

Oberfläche und katalytische Aktivität von Nickel-Magnesiumoxyd-Mischkontakten nach LANGENBECK. II

VON G. RIENÄCKER, J. W. BIRCKENSTAEDT und G. TECHEL

Mit 11 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird der Einfluß der Temperatur der reduzierenden Zersetzung von Nickel-Magnesiumformiat-Mischkristallen und Nickel-Magnesiumoxalat-Mischkristallen auf die Oberflächengröße und die katalytische Aktivität der so hergestellten Nickel-Magnesiumoxydkatalysatoren untersucht.

I. Einleitung

In einer früheren Mitteilung wurde über Messungen der Oberflächengröße und der Lösungswärme von Ni—MgO-Mischkontakten berichtet, die durch reduktive Zersetzung von Mischkristallen aus Nickelformiat und Magnesiumformiat bei 350° C nach LANGENBECK¹⁾ hergestellt worden waren. Die Meßergebnisse wurden im Zusammenhang mit den katalytischen Aktivitäten diskutiert, und es wurden Vorstellungen über die Natur der aktiven Nickelkomponente und über die Rolle des Trägers (MgO) entwickelt.

In der vorliegenden Arbeit werden weitere Ergebnisse an derartigen Mischkontakten mitgeteilt; die neuen Ergebnisse beziehen sich auf die Frage der Abhängigkeit der Oberflächengröße und der Aktivität von der Zersetzungs- bzw. Reduktionstemperatur. Die benutzten Testreaktionen wurden durch einige weitere Hydrierungen in flüssiger Phase und in Gasphase erweitert.

Es sind ferner einige Messungen der Oberflächengröße und der Aktivität an Ni—MgO-Mischkontakten ausgeführt worden, die durch Zersetzung der entsprechenden Oxalat-Mischkristalle hergestellt worden waren.

¹⁾ W. LANGENBECK u. A. GILLER, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 64 (1953) u. weitere Arbeiten; Zusammenfassung: W. LANGENBECK, Angew. Chem. **68**, 453 (1956).

II. Oberflächengröße der reduzierten Mischformiat-Kontakte

Die Herstellung der Mischkatalysatoren erfolgte in der schon beschriebenen Art²⁾. Für eine Zersetzungs- und Reduktionstemperatur von 600° C wurde eine aus Supremaxglas angefertigte Reduzier-tasche benutzt.

Die Bestimmung der absoluten Größen der Oberflächen wurde nach der Methode von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET) durch Adsorption von n-Butan bei 0° C durchgeführt³⁾. In Tab. 1 und Abb. 1 sind die Ergebnisse der Oberflächengrößenmessungen bei verschiedenen Zersetzungs- und Reduktionstemperaturen aufgeführt.

Tabelle 1
Oberflächengrößen der Ni-MgO-Kontakte aus Formiat in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur

Zusammensetzung (Mol-% Ni/MgO)	Oberflächengröße (m ² /g) bei Reduktionstemperatur von		
	350° C	450° C	600° C
100/0	7,5	—	—
88,2/11,8	39,5	25,7	11,2
71,5/28,5	77,8	44,0	—
60,9/39,1	111,2	—	—
49,2/50,8	—	88,0	35,5
44/56	166,0	—	—
31/69	195,0	—	53,6
22,4/77,6	230,0	129,0	—
11,4/88,6	275,0	—	87,0
3/97	280,0	163,0	101,0

Abb. 1 zeigt, daß die Werte der Oberflächengröße fallen bei Erhöhung der Zersetzungs- und Reduktionstemperaturen von 350° C auf 450° C und 600° C; eine Erhöhung von 350° C auf 450° C verringert die Oberflächengrößen bei allen Zusammensetzungen auf etwa 60% der bei 350° C gefundenen Werte. Eine weitere Erhöhung auf 600° C läßt die Oberflächengrößen auf etwa 30% absinken.

