

Über Mischsalzkontakte und ihr Verhalten im Ultraschallfeld. VI

VON WOLFGANG LANGENBECK, HANS DREYER und DIETWART NEHRING

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Im Anschluß an eine frühere Arbeit wird über die Ergebnisse von Reihenmessungen an Ni–Mg-Mischsalzkontakten berichtet. Ein äquimolarer Mischkristall aus Nickelformiat und Magnesiumformiat besitzt die besten Hydriereigenschaften. Durch kurze Ultraschallbehandlung läßt sich die Aktivität von Ni–Mg-Mischformiatkontakten um 60 bis 150% erhöhen. Dagegen läßt sich die Aktivität von Ni–Mg-Mischoxalatkontakten durch Ultraschallung nur wenig steigern; die Aktivität dieser Kontakte ist unabhängig von der primär vorhandenen Kristallgröße. In vielen Fällen lassen sich verbrauchte Kontakte durch einfaches Nachreduzieren regenerieren, wobei auch die erhöhte Aktivität der ultraschallten Kontakte ohne erneute Beschallung bei der Regenerierung wieder erreicht wird.

In einer vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit¹⁾ wurde über die Hydriereigenschaften von Katalysatoren berichtet, die sich durch Zersetzung von Ni–Mg-Mischformiaten im Wasserstoffstrom herstellen lassen. Da dieses Gebiet in der letzten Zeit offensichtlich an Interesse gewinnt²⁾, sollen im folgenden die Ergebnisse einiger Reihenversuche mitgeteilt werden, die sich hauptsächlich mit der Einwirkung von Ultraschall auf Mischsalzkontakte befassen.

1. Die Abhängigkeit der Aktivität von Ni–Mg-Mischformiatkontakten vom Molenbruch und von der Zersetzungstemperatur

Mit Hilfe der bereits in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Testmethode (Hydrierung von Cyclohexen in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur in einer Schüttelente) wurden die Aktivitäten von verschiedenen Ni–Mg-Mischformiatkontakten bei verschiedenen Zersetzungstemperaturen gemessen. Diese Aktivitäten werden dabei fol-

¹⁾ W. LANGENBECK u. H. DREYER, J. prakt. Chem. **1**, 288 (1955).

²⁾ V. DANES u. P. JIRU, Chem. listy (CSR), **50**, 302 (1956).

gendermaßen definiert:

$$\text{Aktivität } A = \frac{\text{cm}^3 \text{ Wasserstoffaufnahme}}{\text{Minute} \cdot \text{g Nickel}}$$

Selbstverständlich sind diese Aktivitätswerte nur als relative Angaben zu werten. Sie sind unter anderem noch abhängig von der Schüttelfrequenz der Ente, von den geometrischen Abmessungen der Ente und der Hydrierapparatur, von der Einwaage an Katalysator und Substrat und von dem benutzten Verdünnungsmittel. Weiterhin spielt noch die

