

Über Mischformiat-Kontakte¹⁾

VON WOLFGANG LANGENBECK UND HANS DREYER

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Nach einleitenden Bemerkungen über eine frühere Arbeit wird über eine neu erbaute Apparatur zur Herstellung homogener Nickel-Magnesium-Mischformiate berichtet. Diese Mischsalze werden im Wasserstoffstrom reduziert und sind gute Hydrierkatalysatoren; sie ergeben bei der Hydrierung von Cyclohexen bessere Aktivitäten als RANEY-Nickel. Durch Ultraschallbehandlung des reduzierten Katalysators kann die Hydrieraktivität noch weiter gesteigert werden. Der nach längerer Zeit inaktiv gewordene Katalysator läßt sich durch erneute Reduktion leicht regenerieren.

In einer von LANGENBECK und GILLER veröffentlichten Arbeit²⁾ wird die Herstellung von Nickel-Magnesium-Mischformiaten beschrieben. Diese sind als Hydrierkatalysatoren hervorragend geeignet; sie erreichen die Aktivität des RANEY-Nickels und überschreiten die Aktivität des aus reinem Nickelformiat hergestellten Kontaktes um das 5–6fache. An diesen Kontakten wurden nun die im folgenden beschriebenen weiteren Untersuchungen ausgeführt.

1. Die Darstellung von Mischkristallen mit definiertem Molenbruch Nickel-Magnesium

Die in der 1. Mitteilung²⁾ beschriebenen Katalysatoren wurden durch Eindampfen einer wäßrigen Lösung hergestellt, in der die entsprechenden Molmengen Nickel- und Magnesiumformiat enthalten waren. Bei einer genauen Nachprüfung zeigte sich jedoch, daß hierbei ein Konglomerat heterogener Mischkristalle entstand. Verursacht wird diese Erscheinung durch die verschiedenen Löslichkeiten von Nickelformiat (3%) und Magnesiumformiat (15%) in Wasser von 20° C. Beim Eindampfen einer wäßrigen Lösung dieser beiden Formiate fallen also zunächst nickelreiche, dann magnesiumreiche Mischkristalle aus.

Bei einer fraktionierten Kristallisation ergaben sich beispielsweise folgende, auf Nickel bezogene Molenbrüche:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mg}} = 0,75; 0,69; 0,65; 0,61; 0,56; 0,47; 0,42; 0,37; 0,18.$$

¹⁾ II. Mitteilung über Mischsalzkontakte, zuerst vorgetragen von H. DREYER auf der Chemie-Dozententagung in Dresden, Mai 1954.

²⁾ W. LANGENBECK u. A. GILLER, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 64–68 (1953).

Die Hydriereigenschaften dieser verschiedenen Mischkristall-Konglomerate sind — wie Abb. 1 zeigt — unterschiedlich. Die Güte eines durch normales Eindampfen auf dem Wasserbad hergestellten Mischformiates wird unter anderem davon abhängen, ob viel oder wenig eines besonders hochaktiven Mischformiates hierbei entstanden ist. Außerdem spielt die Kristallgröße eine maßgebende Rolle. Aus diesen Gründen wurde die in Abb. 2 gezeigte Sprüh-Verdampfungsapparatur erbaut.

Das Versprühen der wäßrigen Mischformiatlösung erfolgt hier in einer Düse mit Hilfe eines heißen Luftstromes; im Zerstäubungsraum wird die zum Verdampfen nötige Temperatur durch Infrarotstrahler erreicht. Der Luftstrom wird durch eine Vorvakuumpumpe angesaugt, der erreichte Unterdruck im Zerstäubungsraum lag bei etwa 100–200 mm Hg. Mit Hilfe dieser Apparatur wurden nun Mischformiatkontakte hergestellt, deren Eigenschaft als Hydrierkatalysatoren zur Zeit in Reihenversuchen ermittelt wird. Die bisherigen Versuche lassen bereits folgende zwei Tatsachen erkennen:

1. Die mit Hilfe dieser Zerstäubungsapparatur hergestellten Katalysatoren besitzen wesentlich höhere Aktivitäten als die durch normales Eindampfen hergestellten Kontakte. Dies ist einmal auf die erreichte geringere Korngröße zurückzuführen, zum anderen kann infolge Übersättigung und schneller Verdampfung mit der Bildung von verhältnismäßig recht einheitlichen Mischkristallen gerechnet werden.

