

Untersuchungen über Mischkatalysatoren. IV. Hochdruckhydrierung von Benzol durch Nickel-Molybdän- und Nickel-Wolfram-Katalysatoren.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 9. Juni 1944.)

Einleitung. Benzol ist verhältnismässig schwer zu hydrieren. Man kann kein Benzol ohne Anwendung eines Katalysators hydrieren, wenn es auch bei 480°C unter Druck von 250 at. 3 Stunden lang gehalten wird.⁽¹⁾ Dies ist sehr abweichend von der Äthylen-Doppelbindung. Aber bei Anwendung eines geeigneten Katalysators erfolgt die hydrierende Reaktion unter normalen Druck bei niedrigen Temperaturen und es bildet sich wie bekannt Cyclohexan: $C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$. Freie Energie zur Hydrierung von Benzol wird in der folgenden Formel dargestellt:⁽²⁾ $\Delta F^\circ = -53.700 + 96.6T$. Daraus ergibt sich, dass die dehydrierende Reaktion dagegen bei Temperaturen von über 285°C entsteht. In anderen Worten wird Cyclohexan durch dehydrierende Reaktion zu Benzol und Wasserstoff umgekehrt oder gegebenfalls unter Bildung von komplizierten Reaktionen zu niedrigen Paraffin- oder Olefinkohlenwasserstoffen zersetzt.⁽³⁾ Wasserstoff unter hohem Druck fördert die Hydrierung von Benzol. Die Veränderung von freier Energie bei Wasserstoffdruck P at. wird in der folgenden Formel gezeigt:⁽⁴⁾ $\Delta F = -3RT\ln P$. Wenn der Wasserstoffdruck sich also erhöht, ist die Hydrierung auch bei höheren Temperaturen möglich. So ist z.B. bei Wasserstoffdruck von über 100 at. freie Energie bei Temperaturen von über 500°C auch noch negativ und deshalb eine Hydrierung thermodynamisch durchführbar. Bei Verwendung von höheren Temperaturen ist Hochdruckwasserstoff erforderlich, um die Hydrierung zu beschleunigen. Bei Hochdruckhydrierung von Benzol ist Nickeloxyd nach der Untersuchung von Ipatieff⁽⁵⁾ in der Hydrierungsgeschwindigkeit höher als reduzierendes Nickel und in der Eigenschaft des Produktes auch besser als dieses. Der Grund dafür soll darin liegen, dass reduzierendes Nickel teilweise Cyclohexan zu Methan, Benzol u.a. zersetzt, während Nickeloxyd eine solche Zersetzungsfähigkeit nicht besitzt. Wie der Verfasser im vorigen Bericht⁽⁶⁾ mitgeteilt hat, weisen Nickel-Molybdän- und Nickel-Wolfram-Katalysatoren bei der Normaldruckhydrierung von Benzol eine vorzügliche Aktivität auf. Die vorliegende Arbeit bezweckt festzustellen, welche Ergebnisse diese Katalysatoren bei der Hochdruckhydrierung gegenüber dem Nickelkatalysator allein zeigen.

Versuchsmethode. Als Benzolprobe wurde Handelsbenzol durch die

(1) F. Hofmann und K. Lang, *Brenn. Chem.*, **10**(1929), 208.

(2) A. N. Sachanen, "Conversion of Petroleum" (1940), 86.

(3) P. Sabatier und J. B. Senderens, *Compt. rend.*, **132**(1901), 210.

(4) A. N. Sachanen, *loc. cit.*

(5) V. N. Ipatieff, "Catalytic Reaction at High Pressures and Temperatures" (1936), 194.