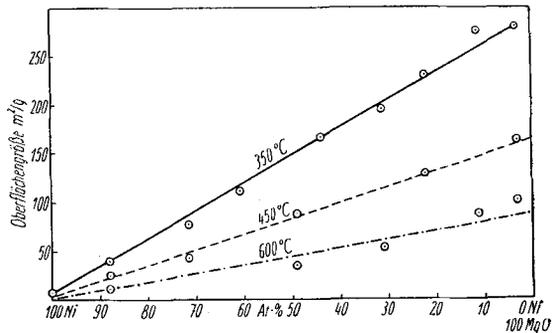


Abb. 1. Oberflächengrößen der zersetzten Mischkontakte (aus Formiat) bei verschiedenen Reduktionstemperaturen

²⁾ G. RIENÄCKER, M. SCHUBERT-BIRCKENSTAEDT, J. W. BIRCKENSTAEDT u. H. WALTER, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 59 (1955).

³⁾ G. RIENÄCKER u. S. UNGER, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 47 (1954).

III. Oberflächengröße der reduzierten Mischoxalat-Kontakte

Herstellung der Katalysatoren:

Berechnete Mengen Nickel- und Magnesiumnitratlösungen wurden zusammengegeben, die Nickelmagnesiumoxalat-Mischkristalle dann durch Zugabe von Oxalsäurelösung ausgefällt. Die gefällten Oxalate wurden mit dest. H₂O gewaschen und bei 120° C getrocknet. Die Zusammensetzung der Präparate wurde analytisch bestimmt.

Tabelle 2

Oberflächengrößen der Ni-MgO-Kontakte aus Oxalat in m²/g

Zusammensetzung (Mol-% Ni/MgO)	zersetzt und reduziert bei:		
	350° C	450° C	600° C
100/0	9,6	9,0	3,5
86,8/13,2	165,1	43,5	15,0
73/27	217,2	88,0	24,0
44,9/65,1	290,5	—	—
41/59	—	185,0	—
29,8/70,2	348,0	—	—
28,5/71,5	—	230,0	156,0
26,5/73,5	340,5	—	—
15,2/84,8	336,5	—	—
10,1/89,9	—	256,0	212,0
5,4/94,6	206,5	300,5	—

Zur Reduktion wurden die betreffenden Mischoxalate bei 350° C, 450° C und 600° C in üblicher Weise im Wasserstoffstrom behandelt. Bei der reduktiven Zersetzung erwies sich, daß die Mischoxalate insbesondere bei 350° C Reduktionstemperatur bei steigendem Magnesiumgehalt nicht vollständig zersetzt wurden. Analytische Bestimmungen ergaben, daß zwar Nickeloxalat fast vollständig zu Metall reduziert wurde, daß aber Magnesiumoxalat nicht quantitativ zum Oxyd zersetzt wird. Die Oxalatbestimmung geschah titrimetrisch mit KMnO₄; Carbonatbestimmungen wurden nach BRUCHHAUSEN durch Auffangen des ausgetriebenen CO₂ in Ba(OH)₂ und Rücktitration der nicht verbrauchten Lauge ausgeführt. Analysen, die mehrfach durchgeführt wurden, ergaben folgende Mittelwerte:

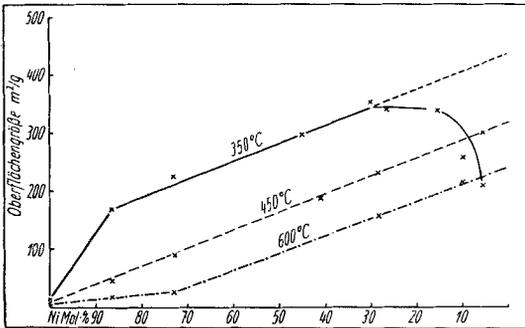


Abb. 2. Oberflächengrößen der zersetzten Mischkontakte aus Oxalat bei verschiedenen Reduktionstemperaturen

a) reines Ni aus Ni-Oxalat (350°): 0,04% C₂O₄²⁻; 0% CO₃²⁻;

b) 44,9/55,1 Mol-% Ni/MgO (350° C): 13,6% C₂O₄²⁻; 0,3% CO₃²⁻;

c) 5,4/94,6 Mol-% Ni/MgO (350° C): 53,3% C₂O₄²⁻; 0,03% CO₃²⁻.

Bei einer Reduktions- und Zersetzungstemperatur von 450° C und darüber enthielten die reduzierten Kontakte höchstens Spuren von Oxalat (weit unter 1%).

Die Mittelwerte der Oberflächengrößen an den so reduzierten Kontakten sind in Tab. 2 und Abb. 2 wiedergegeben.