2. Die Lage eines Maximums beim Molenbruch 0,5 ist im wesentlichen gesichert, wenn auch die Form der in Abb. 1 gezeigten Kurven noch Änderungen erfahren kann.

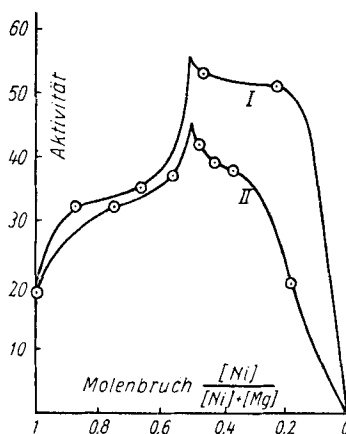


Abb. 1

I Aktivitäten von Ni-Mg-Mischformiaten nach GILLER, 1 g Nickel, verschiedene Temperaturen

II Aktivitäten von Ni-Mg-Mischformiaten, 0,5 g Nickel, zersetzt bei 300° C

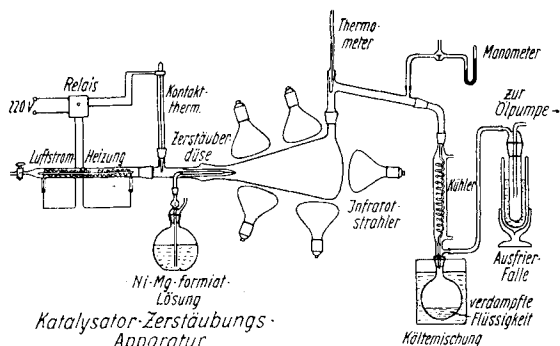


Abb. 2

2. Die Testung der Katalysatoren

Nachdem die Nickel-Magnesium-Mischformiate im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 300–500° C reduziert wurden, wurden sie bei Zimmertemperatur in einer Schüttelente getestet, wobei als Substrat jeweils 5 cm³ frisch destilliertes Cyclohexen verwendet wurden. Die gemessenen Aktivitäten beziehen sich – sofern nicht im Text der Zeichnungen besonders angegeben – auf 1 g Nickel im fertig reduzierten Kontakt; sie geben die pro Minute verbrauchte Wasserstoffmenge in cm³ an. Da die Katalysatoren pyrophor sind, wurden sie vor dem Zutritt von Luftsauerstoff mit 35 cm³ thiophenfreiem Benzol befeuchtet und in die Hydrierente hineingespült. Benzol selbst wird von den untersuchten Kontakten bei Zimmertemperatur nicht hydriert.

3. Die Einwirkung von Ultraschall auf die Kontakte

Von LANGENBECK und GILLER²⁾ war festgestellt worden, daß mit den besprochenen Nickel-Magnesium-Kontakten im Verlaufe der 1., 2. und 3. Hydrierung von je 5 cm³ Cyclohexen immer größere Aktivitäten