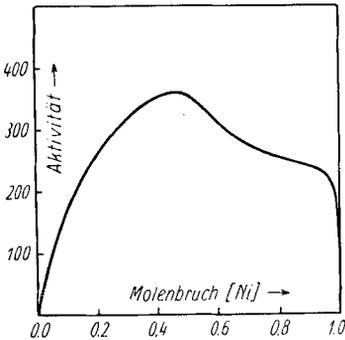


Abb. 1. Abhängigkeit der Aktivität vom Molenbruch, Zersetzungstemperatur 320°

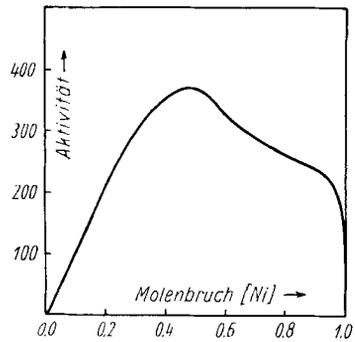


Abb. 2. Abhängigkeit der Aktivität vom Molenbruch, Zersetzungstemperatur 350°

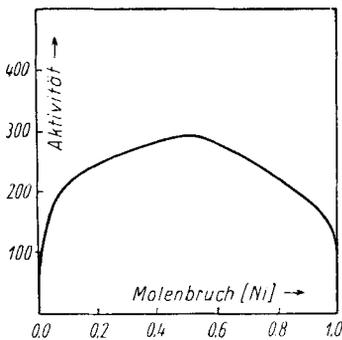


Abb. 3. Abhängigkeit der Aktivität vom Molenbruch, Zersetzungstemperatur 400°

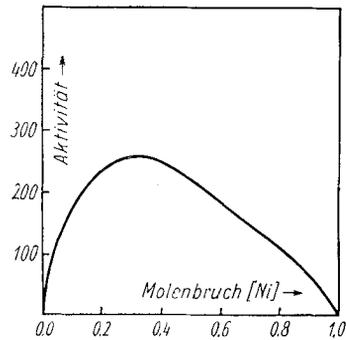


Abb. 4. Abhängigkeit der Aktivität vom Molenbruch, Zersetzungstemperatur 500°

Reinheit der verwendeten Substanzen eine wesentliche Rolle, so daß es zur Erzielung vergleichbarer Resultate unbedingt erforderlich war, alle diese Variablen sorgfältig zu standardisieren.

In den Abb. 1—4 sind nun die Aktivitäten von Ni—Mg-Mischformiatkontakten³⁾ in Abhängigkeit vom Molenbruch und von der Zersetzungstemperatur aufgetragen. Dabei wurden die Aktivitäten unter folgenden Standardbedingungen gemessen:

Katalysatormenge:	200 mg Ni im Kontakt,
Substratmenge:	5 cm ³ Cyclohexen, stets frisch destilliert,
Verdünnungsmittel:	35 cm ³ Benzol, reinst zur Molekulargewichtsbestimmung (KAHLBAUM),
Zersetzungszeit:	2 Stunden,
Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei der Zersetzung:	10 l/h,
Schüttelfrequenz:	120 Hin- und Hergänge pro Minute.

Aus der aufgenommenen Wasserstoffmenge wurde dann nach obiger Formel die Aktivität errechnet. Man erkennt deutlich, daß ein Kontakt, der aus einem äquimolaren Mischkristall hergestellt wurde, über einen weiten Temperaturbereich die besten Hydriereigenschaften besitzt. Im übrigen zeigt aber der stetige Verlauf der Kurven an, daß auch aus Mischkristallen mit anderer Zusammensetzung noch gute Hydrierkontakte hergestellt werden können. Für die praktische Verwendung ist diese relativ geringe Abhängigkeit der Aktivität vom Molenbruch und von der Zersetzungstemperatur zweifellos recht vorteilhaft.

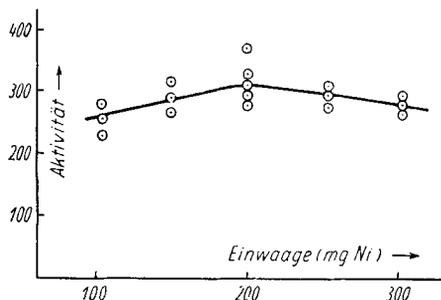


Abb. 5. Abhängigkeit der Aktivität von der Einwaage. Äquimolarer Mischkristall, jeweils 2 Stunden bei 350° zersetzt

In der Abb. 5 ist die Abhängigkeit der Aktivität von der Katalysatoreinwaage dargestellt. Auch hier ist das Aktivitätsmaximum so flach ausgebildet, daß man innerhalb des gemessenen Bereiches von einer nahezu konstanten Aktivität sprechen kann.

2. Die Einwirkung von Ultraschall auf Mischformiatkontakte

Die Beschallungsversuche wurden hauptsächlich an Ni—Mg-Mischformiatkontakten mit dem Molenbruch 0,5 durchgeführt. Die

³⁾ Es sei hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Ausdruck „Mischformiatkontakt“ nur eine Kurzbezeichnung darstellt. Der hydrieraktive Kontakt entsteht durch thermische Zersetzung von Ni—Mg-Mischformiaten im Wasserstoffstrom und besteht aus einem Zweiphasensystem von Nickel und Magnesiumoxyd.

Einwaage betrug hier in den meisten Fällen 100 mg Nickel (im Katalysator), zersetzt wurde 2 Stunden bei 350° C. Die Beschallung — deren Durchführung in unserer früheren Mitteilung genau beschrieben wurde — erfolgte entweder unmittelbar nach der Zersetzung oder nach der ersten Hydrierung. Im ersten Falle wurde die Aktivitätserhöhung nach den sonst mit den gleichen Kontakten erreichbaren Aktivitäten berechnet. Die erzielten Ergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

Aus den beiden Tabellen sind folgende Tatsachen erkennbar:

1. Beschallung mit 800 kHz liefert die größte Aktivitätserhöhung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich mit dieser Frequenz in der vorhandenen Apparatur die höchsten Intensitäten erreichen ließen. Außerdem dringen die Schallstrahlen der 2. und 4. Oberwelle (2,4 und 4,0 MHz) nicht so gut in die Hydrierente ein.