Ein Vergleich der Abb. 1 und 2 zeigt, daß die Oberflächen der aus Oxalat hergestellten Kontakte wesentlich größer sind als die Oberflächen der Kontakte aus Formiat⁴⁾. Der von der Linearität stark abweichende Verlauf der 350° C-Kurve in Abb. 2 ist ohne Zweifel darauf zurückzuführen, daß Magnesiumoxalat bei diesen Zersetzungstemperaturen nur zum Teil in Oxyd übergegangen ist. Offenbar ist das entstandene Gemenge von Magnesiumoxyd und Magnesiumoxalat wesentlich höher dispers als das reine Magnesiumoxalat, das läßt sich aus der wesentlich kleineren Oberfläche der Mischung mit 94,6% MgO folgern.

IV. Hydrierungsaktivität gegenüber Zimtsäuremethylester in flüssiger Phase

Als Testreaktion auf die katalytische Aktivität ist die Hydrierung des Zimtsäuremethylesters untersucht worden. Die Hydrierung wurde in der schon früher benutzten Weise bei Raumtemperatur in einer Schüttelzelle an Kontakten aus Formiat durchgeführt. Entsprechend der Abnahme der Oberflächengröße der Mischformiat-Kontakte mit steigender Zersetzungstemperatur wäre auch eine gewisse Abnahme der Aktivität zu erwarten. In Tab. 3 sind die gemessenen Werte wiedergegeben, in der Abb. 3 die dieser Tabelle entsprechenden Werte.

In Abb. 4 ist die Aktivität pro g Metallinhalt und in Abb. 5 die spezifische Aktivität, also die Aktivität bezogen auf die gleiche Oberflächengröße, wiedergegeben. Es fällt auf, daß die Hydrieraktivität der Kontakte mit 70–20% Ni bei Erhöhung der Zersetzungs- bzw. Reduktionstemperatur von 350° C auf 450° C auf rund

Tabelle 3
Hydrieraktivität der Ni/MgO-Kontakte aus Formiat (pro g Katalysator) in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur

Zusammensetzung Mol.-% Ni/MgO	Hydrieraktivität/g Katalysator bei Reduktionstemperatur von:		
	350° C	450° C	600° C
100/0	1,15	0	0
88,2/11,8	3,75	1,0	0
71,5/28,5	8,4	0,5	—
49,2/50,8	12,0	2,8	0,25
44/56	22,0	—	—
31/69	19,2	4,4	—
22,4/77,6	21,0	3,6	1,0
11,4/88,6	5,0	3,0	0,9
3/97	0	0	0

⁴⁾ V. DANEŠ und P. JÍRŮ [Chem. Listy 50, 302 (1956)] haben unter anderen Zersetzungsbedingungen das gleiche beobachtet und sogar noch größere Oberflächenwerte bei Oxalatkontakten gefunden.

10–20% abfällt; sie fällt also wesentlich stärker ab als die Oberflächengröße. Bei Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 600°C

beobachtet man das gleiche. Die aktiven Nickelteilchen sind also in diesen Katalysatoren zwar nicht so empfindlich wie in reinem dispersen Nickel ohne MgO-Zusatz, die Aktivitätsabnahme ist aber jedenfalls größer, als der Abnahme der gesamten Oberfläche entspricht.

Wesentlich beständiger ist jedoch der Kontakt mit nur rund 10% Nickel, der an sich keine große Hydrieraktivität besitzt.

Auch die spezifischen Aktivitäten (siehe Abb. 5) geben einen Einblick in die Qualität der Ni/MgO-Kontakte. Die spezifischen Aktivitäten der bei 350°C zersetzten und reduzierten Mischkontakte bleiben, wie schon früher gefunden wurde, bis zu 22 Atom-% Nickelgehalt unter Berücksichtigung einer zulässigen Fehlerbreite konstant, dies spricht dafür, daß trotz des abnehmenden Nickelgehaltes ein immer größerer Anteil des im Katalysator vorhandenen Nickels katalytisch wirksam wird. Auch die bei 450°C zersetzten und reduzierten Kontakte haben bis zu 10 Atom-%

