

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN XLIV

UNTERSUCHUNGEN MIT RANEY-NICKEL-KATALYSATOREN XVI

Untersuchungen mit aluminothermisch hergestellten Co-, Fe-, Cu- und Mn-hältigen Katalysatoren

Von

Z. CSÚRÓS, J. PETRÓ und J. HEISZMAN

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität
Budapest

(Eingegangen am 2. August, 1966)

Einleitung

In einer früheren Arbeit behandelten wir die Möglichkeiten der Steigerung der Aktivität und Wirksamkeit der Raney-Nickel-Katalysatoren durch zusätzliche Legierung mit Kobalt und Chrom. Die Untersuchungen ergaben, daß die optimale Kobaltmenge je nach dem Substrat zwischen 3–20% schwankt. Unser Ziel bestand in der Erforschung des Zusammenhanges zwischen Aktivität, chemischer Zusammensetzung, Reduktionsfähigkeit und Potential von Katalysatoren vom Raney-Typ aus Legierungen mit Co, Fe, Cu und Mn.

Literatur

Die Literatur über die Herstellung und Promovierung von Skelettkatalysatoren haben wir in einer früheren Publikation [1] bereits angegeben. Durch Anwendung elektrochemischer Meßmethoden wurden in verschiedenen, mit Metallkatalysatoren durchgeführten katalytischen Hydrierungen in flüssiger Phase in jüngster Zeit viele interessante Resultate erzielt [7]. Obwohl die während der Reaktion an einzelnen (z. B. Ni) Katalysatoren eintretenden irreversiblen Änderungen [8] die Bewertung der Resultate erschweren bzw. ihr gewisse Schranken setzen, scheint es eine brauchbare Methode zu sein, in einem technologisch kontinuierlichen Reaktor — zusammen mit anderen Momenten — in erster Linie das »Leben« der Katalysatoren Schritt für Schritt zu verfolgen und die irreversiblen Änderungen zu registrieren. Die diesbezüglichen Erfahrungen sind derzeit noch mangelhaft, ein Umstand, der die hier folgenden Untersuchungen offenbar begründet.

Versuchsmethodik

Die Versuche wurden auf einem Schüttelapparat (40 Schwingungen je Minute), unter atmosphärischem Druck, bei Zimmertemperatur ausgeführt. Vom Katalysator wurde jeweils 1 ml, von der Modellverbindung hingegen so

Tafel I

Ergebnisse der Analyse von mit verschiedenen

Zeichen des Katalysators	Co		Zeichen des Katalysators	Cu	
	Gew. %	Atom %		Gew. %	Atom %
Co 0,4	0,4	0,4	Cu 0,2	0,2	0,18
Co 3,3	3,3	3,3	Cu 2,1	2,1	2,0
Co 4,7	4,7	4,7	Cu 5,2	5,2	4,8
Co 7,2	7,2	7,2	Cu 7,3	7,3	6,8
Co 10,8	10,8	10,8	Cu 10,8	10,8	10,2

viel genommen, daß die berechnete Wasserstoffaufnahme 0,01 Mol (244 ml, Zimmertemperatur, 1 at) betragen sollte. Das Gesamtvolumen wurde mit absolutem Äthylalkohol auf 14 ml ergänzt.

In unseren Modellverbindungen befanden sich eine aliphatische Doppelverbindung (Eugenol), ferner Carbonyl- (Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Benzaldehyd), Nitro- (Nitrobenzol) und Nitryl- (Benzyl-cyanid) Gruppen.

Eigene Versuche

1. Herstellung der Katalysatoren

Die Art und Weise der aluminothermischen Herstellung haben wir in einer früheren Arbeit [1] beschrieben. Der auf Nickel bezogene Legierungsmetallgehalt der Katalysatoren ist in Gew. % in Tafel I angegeben. (Die Raney-Nickel-Katalysatoren sind hier mit Ni_V bezeichnet.)

2. Bestimmung der Reduktionsfähigkeit der Katalysatoren

Der »Wasserstoffgehalt«, genauer die Reduktionsfähigkeit der Katalysatoren wurde mit p-Chinon nach der Methode FREIDLIN und RUDNEWA [2] bestimmt. Die entstehende Hydrochinonmenge bestimmten wir nach WIELAND [3] jodometrisch.