Tabelle 1
Ultraschallbehandlung nach der ersten Hydrierung

Frequenz kHz	Ultraschall		Aktivität		Steigerung %
	HF-Spannung kV	Zeit min	vor Beschallung	nach Beschallung	
800	2,0	2	290	370	27,6
800	4,0	30	293	480	63,8
800	4,0	30	294	493	67,7
800	4,0	30	294	506	72,1
800	4,0	20	340	440	29,4
800	4,0	30	360	600	66,7
800	4,0	30	280	540	92,8
800	4,0	60	280	400	42,3
800	4,0	45	260	440	69,2
800	4,0	60	360	640	77,8
800	4,0	15	360	600	66,7
800	4,0	15	200	440	120,0
800	4,0	5	300	500	66,7
800	4,0	2	460	600	23,3
800	4,0	1	480	600	20,0
800	4,0	5	220	300	36,4
800	2,0	5	440	600	36,4
800	2,0	15	440	460	4,5
800	2,0	5	240	300	20,0
800	5,0	5	300	560	86,7
800	5,0	5	300	480	60,0
2400	4,5	5	360	340	—5,5
4000	4,5	5	300	340	13,3

Tabelle 2
Ultraschallbehandlung unmittelbar nach Herstellung

Frequenz kHz	Ultraschall		Zeit min	Aktivität		Steigerung %
	HF-Spannung kV			vor Beschallung	nach	
800	4,5		5	300	840	180,0
2400	4,5		5	360	600	66,7
2400	4,0		10	300	460	53,7
4000	4,5		5	300	500	66,7
800	5,0		5	300	680	126,7
800	4,8		3	310	860	177,5
800	5,0		3	290	620	113,9
800	5,0		3	310	610	96,7
800	5,0		3	310	800	158,0

2. Beschallung vor der ersten Hydrierung liefert wesentlich höhere Aktivitätssteigerungen als Beschallung nach der ersten Hydrierung. Dieser Effekt ist höchstwahrscheinlich auf das bei der Hydrierung entstandene Cyclohexan zurückzuführen. Bei Zusatz von reinem Cyclohexan vor der ersten Hydrierung und nachfolgender Ultraschallbehandlung wurden nämlich auch erheblich geringere Aktivitätssteigerungen beobachtet.

3. Die höchsten Aktivitäten werden durch kurzzeitige Beschallung mit höchsten Intensitäten erreicht.

Beschallungsversuche von Ni-Mg-Mischformiatkontakten mit anderem Molenbruch verliefen völlig analog. Auch hier wurden Aktivitätserhöhungen von 60–200 % beobachtet. Die absolut höchsten Aktivitäten besitzen jedoch die mit Ultraschall behandelten äquimolaren Mischformiatkontakte.

Die Beschallung von Kontakten, welche aus Ni-Mg Mischoxalaten hergestellt worden waren, zeitigte dagegen völlig andere Ergebnisse. Es ließ sich hier im günstigsten Falle (kurze Beschallung mit hoher Intensität) nur eine Aktivitätssteigerung um etwa 10 % erreichen. Bei länger anhaltender Beschallung nimmt dagegen die Aktivität wieder ab, bis schließlich nach etwa halbstündiger intensiver Beschallung der Kontakt nahezu inaktiv ist.

Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man die wesentlich höhere Aktivität der Mischoxalatkontakte⁴⁾ in Betracht zieht. Offenbar ist in diesen Kontakten schon die maximal mögliche Anzahl von kataly-

⁴⁾ W. LANGENBECK, H. DREYER, D. NEHRING u. J. WELKER, Z. anorg. allg. Chem. 281, 90 (1955).

tisch aktiven Stellen vorhanden. Nach neueren Ansichten⁵⁾ findet ja der Hydriervorgang an einer Fläche statt, und man kann sich gut vorstellen, daß durch längere intensive Ultraschallbehandlung die katalytisch wirksamen Flächen so stark verkleinert werden, daß sie ihre Hydriereigenschaften verlieren.