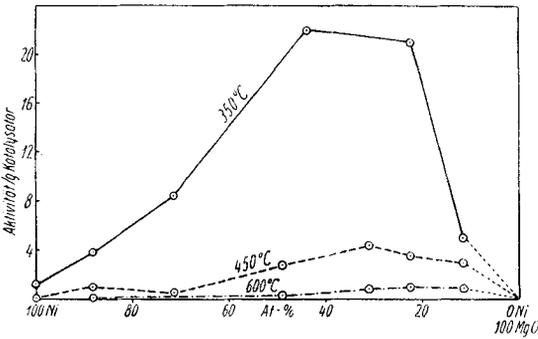


Abb. 3. Aktivitäten gegenüber der Hydrierung von Zimtsäuremethylester bei verschiedenen Reduktionstemperaturen (Ni-MgO aus Formiat)

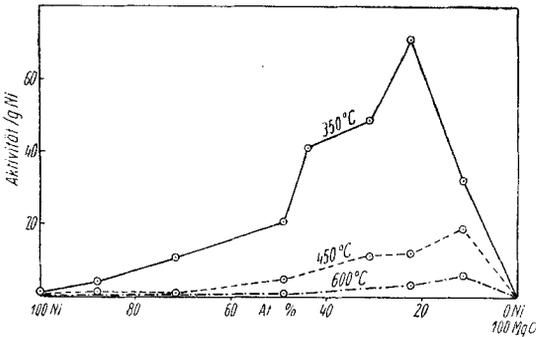


Abb. 4. Aktivität pro g Metallinhalt bei der Zimtsäuremethylesterhydrierung bei verschiedenen Reduktionstemperaturen (Ni-MgO aus Formiat)

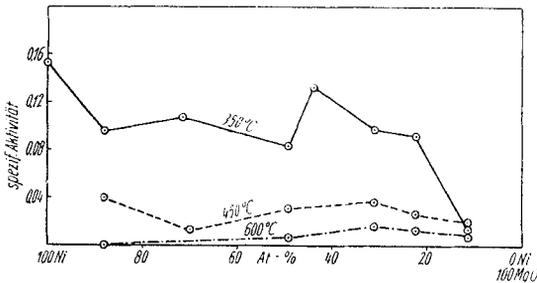


Abb. 5. Spezifische Aktivität bei der Zimtsäuremethylesterhydrierung bei verschiedenen Reduktionstemperaturen (Ni-MgO aus Formiat)

Ni-Gehalt eine zwar auffallend geringe, aber konstante spezifische Aktivität. Für die bei 600° C zersetzten und reduzierten Kontakte ist sogar ein Ansteigen der spezifischen Aktivität festzustellen. Insgesamt gesehen, werden mit zunehmender Reduktions- und Zersetzungstemperatur die spezifischen Aktivitäten kleiner, also nimmt die Aktivität nicht proportional der Oberflächenverminderung ab, sondern wird stärker. Daß, wie schon früher dargelegt, das Magnesiumoxyd durch seine große Oberflächenentwicklung der ausschlaggebende Faktor für die guten katalytischen Eigenschaften der Kontakte ist, geht auch aus Abb. 4 hervor.

Als Ordinatenwerte sind die Aktivitäten pro g Metallinhalt für die Zimtsäuremethylesterhydrierung bei den drei Zersetzungs- und Reduktionstemperaturen aufgetragen. In einem Kontakt mit ungefähr 15/85 Mol-% Ni/MgO hat das Ni auf dem MgO als Trägermaterial seine beste Hydrieraktivität.

Wir haben ferner die Hydrieraktivität der Ni/MgO-Kontakte bei der Zimtsäuremethylester- und der Zimtsäurehydrierung unter verschiedenen Aciditätsbedingungen geprüft. Den Hydrieransätzen wurden bis zu 16 Gew.-% Essigsäure (Eisessig) bzw. bis zu 8 Gew.-% Lauge (KOH fest) zugesetzt. Abb. 6 zeigt, daß der Säurezusatz die Hydrieraktivität eines 29/71 Mol-% Ni/MgO-Kontaktes bedeutend verbessert. Die optimale Wirkung wird bei 5–8 Gew.-% Essigsäurezusatz erreicht. Weitere Essigsäurezusätze lassen die Aktivität wieder abfallen.

