

Untersuchungen über Mischkatalysatoren. I. Über die Promotorwirkung des Molybdäns und Wolframs auf den Nickelkatalysator für die Hydrierung.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 30. Oktober 1942.)

Einleitung. Bei der Hochdruckhydrierung sind die Molybdän- und Wolframkatalysatoren in ihrer Wirksamkeit vortrefflich. Dazu pflegen sie gewöhnlich widerstandsfähig gegen Katalysatorgifte zu sein. Es ist erstaunlich, dass die Katalysatorgifte wie z.B. Schwefel in ihrer Wirkung verbessert werden. Bei der Normaldruckhydrierung haben Molybdän und Wolfram keine katalytische Wirkung, ihre Oxyde wirken dehydrierend.

Welche Ergebnisse zeigen nun die Zusätze des Molybdäns oder des Wolframs zu dem Nickel, das bei der Normaldruckhydrierung eine vorzügliche, katalytische Fähigkeit zeigt? Eine eingehende Beantwortung dieser Frage steht noch aus. Es gibt nur wenige im Zusammenhang damit stehende Untersuchungen und Patente. Von Schwab und Nakamura⁽¹⁾ wurde die Hydrierung des Äthylens durch den Nickel-Molybdänkatalysator reaktionskinetisch erforscht. Kingman und Rideal⁽²⁾ teilten mit, dass die molybdänhaltige Heteropolysäure als Katalysator bei der Normaldruckhydrierung des Phenols bei 450°C. in Anwendung kam, und die phosphor-, nickel-, chrom- und siliziumhaltigen Verbindungen wirksam waren. Soviel der Verfasser weiß, sind ähnliche Studien über Nickel-Wolframkatalysatoren nicht zu finden. Ferner sind japanische Patente vorhanden, wo das Hinzufügen von Molybdän bezw. Wolfram zum Nickelkatalysator bei der Hydrierung des Naphthalins vorteilhaft ist, so dass

(1) G.-M. Schwab und H. Nakamura, *Z. physik. Chem.*, B **41** (1938), 189.

(2) F. E. T. Kingman und E. K. Rideal, *Nature*, **137** (1936), 529; *Trans. Faraday Soc.*, **33** (1937), 784.

der binäre Nickel-Molybdänkatalysator bei der Hydrierung ungesättigter und aromatischer Verbindung verwendet wird.⁽³⁾⁽⁴⁾

Nun wird die katalytische Wirkung bei der katalytischen Reaktion durch den aktiven Teil des Katalysators hervorgebracht und es ist anzunehmen, dass der an der katalytischen Reaktion teilnehmende aktive Teil auf die chemische Zusammensetzung des Reaktionsstoffes beschränkt wird. Es ist also unmöglich, dass man aus den, mit gewissen Stoffen erhaltenen Ergebnissen ohne weiteres auf das Verhalten anderer Stoffe schliesst. Da ähnliche Studien außerdem noch nicht genug durchgeführt sind, so ist es sehr gefährlich, wenn man aus einigen Beispielen allgemeine Tatsachen folgert.

In der vorliegenden Arbeit wurden Versuche durchgeführt, bei welchen es sich um die Reaktion Benzol → Zyklohexan handelt, die zur typischen Hydrierung gehört, um die Promotorwirkung des Molybdäns und Wolframs auf das Nickel bei der Normaldruckhydrierung zu erforschen.

Versuchsausführung und -ergebnisse.

(1) Vergleich der hydrierenden Wirkung.

Das Bildungsprodukt bei der Hydrierung des Benzols ist Zyklohexan, wie folgende Formel zeigt:



Misst man das spezifische Gewicht oder den Brechungskoeffizienten des Bildungsöls, so kann man dadurch die hydrierende Wirkung des Katalysators erfahren. Bei vorliegender Untersuchung wurde das spezifische Gewicht des Bildungsöls, der Bequemlichkeit halber, gemessen und die hydrierende Wirkung der Katalysatoren verglichen.

	sp. G. (d_4^{20})	Brech.-exp. (n_D^{20})
Benzol	0.8788 ⁽⁵⁾	1.50137 ⁽⁷⁾
Zyklohexan	0.7781 ⁽⁶⁾	1.4264 ⁽⁸⁾

Verhältnis von Wasserstoff zu Benzol. Durch die mit Benzol gefüllte besondere Waschflasche wurde der Wasserstoff mit Benzoldampf gesättigt. Der Thermostat mit dem ersten Sättiger wurde auf 25.0°C. der mit dem zweiten Sättiger auf 20.4°C. gehalten. Das Verhältnis des Wasserstoffes zum Benzol bei 20.4°C. unter dem jeweiligen Luftdruck wurde aus dem Dampfdruck des Benzols auf 9:1 berechnet.⁽⁹⁾

Menge des Katalysators. Um den Vergleich der hydrierenden

(3) Japanisch Patent, 87,036; 87,253.