Damit wird auch die Aktivitätssteigerung bei der Beschallung der Mischformiatkontakte verständlich. Infolge der unterschiedlichen Löslichkeit (Nickelformiat etwa 3%, Magnesiumformiat etwa 14% bei Zimmertemperatur) bestehen die beim Eindampfen gewonnenen Mischkristalle aus einem nickelreichen Kern, auf den nach und nach immer magnesiumreichere Schichten aufwachsen. Bei der Zersetzung bleibt diese Anordnung offenbar innerhalb gewisser mikrokristalliner Bereiche bestehen, so daß man mit Hilfe der starken mechanischen Scherkräfte

des Ultraschalls neue katalytisch aktive Nickelflächen anbrechen kann.

Bei der Ultraschallbehandlung von Mischformiatkontakten erhält man also in den ersten Minuten einen starken Aktivitätsanstieg infolge Erzeugung neuer katalytisch aktiver Flächen; darauf bleibt die Aktivität eine Zeitlang konstant. In diesem Stadium werden also offenbar ebensoviele katalytisch aktive Flächen hergestellt, wie in der gleichen Zeit durch allzu starke Verkleinerung verloren gehen. Bei noch länger anhaltender Beschallung nimmt die Aktivität dann wieder ab. Eine gewisse Stütze erfuhr dieser Mechanismus durch einen Dauer-versuch, bei welchem ein Mischformiatkontakt 6 Stunden lang mit Ultraschall behandelt wurde. Seine Aktivität war nur noch gering.

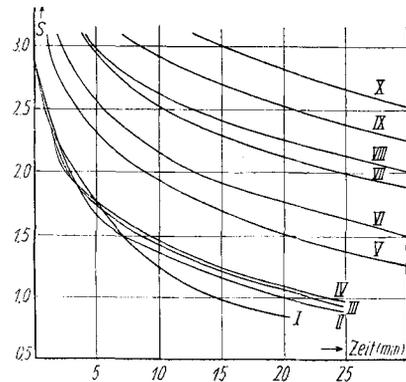


Abb. 6. Zeitliche Abhängigkeit der Katalysator-Suspension nach Schütteln oder Ultraschallbehandlung. I–IV: Gefäß jeweils 15 Sekunden kräftig von Hand geschüttelt; V: 30 Sekunden Ultraschallbehandlung; VI: weitere 30 Sekunden Ultraschallbehandlung; VII: weitere 1 Minute Ultraschallbehandlung; VIII: weitere 2 Minuten Ultraschallbehandlung; IX: weitere 4 Minuten Ultraschallbehandlung; X: weitere 8 Minuten Ultraschallbehandlung. Ultraschallbehandlung erfolgte jeweils mit 4 kV und 800 kHz

Die bei der Ultraschallbehandlung eintretende Teilchenverkleinerung konnte auch durch Trübungsmessungen belegt werden. In Abb. 6 ist eine solche Kurvenschar wiedergegeben, und zwar wurde hier die

⁵⁾ A. EUCKEN, Z. Elektrochem. **53**, 285 (1949); **54**, 108 (1950).

Schwärzung der Suspension gegen die Zeit aufgetragen. Während heftiges Schütteln mit der Hand kaum einen Einfluß auf die Absitzgeschwindigkeit der Suspension ausübt, ist bereits bei kurzer Ultraschallbehandlung ein deutlicher Effekt feststellbar. Bei längerer Ultraschallbehandlung wird die Absitzgeschwindigkeit immer geringer.

3. Die Ausfällung von Mischoxalaten im Ultraschallfeld

Die Ni—Mg-Mischoxalate gaben infolge ihrer außerordentlich geringen Löslichkeit und der damit verbundenen leichten Herstellbarkeit Anlaß zu einer interessanten Versuchsreihe. Es ist nämlich ohne weiteres möglich, die Ausfällung der Mischoxalate unter dem Einfluß von Ultraschall vorzunehmen. Die Ausfällung geschieht dabei zweckmäßigerweise in einem Becherglas mit angeschmolzener Halbphasenplatte, durch die der Ultraschall ja besonders gut und gleichmäßig eindringt. Die Beschallung wurde bei einer Frequenz von 800 kHz mit einer HF-Spannung von 4 kV vorgenommen; die Beschallungsdauer betrug 30 bis 60 Minuten. Mit der Beschallung wurde begonnen, nachdem sich die ersten Kristallisationskeime gebildet hatten, was etwa 1 bis 2 Minuten dauerte.