Abb. 3. Ultraschallbehandlung des Katalysators

erreicht wurden. Dies wurde auf die durch Schütteln verursachte Dispersitätsvergrößerung der Kontakte zurückgeführt. In Verfolgung dieses Effektes wurde die Einwirkung von Ultraschall, der ja eine wesentlich größere Schüttelenergie darstellt, auf die fertig reduzierten Katalysatoren untersucht. Zu diesem Zweck stand der Ultraschall-Industriegerator, Typ 602, des Funkwerks Erfurt zur Verfügung; er ergab in Verbindung mit dem Ultraschalltopf der Firma Zeiß Jena Ultraschalleistungen von 800 Watt, das entspricht einer Schallleistung von 20 bis 30 Watt pro cm². Der Topf hat eine Grundfrequenz von 800 kHz; mit dieser Frequenz wurden auch die bisherigen Versuche un-

genommen. Die Beschallung erfolgte unmittelbar nach Herstellung des Katalysators direkt in der Ente unter Wasserstoff (Abb. 3); während der Beschallung wurde keine wesentliche Druckänderung festgestellt. Die Ultraschallwellen dringen ver-

hältnismäßig gut in die Hydrierente ein und erzeugen sofort eine innige Suspension des Katalysators im Benzol; diese Suspension ist allerdings nicht stabil, nach Ende der Beschallung erfolgt ziemlich rasch eine Trennung der festen von der flüssigen Phase. Die Beschallungsintensität ist außerordentlich schwer zu reproduzieren; sie hängt unter anderen von der geometrischen Lage der Ente im Schallstrahl ab. Die Beschallung der Katalysatoren wurde im allgemeinen 30 Minuten mit einer Intensität von etwa 20 Watt pro cm^2 durchgeführt; das Ergebnis ist in Abb. 4 zu ersehen. Es wurden stets vergrößerte Aktivitäten erreicht, die Aktivitätszunahme betrug im Durchschnitt 20 %, im Höchsthalle 60 %. Auch Katalysatoren, die durch Vergiftung bereits inaktiv waren, konnten mit Ultraschall wiederbelebt werden, jedoch sind die erreichten Aktivitäten gering.

Trotz der erzielten Erfolge muß hier vor einer Überschätzung der Leistungen des Ultraschalls gewarnt werden. Es handelt sich lediglich um eine bisher wenig verwendete Form von Energie, der Schallenergie. Wenn auch die Energie des Ultraschalls — gemessen an anderen, hörbaren Schallquellen und unter Zugrundelegung der Hörleistung des menschlichen Ohres — außerordentlich groß erscheint, so ist doch der Ultraschall im Vergleich zu anderen Energiequellen nur geringer Leistungen fähig. Für den Bruch chemischer Hauptvalenzen reicht die Energie des Ultraschalls nur in den seltensten Fällen aus; die Ausbeuten bei Depolymerisationen unter Ultraschalleinfluß sind als minimal zu bezeichnen³⁾. Größere chemische Leistungen sind allenfalls von dem sehr hohen Kavitationsdruck zu erwarten, doch sind auch hier die erreichten Ausbeuten recht gering⁴⁾. Bessere Ergebnisse in bezug auf Dispersitätsvergrößerung von Katalysatoren sind wahrscheinlich mit niedrigeren Frequenzen, etwa an der Hörbarkeitsgrenze, zu erwarten, da hiermit erheblich größere mechanische Zerreißungskräfte erreicht werden können. Derartige Geräte stehen uns aber zur Zeit noch nicht zur Verfügung.

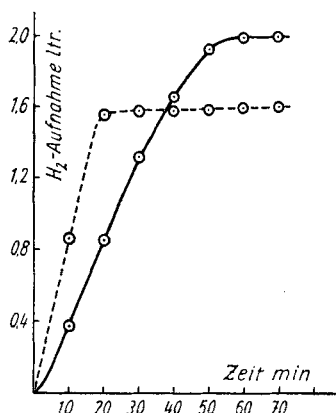


Abb. 4. Katalysator: Ni-Mg-formiat (16,2 % Ni)

— Hydrierung unmittelbar nach Herstellung des Katalysators
 - - - Hydrierung nach 30 Min. langer Ultraschallbehandlung des frisch hergestellten Katalysators

³⁾ L. BERGMANN, Ultraschall, Hirzel Verlag Zürich 1949, S. 574ff.