(4) Japanisch Patent, 109,029.

(5) Brühl, *Ann.*, **200**, 185; *Ber.*, **27**, 1066.

(6) M. Bourguel, *Bull. soc. chim.*, [4] **41**(1927), 1475.

(7) Brühl, *Ann.*, **200**, 185.

(8) M. Bourguel, *Bull. soc. chim.*, [4] **41**(1927), 1475.

(9) Dejardin, *Ann. Physik*, [9] **11**(1913), 253.

Fähigkeit einwandfrei zu gestalten, wog das als Katalysator angewandte Nickelmetall immer 0.5 g. Also ist die Kontaktzeit, je nach dem einzelnen spezifischen Gewicht des Katalysators, verschieden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes war bei der Raumtemperatur 60 ccm./min. und die Kontaktzeit ungefähr eine Sekunde.

Reduktion des Katalysators. Der im später beschriebenen Prozess hergestellte Katalysator wurde ohne Sintern und Oxydieren ohne weiteres in die Reaktionsröhre eingefüllt, der Wasserstoff durchgelassen und dann erhitzt. Es wurde bei einer Reduktionstemperatur von 450°C. und einer Reduktionszeit von 1 Std. gearbeitet, da hierbei beim Vorversuch optimale Wirkung nachgewiesen worden war.

Reaktionstemperatur. Der Katalysator wurde nach der Reduktion unter Durchleiten von Wasserstoff abgekühlt und erst bei 200°C., durch das Umstellen des Hahnes, in den Benzolsättiger eingeführt. Nach einer halben Stunde wurde die Vorlage mit flüssigem Sauerstoff oder Kohlensäure-Eis abgekühlt und so das Bildungsöl kondensiert. Das spezifische Gewicht des Bildungsöls wurde drei Stunden nach Versuchsbeginn bestimmt.

Wasserstoff. Entweder der in der Bombe gefüllte Elektrolytwasserstoff, oder der mittelst Elektrolyse von Alkalilauge mit Nickelelektroden selbstverfertigte Wasserstoff, wurde zunächst in die Flasche für die Gasfüllung eingefüllt und verwendet. Überdies wurden geringe Menge von Sauerstoff im Ausgangswasserstoff entfernt, indem dieser durch Pyrogallol und erhitzten Platinabest durchgeleitet wurde.

Benzol. Um das Ausgangsbenzol herzustellen, wurde das Handelsbenzol nach der normalen Behandlung mit konz. Schwefelsäure mit Eis abgekühlt, abgeschieden, unter Zusatz von Natriummetall destilliert und auf einem bestimmten Siedepunkt gehalten. Das spezifische Gewicht des raffinierten Benzols stimmte mit dem oben Erwähnten überein.

Katalysator. Nickel: Das angewandte Nickelkarbonat, wurde durch Fällung der wässrigen Lösung von Nickelnitrat (hergestellt von der Firma Kojima, reinst mit Garantieschein) mit Kaliumkarbonat (hergestellt von der Firma Katayama, reinst mit Garantieschein) bereitet. Molybdän: Eine wässrige Lösung von Ammoniummolybdat des Handels, der verdünnte Salpetersäure (sp. Gew. 1.16) zugesetzt wurde, wurde stehen gelassen, der Niederschlag filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Der analytische Wert stimmte mit dem von Molybdänsäure $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ einwandfrei überein.⁽¹⁰⁾ Dieses Produkt wurde in Ammoniakwasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde alsdann das obengenannte Nickelkarbonat hinzugefügt, so dass der Mischkatalysator entstand. Wolfram: Ammoniumwolframat des Handels (hergestellt von der Firma Takeda) kam hierbei zur Anwendung. Dieses wurde in Ammoniakwasser gelöst, und durch Zusetzen vom oben beschriebenen Nickelkarbonat zu der Lösung stellte man den Mischkatalysator her.

Erhaltene Ergebnisse sind tabellarisch zusammengefasst (Tabellen 1 und 2; Abbildungen 1 und 2).

(10) L. Vanino, "Präparative Chemie," 3 Aufl. I Band, 717.

Tabelle 1. Nickel-Molybdän Kontakte.

Molybdän Atome/ 100 Nickel Atome	sp. G. des Bildungs- öls. (d_4^{20})	Hydrierungs- aktivität (%)
0	0.8686	10.2
5	0.8172	61.2
10	0.7829	95.2
15	0.7810	97.1
30	0.7817	96.4
50	0.7840	94.1
70	0.8765	90.7
100	0.8100	68.3
120	0.8306	47.9
150	0.8369	41.6

Tabelle 2. Nickel-Wolfram Kontakte.