Die so hergestellten Mischoxalate besitzen eine wesentlich geringere Kristallgröße, was aus den

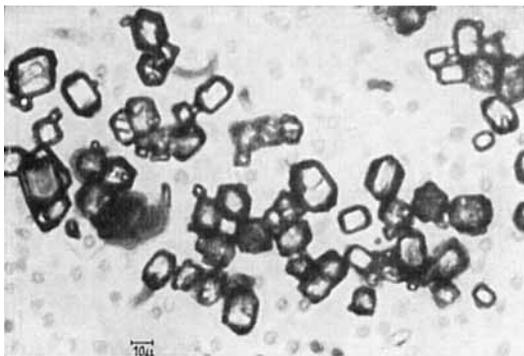


Abb. 7. Normal ausgefälltes Ni—Mg-Mischoxalat, Molenbruch 0,5

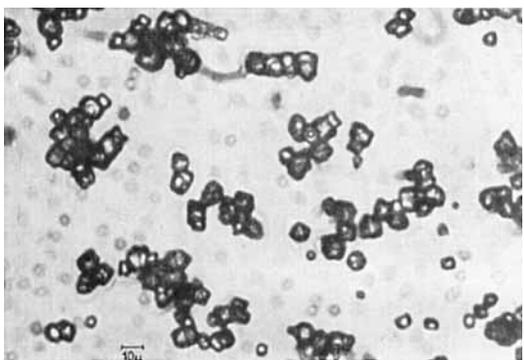


Abb. 8. Unter Ultraschalleinwirkung ausgefälltes Ni—Mg-Mischoxalat. Molenbruch 0,5

Abb. 7 und 8 deutlich zu ersehen ist. Weiterhin fällt auf, daß die unter dem Einfluß von Ultraschall ausgefällten Mischoxalate eine ziemlich kugelförmige Gestalt mit vielen kleinen Flächen besitzen, während

die normal ausgefallten Kristalle einen mehr gestreckten Habitus und größere Flächen zeigen.

Bemerkenswerterweise ist jedoch die Aktivität der beiden Mischoxalate nach ihrer reduzierenden Zersetzung völlig gleich. Es folgt hieraus also die wichtige Tatsache, daß bei den Mischoxalatkontakten die Aktivität von der primär vorhandenen Kristallgröße unabhängig ist.

4. Vergiftungs- und Regenerierungsversuche

Im Laufe verschiedener Meßreihen wurde festgestellt, daß die Mischsalzkontakte auch bei Verwendung bestens gereinigter Substanzen nach und nach ihre Aktivität verlieren. Dieser — auch bei vielen anderen

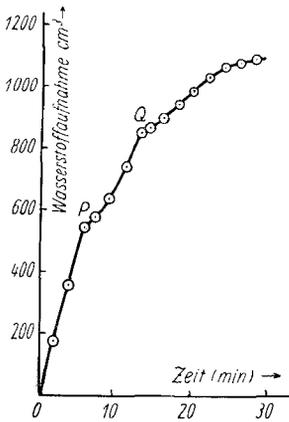


Abb. 9. Vergiftungsversuch. Bei P und Q Vergiftung mit je 2 cm^3 5% Cyclohexanhydroperoxyd

Katalysatoren auftretende — Effekt ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Einen desaktivierenden Einfluß besitzen nach unseren Untersuchungen sowohl Cyclohexan als auch Polymerisationsprodukte des Cyclohexens. Weiterhin sinkt die Aktivität schon bei Gegenwart geringer Wassermengen erheblich ab. Auch durch Sauerstoff oder Peroxyde werden die Kontakte vergiftet, wofür Abb. 9 ein Beispiel gibt.

Bei allen diesen Vergiftungserscheinungen lassen sich die Kontakte aber verhältnismäßig einfach regenerieren. Sie werden einfach abfiltriert und nach dem Verdunsten der Suspensionsflüssigkeit unter den üblichen Bedingungen erneut reduziert. Sie haben dann ihre ursprüngliche Aktivität

in vollem Umfange wieder erreicht. Dies gilt bemerkenswerterweise auch für die mit Ultraschall behandelten Kontakte, die ohne erneute Ultraschallbehandlung bei der Regenerierung ihre erhöhte Aktivität wieder voll erreichen.

Bei Vergiftung mit Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen werden die Mischsalzkontakte schnell inaktiv. Eine einfache Regenerierung durch Nachreduzieren ist in diesen Fällen nicht möglich, die Kontakte müssen vielmehr einem komplizierteren Aufbereitungsprozeß unterworfen werden.

Ein großer Teil der Reihenmessungen wurde von Frau A. WIEDEMANN durchgeführt, wofür ihr auch an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1956.