KOH-Zusatz in kleineren Mengen ist ohne Einfluß auf die Hydrieraktivität, während ab 4 Gew.-% KOH-Zusatz die Hydrieraktivität absinkt. Zimtsäuremethylester wird durchschnittlich um den Faktor 2 schneller hydriert als Zimtsäure. Nach dem Essigsäure-Zusatz zeigte der Hydrieransatz eine schwach grüne Färbung, es wurde also etwas Nickel gelöst. Es wäre denkbar, daß geringe Mengen Essigsäure noch zusätzliche aktive Nickelteilchen freilegen, bis bei zu hoher Essigsäurekonzentration die aktiven Nickelteilchen wieder zerstört werden und die Hydrieraktivität dementsprechend sinkt.

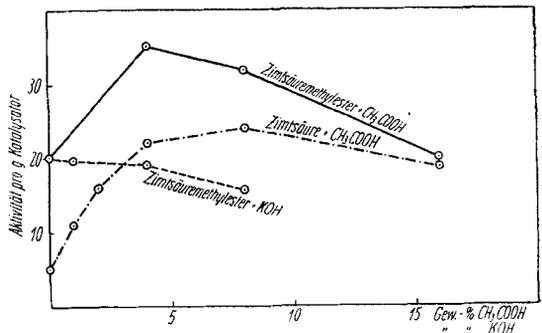


Abb. 6. Hydrieraktivitäten eines 29/71 Mol-% Ni/MgO-Kontaktes mit CH_3COOH - und KOH -Zusatz (Katalysator aus Formiat)

Hydrieraktivität absinkt. Zimtsäuremethylester wird durchschnittlich um den Faktor 2 schneller hydriert als Zimtsäure. Nach dem Essigsäure-Zusatz zeigte der Hydrieransatz eine schwach grüne Färbung, es wurde also etwas Nickel gelöst. Es wäre denkbar, daß geringe Mengen Essigsäure noch zusätzliche aktive Nickelteilchen freilegen, bis bei zu hoher Essigsäurekonzentration die aktiven Nickelteilchen wieder zerstört werden und die Hydrieraktivität dementsprechend sinkt.

V. Hydrierung in der Gasphase

Ausführlicher wurde als Testreaktion die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan benutzt



die bereits bei 75°C vor sich geht und zwischen 170°C und 190°C eine maximale Ausbeute an Cyclohexan liefert. Der Vorteil dieser Reaktion ist die Einfachheit der Versuchsdurchführung und der Analyse der Reaktionsprodukte.

Die Apparatur zur Benzol- bzw. auch zur Acetonhydrierung ist schematisch in Abb. 5 wiedergegeben. Die Apparatur besteht aus der Wasserstoffreinigung A mit eingebautem Strömungsmesser nach WOBSEr, dem Gassättiger B mit einer Glasfritte (G 2), welcher zur Aufrechterhaltung eines konstanten Benzol- bzw. Acetondampfdruckes in einen Thermostaten eingebaut ist; dem Katalysatorrohr C mit einem Flüssigkeitsheizbad (Diglykol), welches mit einem Kontaktmanometer, Relais und elektrischer Heizung auf 140°C temperaturkonstant gehalten wird und dem kleinen Kolben D, welcher in ein Kühlbad (Eis + Wasser) taucht.