im ersten Bericht⁽⁶⁾ erwähnte Raffiniermethode raffiniert und verwendet. Jeder Katalysator wurde durch die im ersten Bericht erwähnte Methode hergestellt. Nickelhydroxyd wurde hergestellt, indem die Nickelnitratlösung, zu der äquivalente Ätznatronlösung bei 60°C unter Schütteln zugesetzt wurde, 4 Stunden lang gekocht, dann nach dem Dekantieren gewaschen und nach Filtration getrocknet wurde. Nickeloxyd wurde hergestellt, indem Nickelnitrat auf dem Wasserbad erhitzt und nach Entfernung des Bindungswassers in der Luft bei 600°C gesintert wurde. Bei der Herstellung des Nicklformiats wurde basisches Nickelcarbonat, zu dem überschüssige Ameisensäure zugesetzt wurde, nach Entfernung der Ameisensäure auf dem Wasserbad bei 100°C 10 Stunden lang getrocknet. Der Wasserstoff wurde raffiniert, indem Elektrolytwasserstoff aus der Bombe durch die Alkalilösung der Pyrogallols und den Platinabestofen durchgeführt wurde. Der so raffinierte Wasserstoff wurde in den Gasbehälter eingebracht und in den Autoklaven von 645 ccm Inhalt, der Benzol und Katalysator enthält, durch eine kleine Kompressionspumpe eingepresst.

Zuerst wurden 50 ccm Benzol in den Autoklaven eingenommen, 5% Katalysator (Gewichtsprozent des Metalls zu Benzol) zugleich zugesetzt, und der Wasserstoff durch die schon erwähnte Methode eingepresst. Jeder Ausgangsdruck beträgt bei Zimmertemperatur 100 kg/cm². Die Temperatur erhöhte sich um jeweils 7°C in je 3 Minuten, indem dieser Autoklav mit der Drehzahl 70/min. geschüttelt und elektrisch erhitzt wurde. Sobald die Absorption des Wasserstoffes beginnt und der Zeiger des Manometers sinkt, wird der elektrische Rheostat geregelt, diese Temperatur gehalten, 30 Minuten lang geschüttelt und dann die Temperatur und der Druck aufgezeichnet. Nach einer halben Stunde wird der elektrische Strom zur Abkühlung ausgeschaltet. Zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit wurde der maximale Absorptionsdruck des Wasserstoffes in 1 Minute gewählt. Nach der Messung des spezifischen Gewichts des produzierten Öls wurde der Hydrierungssatz bestimmt.

Versuchsergebnisse. (1) Die hydrierende Fähigkeit von Nickel-, Nickel-Molybdän- und Nickel-Wolfram-Katalysatoren, bei verschiedenen Temperaturen reduziert, wurde verglichen.

(a) *Nickel-Katalysator.*

Tafel 1.

Nr.	Vers. Katalysator	Reduktions- bedingung		Anfangs- druck		Maximal- druck		End- druck		Absorptions- temp. von H ₂	Hydrier- ungsgrad (%)	$(\frac{dP}{dT})_{\max}$
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)	(kg/cm ²)								
1	NiCO ₃	200	4	100	171	76	235	44	44	235	44	1.0
2	"	250	"	"	243	100	—	0	0	—	0	—
3	"	300	"	"	244	"	—	„	„	—	„	—
4	"	Autoklav		"	144	32	166	91	91	166	91	4.0
5	Ni(OH) ₂	200	4	"	165	29	191	„	„	191	„	5.0
6	"	250	"	"	139	55	150	64	64	150	64	1.6
7	"	300	"	"	147	44	„	78	78	„	78	2.6
8	"	350	"	"	151	63	182	55	55	182	55	1.2
9	"	400	"	"	159	67	190	48	48	190	48	„
10	"	450	"	"	240	99	—	1	1	—	1	—

Tafel 1. (Continued)

Vers.	Katalysator	Reduktions- bedingung		Anfangs- druck	Maximal- druck	End- druck	Absorptions- temp. von H ₂	Hydrier- ungsgrad	$(\frac{dP}{dT})_{\max}$	
		Nr.	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	(kg/cm ²)	(°C)	(%)			
11	Ni(OH) ₂			Autoklav	100	184	24	237	93	5.0
12	Ni-Oxyd	200	4		„	146	63	160	55	1.2
13	„	250	„		„	148	54	173	64	1.6
14	„	300	„		„	154	66	183	49	1.2
15	„	350	„		„	209	73	—	40	—
16	„	400	„		„	246	99	—	1	—
17	„			Autoklav	„	189	23	259	93	10.2
18	Ni(HCO ₃) ₂	200	4		„	177	96	233	24	0.6
19	„	250	„		„	157	55	192	66	1.8
20	„	300	„		„	166	70	215	47	1.4
21	„	350	„		„	243	97	—	1	—
22	„			Autoklav	„	187	80	245	37	2.8

(b) Nickel-Molybdän-Katalysator.