Wolfram Atome/ 100 Nickel Atome	sp. G. des Bildungs- öls. (d_4^{20})	Hydrierungs- aktivität (%)
0	0.8686	10.2
3	0.8258	52.5
5	0.7797	98.4
10	0.7816	96.5
20	0.7864	91.7
25	0.8358	42.7
30	0.8609	17.8
50	0.8666	11.8

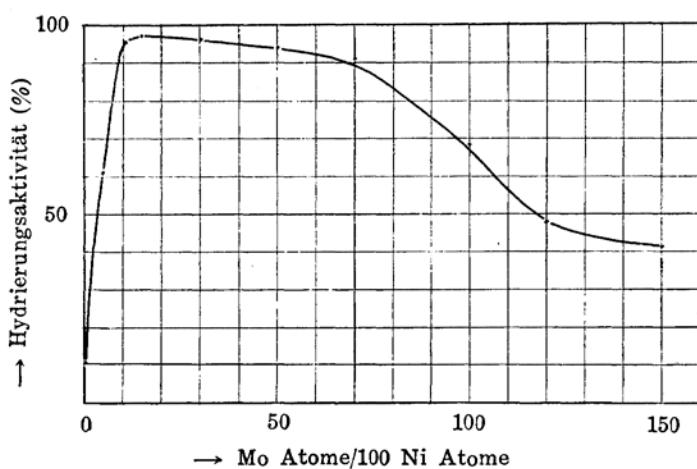


Abb. 1. Die Promotorwirkung des Molybdäns auf den Nickelkatalysator.

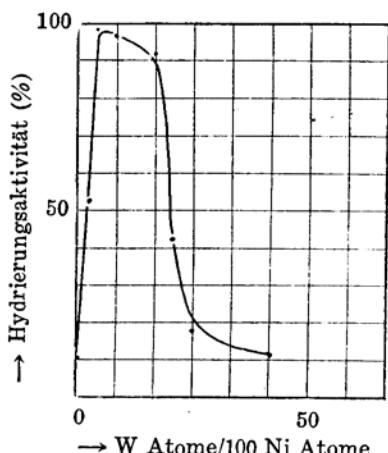


Abb. 2. Die Promotorwirkung des Wolframs auf den Nickelkatalysator.

(2) Bestimmung des spezifischen Gewichtes von jedem Katalysator.

Der Katalysator wurde in den durch die Erfindung besonders hergestellten Behälter für die Reduktion eingefüllt und bei 450°C. reduziert, wonach das spezifische Gewicht des Katalysators bestimmt wurde. Der Endpunkt der Reduktion wurde dadurch festgestellt, dass die Gewichtszunahme von Phosphorpenoxyd in der am Reduktionsbehälter anschliessenden Röhre kontrolliert wurde.

Tabelle 3. Nickel-Molybdän Kontakte.

Molybdän Atome/ 100 Nickel Atome	sp. G. (d_4^{20})	Farbe
0	8.91	grau .
5	9.03	grauschwarz
10	9.10	"
15	9.16	schwarz
20	8.84	"
25	8.68	"
Molybdän-Katalysator	6.44	blaupurpur

Tabelle 4. Nickel-Wolfram Kontakte.

Wolfram Atome/ 100 Nickel Atome	sp. G. (d_4^{20})	Farbe
0	8.91	grau
3	9.31	grauschwarz
5	9.60	schwarz
10	8.67	"
Wolfram-Katalysator	7.09	"

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Unter den Reaktionsbedingungen scheint der grösste Teil der Molybdänsäure sehr wahrscheinlich als Molybdändioxyd MoO_2 vorhanden zu sein. Nach Friedheim und Hoffmann⁽¹¹⁾ oder nach Guichard⁽¹²⁾ wurde MoO_2 gewonnen, indem Molybdäntrioxyd MoO_3 im Wasserstoffstrom auf 450°C. erhitzt wurde. Spezifisches Gewicht von MoO_2 ist nach

(11) C. Friedheim und M. K. Hoffmann, *Ber.*, **35** (1901), 792.

(12) M. Guichard, *Compt. rend.*, **125** (1897), 26, 105.

Stevanovic⁽¹³⁾ 6.34, nach Mauro und Paubianco⁽¹⁴⁾ 6.44. Die Farbe ist nach Svanberg und Struve⁽¹⁵⁾ schwarzbraun, nach Ott⁽¹⁶⁾ purpurfarbig, nach Ullik⁽¹⁷⁾ tiefblaupurpurfarbig und stimmt mit den vorliegenden Versuchen überein.