Unpromovierte und promovierte Skelett-Nickelkatalysatoren reduzieren auch in sich selbst (ohne äußere H₂-Quelle). Bei gleicher Menge und unter identischen Umständen, sind sie je nach der chemischen Struktur der zu reduzierenden (organischen oder anorganischen) Verbindung imstande, kleinere oder größere Mengen zu reduzieren. Früher hat man diese Reduktionsfähigkeit ausschließlich dem vom Katalysator während seiner Herstellung sorbierten aktiven (reaktionsfähigen) Wasserstoff, d. h. der chemischen Reduktion zuge-

Metallen promovierten Nickel-Katalysatoren

Zeichen des Katalysators	Fe		Zeichen des Katalysators	Mn	
	Gew. %	Atom %		Gew. %	Atom %
Fe 0,6	0,6	0,6	Mn 0,4	0,4	0,4
Fe 3,3	3,3	3,4	Mn 3,3	3,3	3,5
Fe 5,4	5,4	5,6	Mn 5,5	5,5	6,0
Fe 7,0	7,0	7,5	Mn 7,5	7,5	8,1
Fe 9,5	9,5	10,0	Mn 11,2	11,2	11,8

schrieben. Aus den in jüngster Zeit durchgeführten Versuchen zur Klarstellung der Rolle des im Raney-Nickel verbleibenden metallischen Aluminiums ging hervor, daß sich außer der genannten Hydrierung auch eine elektrochemische Reduktion abspielen kann, in der sich das im Katalysator verbliebene metallische Aluminium, ja eventuell selbst das Ni zu oxydieren vermag. Der Umfang dieses irreversiblen und den Katalysator (seine Lebensdauer, Aktivität usw.) schädigenden Vorganges hängt wesentlich von der Oxydierungseigenschaft der zu reduzierenden Verbindung und von den Umständen der Reaktion (z. B. von der Temperatur und Konzentration sowie vom Lösungsmittel) ab. Einzelheiten hierüber finden sich in einer Publikation von NAGY und Mitarb. [8].

Im Sinne der Gesagten verstehen wir also unter der Reduktionsfähigkeit des Katalysators die totale (d. h. die chemische und elektrochemische) Reduktionsfähigkeit von 1 ml eines Katalysators in Normal-H₂-ml ausgedrückt und auf p-Chinon bezogen, sofern die Messung in der beschriebenen Weise [9] erfolgt. Die Bezeichnung ist V₀.

3. Messung des Katalysatorpotentials

Laut Literaturangaben [4] besteht ein Zusammenhang zwischen der Aktivität, Reduktionsfähigkeit und dem Potential des Katalysators. Das Prinzip der Messung besteht darin, daß man die elektromotorische Kraft eines Elements bestimmen muß, dessen positiver Pol eine Bezugselektrode (gesättigte Kalomelektrode) ist, während den negativen Pol eine mit der Suspension des Katalysators in Berührung stehende Platin Meßelektrode bildet. Die Messungen nahmen wir mit einem p_H-Messer Type OP 201/1 Fabrikat RADELKISZ in destilliertem Wasser an frischen Katalysatoren vor.

Ausdrücklich sei hier betont, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen von einem in elektrochemischem Sinne gut definierten Potential keine Rede sein kann. Der Grund hierfür liegt u. a. auch in der Instabilität und Oxy-

Tafel II

Reduktionsfähigkeit, Potential, Aktivität und ΔH -Werte

Zeichen des Katalysators	V ₀	mV	Aktivität				
			Eugenol	Nitrobenzol	Benzylcyanid	Aceton	Acetophenon
Ni _v	199	680	18,2	11,4	8,6	9,8	11,0
Co 0,4	278	770	21,4	13,5	7,2	6,7	11,5
Co 3,3	273	680	16,0	9,4	7,0	5,5	9,0
Co 4,7	266	630	17,8	10,1	7,0	5,2	8,5
Co 7,2	250	610	19,0	11,0	7,0	5,5	7,5
Co 10,8	223	530	21,3	8,0	7,0	8,8	7,0
Cu 0,2	192	540	16,5	11,0	5,3	5,1	6,5
Cu 2,1	228	680	19,2	11,0	7,5	6,0	9,0
Cu 5,2	240	680	21,5	13,7	9,4	4,6	9,4
Cu 7,3	234	680	20,2	12,2	9,4	5,2	6,0
Cu 10,8	222	600	16,6	11,0	8,0	4,7	9,2
Fe 0,6	152	615	13,7	10,2	6,9	6,7	7,0
Fe 3,3	159	610	14,5	7,2	7,5	5,0	6,8
Fe 5,4	179	645	13,4	12,3	6,6	3,9	9,0
Fe 7,0	178	640	8,6	5,5	6,9	3,7	8,8
Fe 9,5	172	640	6,4	4,6	5,0	3,5	5,5
Mn 0,4	184	675	10,8	6,0	4,9	3,1	4,9
Mn 3,3	181	670	10,8	4,9	6,2	4,2	6,8
Mn 5,5	182	680	9,6	4,6	8,0	5,5	10,8
Mn 7,5	187	670	9,6	5,7	4,6	4,0	5,2
Mn 11,2	189	680	10,5	6,6	4,8	2,1	6,0