Tafel 2.

Vers.	Katalysator	Reduktions- bedingung		Anfangs- druck	Maximal- druck	End- druck	Absorptions- temp. von H ₂	Hydrier- ungsgrad	$(\frac{dP}{dT})_{\max}$	
		Nr.	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	(kg/cm ²)	(°C)	(%)			
1	Ni-Mo 15	200	4	100	133	39	140	86	2.6	
2	„	250	„	„	127	34	134	90	2.4	
3	„	300	„	„	121	31	112	97	2.8	
4	„	350	„	„	„	40	113	86	1.8	
5	„	400	„	„	124	27	124	94	„	
6	„	450	„	„	133	49	148	76	„	
7	„			Autoklav	„	163	23	207	96	4.6

Dieser Katalysator, bei dem 15 Atome Molybdän zu 100 Atomen Nickel zugesetzt wurden, besitzt die grösste Aktivität bei Normaldruckhydrierung von Benzol, wie im ersten Bericht⁽⁶⁾ mitgeteilt wurde. Die optimale Reduktionstemperatur dieses Katalysators beträgt 300°C. Die Autoklav-Reduktion führt bei diesem Katalysator zu ungünstigen Ergebnissen.

(c) Nickel-Wolfram-Katalysator.

Tafel 3.

Vers.	Katalysator	Reduktions- bedingung		Anfangs- druck	Maximal- druck	End- druck	Absorptions- temp. von H ₂	Hydrier- ungsgrad	$(\frac{dP}{dT})_{\max}$	
		Nr.	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	(kg/cm ²)	(°C)	(%)			
1	Ni-W5	200	4	100	157	29	175	94	6.4	
2	„	250	„	„	158	53	188	71	2.4	
3	„	300	„	„	135	39	150	84	2.8	
4	„	350	„	„	138	49	177	79	1.6	
5	„	400	„	„	156	72	190	46	1.0	
6	„	450	„	„	188	67	—	52	—	
7	„			Autoklav	„	146	43	174	80	3.8

Dieser Katalysator, bei dem 5 Atome Wolfram zu 100 Atomen Nickel zu gesetzt wurden, besitzt die grösste Aktivität bei Normaldruckhydrierung von Benzol, wie im ersten Bericht⁽⁶⁾ mitgeteilt. Die optimale Reduktionstemperatur beträgt 300°C. Die Autoklav-Reduktion führt bei diesem Katalysator zu ungünstigen Ergebnissen.

(2) Die Reduktion verschiedener Katalysatoren wurde durch das Mischgas von Wasserstoff und Benzoldampf oder Wasserstoff und Äthylen an Stelle von Wasserstoff durchgeführt, wobei die Aktivität verglichen wurde.

(a) *Nickel-Katalysator.*

Tafel 4.

Nr.	sator	Reduktionsbedingung		Anfangsdruck (kg/cm ²)	Maximaldruck (kg/cm ²)	Enddruck (kg/cm ²)	Absorptionsstemp. von H ₂ (°C)	Hydrierungsgrad (%)	$\frac{dP}{dT}$ max	
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Gas						
1	NiCO ₃	200	4	H ₂ +10% C ₆ H ₆	100	152	80	184	35	0.8
2	"	250	"	"	"	140	67	160	63	1.4
3	"	300	"	"	"	172	58	—	58	—
4	"	200	"	H ₂ +10% C ₂ H ₄	"	149	53	163	60	2.2
5	"	250	"	"	"	235	95	—	11	—
6	"	300	"	"	"	228	"	—	10	—

(b) *Nickel-Molybdän-Katalysator.*

Tafel 5.

Nr.	sator	Reduktionsbedingung		Anfangsdruck (kg/cm ²)	Maximaldruck (kg/cm ²)	Enddruck (kg/cm ²)	Absorptionsstemp. von H ₂ (°C)	Hydrierungsgrad (%)	$\frac{dP}{dT}$ max	
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Gas						
1	Ni-Mo 15	200	4	H ₂ +10% C ₆ H ₆	100	127	42	120	87	2.4
2	"	250	"	"	"	128	25	125	99	4.4
3	"	300	"	"	"	119	36	113	89	2.4
4	"	350	"	"	"	129	77	147	79	2.0
5	"	200	"	H ₂ +10% C ₂ H ₄	"	131	31	135	94	3.4
6	"	250	"	"	"	"	52	130	72	1.8
7	"	300	"	"	"	123	34	128	94	2.2
8	"	350	"	"	"	132	52	140	74	1.8

(c) *Nickel-Wolfram-Katalysator.*

Tafel 6.