Molybdän selbst hat keine Benzolhydrierungsfähigkeit. Wenn es aber zum Nickelkatalysator zugesetzt wird, wird seine hydrierende Fähigkeit stark erhöht. Fügt man 15 Atome Molybdän zu 100 Atomen Nickel hinzu, so lässt sich maximale katalytische Wirkung feststellen.

Ammoniumwolframat selbst scheint unter den Reaktionsbedingungen wahrscheinlich in Form verschiedener Zwischenoxyde von $\text{WO}_3\text{-}\text{WO}_2$ vorhanden zu sein. Soweit bekannt ist, lassen sich etwa 10 Arten von Zwischenoxyden des Wolframs herstellen. Das sogenannte Wolframblau ist ein Gemisch von verschiedenen Zwischenoxyden, das durch die Oxydation von Wolframidoxyd WO_2 bzw. durch die Reduktion von Wolframtrioxyd WO_3 zu erhalten ist. Von Anthon⁽¹⁸⁾ wurde ein Gemisch verschiedener Oxyde durch Erhitzung von Ammoniumwolframat im Wasserstoffstrom hergestellt. Berzelius⁽¹⁹⁾ teilte mit, dass Wolframtrioxyd in Abhängigkeit von der Temperatur zunächst zu Wolframblau, dann zum braunen Oxyd und zuletzt zum Metall reduziert wird, wenn es im Wasserstoffstrom erhitzt wird. Wolframtrioxyd ist nach Nordenskjöld⁽²⁰⁾ hellgelb und hat ein spezifisches Gewicht von 6.302–6.384. Nach Karsten⁽²¹⁾ ist sein spezifisches Gewicht 7.1306. Wolframdioxyd ist nach Berzelius⁽²²⁾ braun und hat nach Karsten⁽²³⁾ ein spezifisches Gewicht von 12.11.

Wolfram selbst hat, ähnlich wie Molybdän, keine Benzolhydrierungsfähigkeit. Wenn es aber zum Nickelkatalysator zugesetzt wird, wird sein katalytische Fähigkeit stark vermehrt. Fügt man 5 Atome Wolfram zu 100 Atomen Nickel hinzu, so erhält nun maximale katalytische Wirkung.

Wie aus Abb. 1 und 2 sowie aus dem ermittelten Wert des spezifischen Gewichtes hervorgeht, ist es klar, dass die Wirkung von Molybdän oder Wolfram auf Nickel keine blosse Trägerwirkung, sondern eine Promotorwirkung bedeutet. Die grosse Verschiedenheit der Kurven bei Molybdän und Wolfram dürfte darauf hinweisen, dass beide Promotorwirkungen verschiedenen Wesens sind. Aus der Bestimmung des spezifischen Gewichtes geht hervor, dass das spezifische Gewicht mit dem erhöhten Zusatz des Promotors Molybdän oder Wolfram zum Nickelkatalysator nach und nach steigt, einen maximalen Wert erreicht und dann allmählich sinkt. Von grossem Interesse ist, dass der Katalysator beim maximalen Wert des spezifischen Gewichtes zugleich grösste katalytische Fähigkeit zeigt. Dies gilt für Molybdän und Wolfram. Aber die Zusatzmenge, durch welche das grösste spezifische Gewicht erreicht wird ist verschieden, nämlich 15 Atome Molybdän werden zu 100 Atomen Nickel, 5 Atome Wolfram zu 100 Atomen Nickel zugesetzt. Bei höherem Zusatz wird Molybdän oder Wolfram als blosser verdünner Bestandteil gemischt. Diese Tatsache weist zweifellos darauf hin, dass der Promotor nicht als einfaches Gemisch seines Oxydes mit Nickel, sondern in folgenden Formen

(13)–(17) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Vol. XI (1931), 533.

(18)–(23) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Vol. XI (1931), 748.

vorhanden ist: 1) Bildung der Verbindung, 2) Bildung der festen Lösung, 3) Vorgang der Reduktion eines Teiles von Molybdän- oder Wolframoxyd. Durch weitere Versuche sollte es gelingen festzustellen, in welcher Form Molybdän oder Wolfram als Promotor mit Nickel vorliegt.

Herrn Dr. Ing. M. Akita, dem Direktor unseres Instituts sei an dieser Stelle für das Interesse und den Ansporn sowie für die Erlaubnis der Veröffentlichung der Arbeit bestens gedankt.

*Laboratorium der Shôwa-Stahlwerke A.G. Anzan,
Abteilung für Physik und organische Chemie.*