dierbarkeit der Raney-Nickel-Katalysatoren. Die mehrjährigen Erfahrungen von SOKOLSKI und seiner Mitarb. [7] sowie unsere eigenen Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Messung des Katalysatorpotentials (unabhängig von der Reaktion und in ihrem Verlauf), trotz seiner irreversiblen Veränderungen des Katalysators, nützlich ist, weil sie wertvolle Anhaltspunkte über die Richtung der Veränderungen an dem in flüssiger Phase wirksamen Katalysator, über die optimalen Verhältnisse der Reaktion, über den Fortschritt des Reaktionsgeschehens usw. liefert. Unter diesen Faktoren gibt es mehrere, deren Kontrolle in einer fortlaufenden Reaktion unerlässlich ist. Alldies begründet zur Genüge die eingehende Prüfung des Themas.

In Tafel II sind angegeben: die Reduktionsfähigkeit (V₀ in ml H₂/ml Katalysator, bei 20 °C und 1 at Druck); das Potential (mV), die Aktivität (willkürliche Definition: aus dem Gasraum in 1 Minute verbrauchtes H₂ in ml bei

unpromovierter (Ni_v) und promovierter Nickel-Katalysatoren

ΔH								
Benzo-phenon	Benzaldehyd	Eugenol	Nitrobenzol	Benzylcyanid	Aceton	Acetophenon	Benzo-phenon	Benzaldehyd
8,9	9,6	-16	-59	+14	-5	-22	-13	+10
10,3	10,6	-17	-10	+10	-3	-6	+18	-19
8,9	4,8	+47	+1	+35	+1	+38	+22	-9
8,2	10,9	+11	-11	+58	-2	+19	+31	+1
7,0	11,4	0	-20	+61	-2	+1	+29	-3
6,0	10,1	+5	-17	+36	+1	+7	+13	-13
5,7	6,9	-5	+13	0	-21	+5	+2	-2
9,0	9,8	-20	-40	+1	-26	-44	-48	-50
9,3	11,7	+6	-27	+31	-13	-3	+30	+22
6,0	11,0	+20	-9	+26	-40	+15	+22	-13
7,4	9,5	+22	-22	+16	-63	+33	+6	-47
6,2	6,8	+4	-12	-6	-16	+17	+13	+4
7,5	7,0	+3	-39	-9	-32	-5	+27	-4
9,2	9,6	+9	-80	-30	-29	-5	+11	-23
8,3	8,3	+14	-44	-4	-26	-3	-43	-4
5,1	6,2	+3	-35	-1	-15	-3	+13	+5
5,9	5,9	-5	-18	+1	-19	+5	+31	-16
5,4	5,4	+5	-12	+12	-14	+25	+30	-5
5,1	12,0	-2	-13	-15	-28	-11	-8	+1
5,5	6,3	+3	-14	-6	-26	+17	+17	+5
5,5	6,5	+14	-22	+3	-32	+15	+31	+7

atmosphärischem Druck und bei Zimmertemperatur) und die Differenz (ΔH in ml, d. h. der Unterschied zwischen der aus dem Gasraum und aus dem Katalysator insgesamt aufgenommenen Wasserstoffmenge und der berechneten Wasserstoff-Aufnahme; die Differenz ist positiv, wenn sich dem berechneten Wert gegenüber sich ein Überschuß ergibt, negativ, wenn sich im selben Vergleich ein Minus zeigt).

Aus den ΔH -Werten dieser Tabelle für die verschiedenen Substrate kann gefolgert werden, daß die »Totalität« der sonst unter identischen Umständen ablaufenden katalytischen Hydrierungen je nach der Zusammensetzung der Katalysatoren innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann. (Die Werte mit positivem Vorzeichen deuten auf Wasserstoff verbrauchende Nebenreaktionen, jene mit negativem Vorzeichen dagegen darauf hin, daß die Reaktion noch nicht beendet ist.) Auf Grund der Angaben kann zu jedem der geprüften

Substrate ein optimaler Katalysator gewählt werden, bei dem der ΔH -Wert Null oder annähernd Null ist.

Die aus den Daten über die Benzophenon-Reduktion berechneten ΔH -Werte sind — mit Ausnahme dreier dieser Werte — für jeden Katalysator positiv, was mit jener experimentell gesicherten Erfahrung steht, daß die sich bildende Carbinolgruppe durch Hydrogenolyse leicht abreißt. Der absolute Wert des ΔH ist die Differenz zwischen der aus dem Gasraum und vom Katalysator insgesamt aufgenommenen Wasserstoffmenge und der berechneten Wasserstoffaufnahme. Hier wird man die Änderung der Reduktionsfähigkeit des Katalysators im Laufe der Reaktion zweckmäßig absondern; wir bezeichnen sie mit Δ^*H (ml H_2 /ml Katalysator); ihre Werte für verschiedene Substrate sind in Tafel III zusammengefaßt.