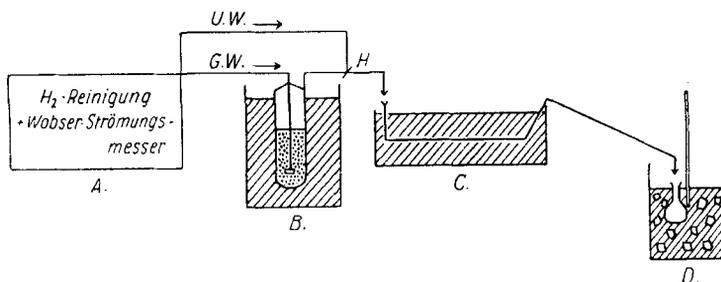


Abb. 7. Apparatur zur Hydrierung in der Gasphase

Zur Füllung wurde das Katalysatorrohr herausgenommen und die Katalysatorsuspension (Katalysator + Benzol) aus der Reduziertasche in das Rohr gespült. Nach dem Wiedereinsetzen wurde das Diglykolbad langsam aufgeheizt und das Benzol im Wasserstoffstrom über UW abgedampft. Hatte das Diglykolbad die gewünschte Temperatur von 140°C erreicht, wurde der Hahn H auf den Gasweg GW umgeschaltet. Der Gassättiger B wurde durch einen Thermostaten auf 35°C konstant gehalten. Bei dieser Temperatur ergibt sich ein Benzoldampfdruck von 146 Torr, also ein molares Mischungsverhältnis von Benzol zu Wasserstoff wie 1:4,2, es ist gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 ein ausreichender Wasserstoffüberschuß vorhanden. Am WOBSEr-Strömungsmesser konnte die Wasserstoffgeschwindigkeit (20 Liter pro Stunde) überwacht werden. Die Zuleitung vom Gassättiger zum Katalysatorrohr muß kurz sein, um eine Kondensation des Benzoldampfes zu verhindern. Die Kondensation und Sammlung der Reaktionsprodukte erfolgte in dem kleinen Schlickkolben D mit ange-setztem Steigrohr. Die Höhe des Umsatzes wurde durch Messung des Brechungsindex in einem ABBÉ-Refraktometer bestimmt.

Es wurde weiterhin Aceton zu Isopropylalkohol hydriert. Bei der Acetonhydrierung wurde der Gassättiger auf eine Temperatur von 30°C gebracht. Aceton hat bei 30°C einen Dampfdruck von 270 Torr, und es ergibt sich so ein molares Mischungsverhältnis von Aceton zu Wasserstoff wie 1:1,82. Auch hier ist gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 ein ausreichender Wasserstoffüberschuß vorhanden.

In der Tab. 4 und Abb. 8 sind die prozentualen Umsätze von Benzol zu Cyclohexan und Aceton zu Isopropylalkohol gegen Mol-% Ni/MgO (Reduktions- und Zersetzungstemperatur 350° C) aufgetragen. Absolute Vergleiche sind wegen der verschiedenen stöchiometrischen Mischungsverhältnisse von Benzol zu Wasserstoff und Aceton zu Wasserstoff nicht möglich. Reines Nickel aus Formiat hydriert unter diesen Versuchsbedingungen nicht oder nur wenig.

Bei einem Vergleich der Abb. 3 und 8 fällt auf, daß Mischkontakte von geringem Nickelgehalt gerade Aceton und auch Benzol gegenüber die größte Aktivität besitzen. Sogar ein Kontakt mit nur 3 Atom-% Nickel ist gegenüber Aceton noch recht wirksam.

Bei den Nickel-Magnesiumoxyd-Kontakten, die aus Oxalat reaktiv hergestellt worden waren, ist der Einfluß der Reduktionstemperatur auf die katalytische Aktivität gegenüber der Benzol-Hydrierung untersucht worden. Abb. 9 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Ein Vergleich mit der Abb. 3 zeigt, daß die Mischkontakte aus Oxalat außerordentlich viel weniger temperaturempfindlich sind, vor allem bei kleineren Nickelgehalten.

Tabelle 4

Hydrierung von Benzol und Aceton in der Gasphase an Ni/MgO-Mischkontakten aus Formiat, Reduktionstemperatur 350° C (Aktivität pro g Katalysator)

Zusammensetzung Mol-% Ni/MgO	% Umsatz Benzol zu Cyclohexan	% Umsatz Aceton zu Isopropylalkohol
100/0	0,0	3,5
88,2/11,8	19,0	28,0
71,5/28,5	32,0	33,0
44/56	40,0	36,0
31/69	46,0	36,5
22,4/77,6	46,0	42,0
11,4/88,6	29,0	44,5
3/97	0,0	38,0
0,7/99,3	—	11,0
RANEY-Ni	53,0	35,0

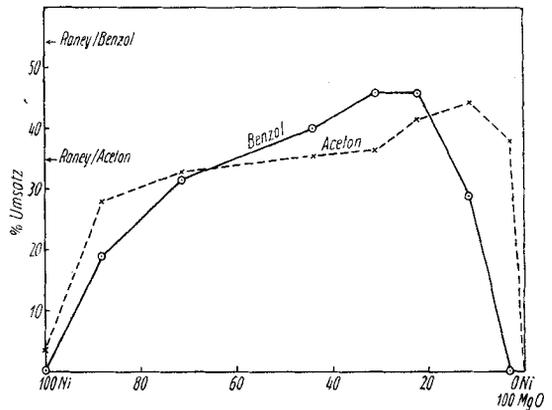


Abb. 8. Hydrierung von Benzol und Aceton in der Gasphase an Ni/MgO Mischkontakten aus Formiat, Reduktionstemperatur 350° C (Aktivität pro g Katalysator)

VI. Einige Beobachtungen über die Aktivität gegenüber anderen Substraten

Mit zwei ausgewählten Kontakten wurden noch eine Anzahl organischer aliphatischer und aromatischer Verbindungen hydriert. Als Katalysator für die Hydrierung in der Schüttelente wurde ein Kontakt mit 44/56 Mol-% Nickel-Magnesiumoxyd, für die Hydrierung in der Gasphase einer mit 29/71 Mol-% Nickel-Magnesiumoxyd aus Formiat benutzt.