Nr.	sator	Reduktionsbedingung		Anfangsdruck (kg/cm ²)	Maximaldruck (kg/cm ²)	Enddruck (kg/cm ²)	Absorptionsstemp. von H ₂ (°C)	Hydrierungsgrad (%)	$\frac{dP}{dT}$ max	
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Gas						
1	Ni-W5	200	4	H ₂ +10% C ₆ H ₆	100	148	29	160	96	4.6
2	"	250	"	"	"	164	50	205	71	2.2
3	"	300	"	"	"	155	63	195	61	1.4
4	"	350	"	"	"	145	"	187	59	1.0
5	"	200	"	H ₂ +10% C ₂ H ₄	"	163	58	190	62	1.8
6	"	250	"	"	"	143	44	180	82	2.6
7	"	300	"	"	"	132	40	130	85	2.0
8	"	350	"	"	"	171	87	—	27	—

Betrachtung der Versuchsergebnisse.

(1) *Einfluss der Reduktionstemperatur.* Sabatier⁽⁷⁾ hat bestätigt, dass der bei niedrigen Temperaturen reduzierte, in der Aktivität sehr grosse Nickel-Katalysator Benzol hydrieren kann, während der bei höheren Temperaturen reduzierte, in der Aktivität kleine Nickel-Katalysator den Benzolkern nicht zur Kondensierung bringen kann. Ferner hat er bewiesen, dass Äthylenradikal leicht zu kontakthydrieren ist. Man weis also, dass der Benzolkern gegenüber dem Äthylenradikal nur von der aktiven Zentrale, deren Aktivität auf der Kontaktfläche gross ist, zu kontakthydrieren ist.

Beim Zusatz von Molybdän bzw. Wolfram zum Nickel-Katalysator entsteht eine sehr hohe Hitzebeständigkeit. Der Nickel-Katalysator allein verliert die Fähigkeit zur Hydrierung von Benzol bei der Reduktionstemperatur von 250–350°C, obwohl er von den Urverbindungsarten abhängig ist. Dagegen behält der Nickel-Katalysator, zu dem eine kleine Menge von Molybdän oder Wolfram zugesetzt wird, auch bei 450°C die hohe Hydrierungsfähigkeit bei. Eine Ursache dafür kann darin bestehen, dass Molybdän oder Wolfram sowohl das Sintern des Nickel-Katalysators als auch Wachstum und Zusammenballung von Nickelkristallen verhüten. Deshalb kann man vermuten, dass die Promotorwirkung von Molybdän bzw. Wolfram zu Nickel nicht nur im Schutz der aktiven Zentrale des Nickel-Katalysators besteht, sondern auch der Zusatz von diesen Promotoren zur Neubildung der Oberfläche bzw. aktiven Zentrale führt.

(2) *Einfluss des Reduktionsgases.* Wenn die Vorreduktion des Katalysators durch das Mischgas von Wasserstoff und Benzoldampf bzw. Wasserstoff und Äthylen u.s.w. an Stelle des Wasserstoffgases erfolgt, wird sie bei den weitaus niedrigeren Temperaturen als bei Wasserstoff allein ausgeführt, so dass man einen Katalysator mit sehr grosser Aktivität gewinnen kann. Als Ursache hierfür ist hauptsächlich zu vermuten, dass die Reduktion wegen des Vorhandenseins von Benzol oder Äthylen im Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen vor sich geht. Nach Tanaka u.a.,⁽⁸⁾ welche die Hochdruckhydrierung von Benzol erforschten, ist leichte Reduktion von Nickeloxyd im Benzol durch Wasserstoff auf eine Art gegenseitiger Kontaktreaktion zurückzuführen. In andern Worten behaupten sie, dass die hydrierende Wirkung von Benzolmolekül und die Reduktionswirkung von Nickeloxydmolekül, die von aus dem Nickeloxyd zuerst wenig erzeugten reduzierten Nickel ausgehen, periodisch und gegenseitig fördernd entstehen, da die hydrierende Reaktion von Benzol zu grosser Wärmemenge führt. Vorliegende Versuchsergebnisse können ebenfalls in ähnlicher Weise erklärt werden. Hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Aktivität des Katalysators und seinem Kristallaufbau ist die Aktivität um so grösser, je ungenügender die Bildung der Kristalle, je unvollkommener das Wachstum der Kristalle ist. Viele Untersuchungen zeigen, dass der Katalysator in der Aktivität gross ist, wenn er bei möglichst niedrigen Temperaturen reduziert wird, um Wachstum und Zusam-

