten folgen lauter Null-Werte), bei Zimmer-Temperatur wieder an Aktivität gewinnt und auch außerhalb der optimalen Temperatur-Grenzen Wasserstoff aufzunehmen vermag, und zwar, was besonders bemerkenswert ist, in höherem Maße als während der kurzen Erhitzungsperiode (17 Atm. bei 18° und 13 Atm. bei 340°).

Da die von uns benutzte katalytische Masse ohne vorherige kurz-dauernde Erhitzung bei bestimmter Anfangs-Temperatur dem Chinolin Wasserstoff nicht zuzuführen vermag, so erscheint diese Temperatur als Erreger katalytischer Energie („thermischer Stoß“), die jedoch bei erhöhter Temperatur schnell nachläßt, bei Zimmer-Temperatur dagegen sich wieder äußert („katalytisches Beharrungsvermögen“).

In der obigen Tabelle sind die einzelnen Beobachtungen zusammengestellt, welche bei 17 aufeinanderfolgenden Erhitzungsprozeduren gemacht worden sind, und welche sowohl den Hydrierungsprozeß des Chinolins, als auch das Verhalten des katalytischen Systems charakterisieren.

Aus der Betrachtung dieser Tabelle können wir folgende Schlüsse ziehen: Die Differenzen in der Zeit, die zur Erreichung des Maximaldruckes nötig ist, und die in einzelnen Fällen, unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen, zwischen 30 und 74 Min. variieren, können nicht in der Annahme ihre Erklärung finden, daß schon vor Erreichung des Maximaldruckes eine Wasserstoff-Aufnahme stattfindet, da dies mit dem Auftreten der Induktionsperioden unvereinbar wäre.

Das Vorwärmen des Autoklaven bei sämtlichen 17 Operationen erforderte $15\frac{3}{4}$ Stdn. Diese Zeit darf keineswegs in Rechnung gezogen werden, wenn man die Dauer des katalytischen Prozesses bestimmt. Die wahren Zeiten sind in der dritten Kolumne der Tabelle angegeben, sie betragen pro Fall 20–50 Min. und in Summe $11\frac{1}{4}$ Stdn. inkl. Induktionszeiten. Ziehen wir aber nur die eigentlichen Hydrierungszeiten (ohne Berücksichtigung der Induktionszeiten) in Betracht, so beträgt die Hydrierungsperiode im ganzen bei den Optimal-Temperaturen nur etwa 5 Stdn.

Die Induktionszeiten sind mit den Perioden höchster Katalysatoren-Aktivität eng verknüpft: je länger sie sind, desto mehr wird an Katalysator deformiert. Hier muß noch eine Tatsache hervorgehoben werden: Bezieht man die Werte der Wasserstoff-Aufnahme auf je 60 Min., so beobachtet man wellenförmige Schwankungen („Oszillationen“) dieser Werte; derartige Oszillationen erleiden auch die Induktionszeiten, die in periodischer Weise wachsen und kleiner werden.

In den Kolumnen 6, 7, 8 und 9 sind die Differenzen angeführt, die zwischen der Atm.-Zahl im Autoklaven bei 340° und bei 18° nach 24 Stdn. beobachtet worden sind. Diese Differenzen stimmen nicht miteinander überein. Außer der Wasserstoff-Aufnahme während der Erwärmung beobachteten wir eine noch größere nach dem Erkalten. Diese nachträgliche Absorption war $1\frac{1}{2}$ -mal so groß wie die unmittelbare bei optimaler Temperatur (340°).

Der Hydrierungsprozeß, obwohl an und für sich mit einer optimalen Temperatur verknüpft, kann jedoch auch außerhalb dieser durchgeführt werden („Beharrungsvermögen“).

Die Werte der nachträglichen Wasserstoff-Absorption weisen ebenfalls periodische Schwankungen auf, die aber nicht synchron mit den Schwankungen der Stunden-Geschwindigkeiten der Hydrierung verlaufen.

In der Kolumne 12 sind die Oszillationsreihen angegeben, welche die Druckabnahme des Wasserstoffes pro Minute illustrieren. Sie sind insofern beachtenswert, als sie auf eine verhältnismäßig schnelle Entartung des Katalysators hinweisen, die durch den deformierenden Einfluß hoher Temperaturen bedingt wird.

Trotz dieser unbedeutenden Aufnahme an Wasserstoff während der kurzen Erhitzungsperiode des Katalysators muß dieses Erhitzen doch mit einer Umwandlung der katalytischen Masse verbunden sein, die den Katalysator veranlaßt, größere Mengen Wasserstoff nach dem Erkalten aufzunehmen. Kurz dauerndes Erhitzen wirkt stoßartig, wie ein thermischer Stoß, und teilt dem Katalysator ein Quantum katalytischer nachwirkender Energie mit.

Alle diese Wechselbeziehungen berechtigen uns zur Annahme, daß die Hydrierungs-Reaktionen der meisten cyclischen Verbindungen einer permanenten Beibehaltung hoher optimaler Temperaturen nicht bedürfen, daß die hohe Temperatur vielmehr nur den Prozeß auslöst, der dann weiterhin unabhängig von der Temperatur verläuft. Bei andauernder Einwirkung hoher Temperaturen ist sogar eine ungünstige Beeinflussung der Aktivität der katalytischen Masse zu erwarten.