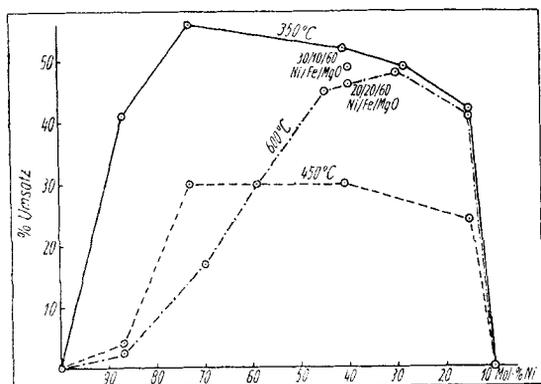


Abb. 9. Benzolhydrierung an Ni/MgO-Kontakten aus Oxalat bei 140° C mit 201 H₂/h (Reduktionstemperatur 350°, 450° u. 600° C)

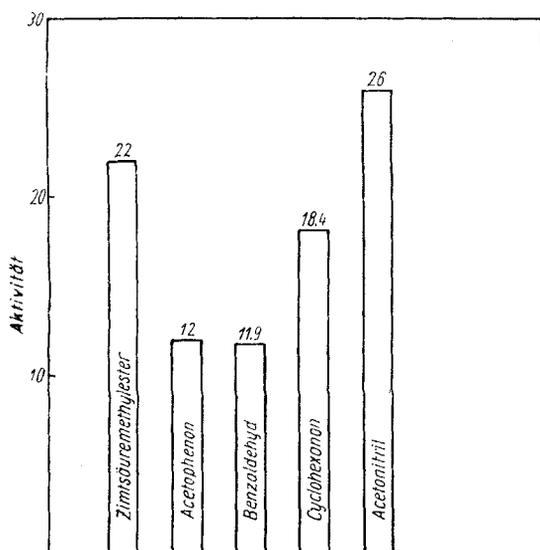


Abb. 10. Hydrierung verschiedener organ. Substanzen in der Schüttelente mit 1g Ni/MgO (44/56 Mol-%, aus Formiat) in 75 cm³ Äthanol

Die Hydrierungen der organischen Substanzen in der Schüttelente erfolgten in Äthanol. In Abb. 10 sind die Hydrieraktivitäten schematisch aufgetragen. Sämtliche Hydrierversuche mit den organischen Substanzen ergaben den theoretischen Wasserstoffverbrauch. Die Substrate wurden vor ihrem Einsatz auf Reinheit und theoretischen Schmelz- bzw. Siedepunkt geprüft. Der Zimtsäuremethylester und das Cyclohexanon wurden vergleichsweise mit RANEY-Nickel nach dem üblichen Verfahren hydriert. Bei der Hydrierung von Zimtsäuremethylester mit RANEY-Nickel wurde eine Aktivität von 44 gefunden gegenüber 22 mit Nickel-Magnesiumoxyd. Gegenüber Cyclohexanon hatte das RANEY-Nickel

eine Aktivität von 11,5, dagegen das verwendete Nickel-Magnesiumoxyd 18,4. Benzaldehyd wurde unter Verwendung von RANEY-Nickel mit einer Aktivität von 22, mit Nickel-Magnesiumoxyd mit einer Aktivität von 11,9 hydriert.

Die Hydrierung in der Gasphase bei 140°C erfolgte in der bereits beschriebenen, jedoch etwas abgeänderten Apparatur.