⁴⁾ P. MÖCKEL, Chem. Ing. Techn. 24, 153—154 (1952).

4. Die Wiederbelebung inaktiv gewordener Kontaktmassen

Diesem Problem kommt — namentlich in der Praxis — eine erhebliche Bedeutung zu, hängt doch die Verwendbarkeit eines Katalysators wesentlich von seiner Standzeit und einer eventuell möglichen Regenerierung ab. Wie aus Abb. 5 zu erkennen ist, nimmt die Aktivität

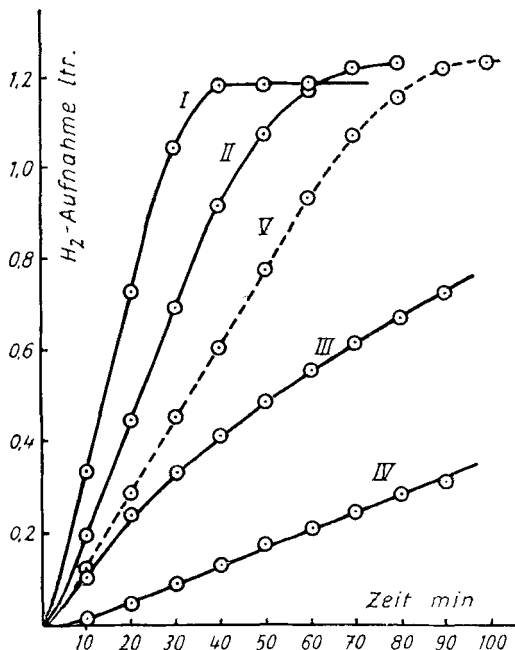


Abb. 5. Katalysator: Ni-Mg-formiat (16,2% Ni)

- I Hydrierung unmittelbar nach Herstellung
- II Hydrierung am 2. Tag nach Herstellung
- III Hydrierung am 3. Tag nach Herstellung
- IV Hydrierung am 5. Tag nach Herstellung
- V Hydrierung nach Wiederbelebung des Katalysators

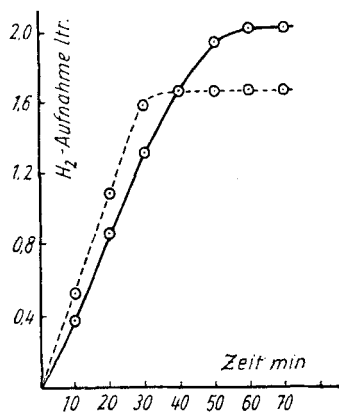


Abb. 6. Katalysator: Ni-Mg-formiat (16,2% Ni)

- Hydrierung unmittelbar nach Herstellung des Katalysators
- - - Hydrierung mit wiederbelebtem Katalysator

eines Nickel-Magnesium-Katalysators im Verlauf von 5 Tagen erheblich ab. Der nur noch gering aktive Katalysator wurde am 5. Tag abfiltriert und etwa 3 Stunden der Luft ausgesetzt. Darauf wurde er erneut unter den gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung reduziert; es ergab sich eine gegenüber der anfänglichen etwas verminderte Aktivität. In einem weiteren Versuch (Abb. 6) wurde der inaktiv gewordene Katalysator 48 Stunden bei Zimmertemperatur der Luft aus-

gesetzt; nach der erneuten Reduktion ergab sich bei der Testung sogar eine bessere Aktivität als zuvor.

Zur Zeit wird an einer breit angelegten Versuchsreihe der Nickel-Magnesium-Mischformiate gearbeitet, da diese Kontakte nach den bisherigen guten Erfahrungen einer Anwendung fähig sind, die der des RANEY-Nickels gleichkommt. Daneben laufen Untersuchungen über andere Mischsalze, über die später zu berichten sein wird.

Rostock, Institut für Katalyseforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1954.