(7) P. Sabatier, "Le Catalyse en Chimie Organique" (1927).

(8) Y. Tanaka und R. Kobayashi, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **37** (1934), 1236; 1240.

menballung der Mikrokristalle zu verhüten.⁽⁹⁾ Wenn die Reduktionstemperatur niedrig ist, ist vermutlich die Kristallbildung unvollkommen, der von Smekal⁽¹⁰⁾ vorgeschlagene "Baufehler" und somit die Aktivität gross. Wenn das Wasserstoffgas Benzoldampf oder Äthylen u.a. enthält, wird die Hydrierung von Benzol- oder Äthylenmolekül an der Oberfläche vom aktiven Nickel auch bei der niedrigen Temperatur von 200°C, bei der die Reduktionsreaktion des Nickel-Katalysators bei Wasserstoffgas allein nicht genügend vor sich geht, durchgeführt, sobald Nickeloxyd allmählich zum aktiven Nickel reduziert wird. Da diese hydrierende Reaktion zu den Wärmemengen von 49.7 kcal.,⁽¹¹⁾ 32.8 kcal. führt,⁽¹²⁾ wird das Nickeloxydmolekül, das in der Nähe des reduzierten Nickelmoleküls liegt, reduziert und die Hydrierung an seiner Oberfläche durchgeführt. Weil also die hydrierende Wirkung von Benzol- und Äthylenmolekül und die Reduktion vom Nickeloxymolekül von dem allmählich reduzierten aktiven Nickel aus in einer Folge entstehen, wird ein Katalysator mit grosser Aktivität gewonnen. Wenn der Katalysatorbehälter nach der Reduktion von Oxyd bei bestimmter Temperatur aus dem Elektroofen herausgenommen und im Gasstrom abgekühlt wird, fordert die Abkühlung bis zur Zimmertemperatur bei Mischgas mit Benzol oder Äthylen gegenüber Wasserstoff allein sehr lange Zeit. Dieses beweist die Richtigkeit der oben genannten Vermutung. Daraus ergibt sich, dass die Reduktion mit dem Mischgas von Wasserstoff und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Äthylen, also z.B. Acetylen, Propylen u.a., ebenfalls zu guten Ergebnissen führt.

Zusammenfassung.

Der Nickelkatalysator hat mit Zusatz von Molybdän oder Wolfram eine so grosse Hitzebeständigkeit, dass ein Katalysator mit ziemlich grosser Aktivität zu gewinnen ist. Die Reduktion des Katalysators muss bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, um einen Katalysator mit grosser Aktivität zu gewinnen. Wenn hier das Mischgas des Wasserstoffes und der leicht zu hydrierenden Gase, wie z.B. Benzol und Äthylen usw., bei denen im allgemeinen grosse Reaktionswärme entstehen soll, an Stelle von nur Wasserstoff Anwendung findet, um ihre grosse Reaktionswärme zu benutzen, geht die Reduktion leicht vor sich, sodass ein Katalysator mit genügend grosser Aktivität bei weit niedrigeren Temperaturen und in kürzerer Zeit als üblich hergestellt werden kann.

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

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

(9) M. C. Boswell und R. K. Iler, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**(1936), 924.

(10) A. Smekal, *Z. Physik*, **45**(1927), 869; **55**(1929), 289; **56**(1930), 579; *Z. phys. Chem.*, **5B**(1929), 67; **6**(1929), 103; *Z. Elektrochem.*, **35**(1929), 567.

(11) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith und W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**(1936), 146.

(12) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith und W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**(1935), 65.