Um den notwendigen Dampfdruck zu erhalten, mußte der Vergaser in einem Diglykolbad je nach dem gewünschten Dampfdruck teilweise bis auf 130°C erhitzt werden. Es wurde mit der dreifachen Menge des stöchiometrisch notwendigen Wasserstoffs gearbeitet. Die Inbetriebnahme der Hydrierapparatur erfolgte in der Weise, daß zuerst über GW der Luftraum über der organischen Substanz in dem Vergaser mit Wasserstoff gespült wurde. Anschließend wurde auf UW umgeschaltet und das Katalysatorrohr in dem Diglykolbad auf 140°C gebracht und die zum Abdecken des Nickel-Magnesiumoxyd-Kontaktes benutzte Flüssigkeit (Benzol) abgedampft. Sodann wurde wieder auf GW umgeschaltet und der Vergaser im strömenden Wasserstoff auf die notwendige Temperatur gebracht. Die Umsätze wurden durch refraktometrische Untersuchung der Reaktionsprodukte bestimmt. Für die einzelnen organischen Substanzen wurden zuvor die notwendigen Eichkurven zur Bestimmung der Brechungsindizes experimentell ermittelt.

In Abb. 11 sind die prozentualen Umsätze bei der Hydrierung von Aromaten aufgetragen. Auch hier ist nur eine kleine Auswahl getroffen worden, aber die gefundenen Ergebnisse zeigen die zum Teil recht guten Umsätze, wenn man berücksichtigt, daß mit einer Gasgeschwindigkeit von 20 Litern/Stunde in einem Katalysatorrohr von 15 mm Durchmesser und einer Katalysatorschichtlänge von etwa 100 mm und einer Höhe von 1 mm gearbeitet wurde.

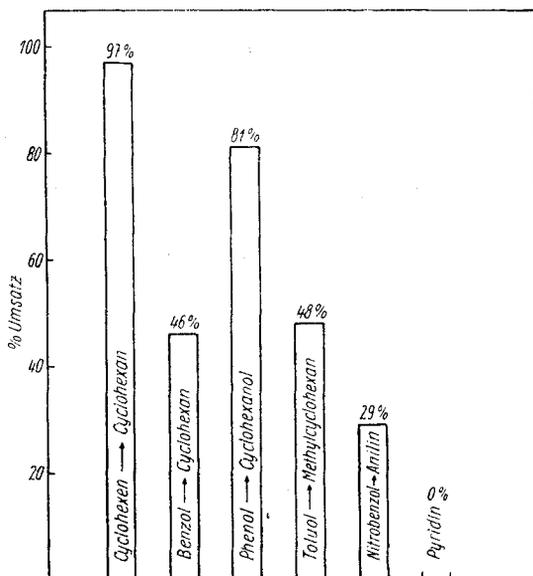


Abb. 11. Hydrierung von Aromaten in der Gasphase bei 140°C mit 1 g Ni/MgO (29/71 Mol-%, aus Formiat)

Toluol erbrachte unter diesen Versuchsbedingungen einen Umsatz zu Methylcyclohexan von 48%. Aus Tab. 5 geht der Einfluß der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit hervor. Bei Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit von 20 auf 10 Liter/Stunde und Er-

Tabelle 5

Ver- such Nr.	Vergaser- temperatur	Toluol mm Hg 1:1 = Toluol:3 H ₂	Temp. des Katalysa- torrohres	Strömungs- geschw. l/h	%-Umsatz
1	40° C	60 mm = 1:4	140° C	20 l/h	48%
2	40° C	60 mm = 1:4	140° C	10 l/h	70%
3	40° C	60 mm = 1:4	160° C	10 l/h	79%
4	40° C	60 mm = 1:4	160° C	20 l/h	53%
5	65° C	180 mm = 1:4	160° C	20 l/h	35%
6	65° C	180 mm = 1:1,2	160° C	10 l/h	50%
7	Hydrierung im Autoklav (5g Katalysa- tor — 500 cm ³ Toluol)	Maximaldruck 110 atü H ₂ in mehreren Anteilen aufge- drückt	120° C	in 5 h	92%

Hydrierung von Toluol zu Methylcyclohexan in der Gasphase unter verschiedenen Bedingungen mit 29/71 Mol-% Ni/MgO bei 350° C zersetzt und reduziert

höhung der Temperatur des Katalysatorrohres von 140° C auf 160° C stieg der Umsatz bei der Hydrierung von Toluol zu Methylcyclohexan von 48% auf 79%.

Rostock, Institut für Katalysforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin;

Berlin, I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1956.