Tafel III

Änderung der Reduktionsfähigkeit unpromovierter und mit Metallen promovierter Katalysatoren während der Reaktion

Katalysator	ΔH^*						
	Eugenol	Nitrobenzol	Benzylcyanid	Aceton	Acetophenon	Benzophenon	Benzaldehyd
Niv	-14	-24	-36	-27	+14	+11	-54
Co 0,4	-7	-62	-35	-42	0	+2	-28
Co 3,3	-62	-25	-61	0	-46	-13	-56
Co 4,7	-37	-23	-60	-12	-20	-7	-20
Co 7,2	-18	-4	-66	-22	-3	-13	-31
Co 10,8	-20	-12	-70	-26	-23	-7	-31
Cu 0,2	-18	+2	-29	-46	-1	+25	-32
Cu 2,1	+16	-32	-35	-8	+39	+36	+12
Cu 5,2	-23	-43	-35	-110	-1	+18	-16
Cu 7,3	-43	-35	-43	-38	-21	-14	-47
Cu 10,8	-35	-22	-10	0	-43	+20	0
Fe 0,6	0	-62	-21	-51	-26	-5	-81
Fe 3,3	-32	-12	-9	-51	-18	-8	-4
Fe 5,4	-11	+61	-2	+5	+11	0	+11
Fe 7,0	-35	-49	-28	-73	-69	-36	-12
Fe 9,5	-18	-40	-13	-66	-3	+16	-47
Mn 0,4	-25	-22	-23	-75	-7	-1	-17
Mn 3,3	-21	-17	-26	-54	+11	-9	0
Mn 5,5	-2	-21	-9	+4	+5	-74	-28
Mn 7,5	-37	-8	-10	0	+19	-15	+23
Mn 11,2	-16	-4	-27	-77	+1	+6	-3

Die Änderung (Abnahme und Zunahme) der Reduktionsfähigkeit des Katalysators während der Hydrierung ist übrigens unter identischen Umständen beim selben Substrat in erster Annäherung die Resultante zweier konkurrierender Vorgänge. Der eine besteht im Wasserstoffverbrauch des Substrats auf Kosten des am Katalysator aktivierten Wasserstoffes bzw. dessen irreversible elektrochemische Oxydation, der andere hingegen in der Ergänzung des Wasserstoffes aus dem Gasraum (bzw. seine Aktivierung). Diese beiden Vorgänge werden vermutlich durch die Änderung in der Zusammensetzung der Katalysatoren beeinflusst, durch die die Fähigkeit zur Adsorption des Wasserstoffs und des Substrats in unterschiedlichem Maße verändert wird. Einen weiteren Einfluß übt auch die Modifikation der elektrochemischen Oxydationsfähigkeit des Katalysators aus. Mit anderen Worten läßt sich dies auch so formulieren, daß sich mit der Änderung in der Zusammensetzung des Katalysators — nur hinsichtlich des Wasserstoffes — die Stärke der Bindung zwischen Katalysator und Wasserstoff vermindert oder erhöht. So erhöhen z. B. bei Hydrierung des Eugenols die 3,3 Gew. % Co im kobalthaltigen Katalysator, bei Hydrierung des Nitrobenzols die 0,4 Gew. % Co, bei Hydrierung des Benzylcyanids der zunehmende Gehalt an Co die Sorptionsfähigkeit des Substrats (Lockerung der Katalysator-Wasserstoff-Bindung) bzw. die elektrochemische Oxydationsfähigkeit sehr wesentlich. Bei Hydrierung von Nitrobenzol, Aceton und Benzaldehyd mit einem 5,4 Gew. % Eisen enthaltenden Katalysator hingegen nimmt die Reduktionsfähigkeit des Katalysators während der Hydrierung zu, wogegen der Wasserstoffgehalt des unpromovierten Ni_V bei diesen Vorgängen wesentlich abnimmt, was auf die Abnahme der Oxydationsneigung bzw. auf die Adsorption einer zunehmenden Menge von Wasserstoff hindeutet.

Zieht man in Betracht, daß der erheblichere Rückgang der Reduktionsfähigkeit des Katalysators im Grunde genommen als eine »Vergiftung« des Katalysators aufgefaßt werden kann bzw. daß hierbei seine Lebensdauer eine erhebliche Verkürzung erfährt, ist der Schluß gerechtfertigt, daß mit einem in geeigneter Weise gewählten Promotor auch die Lebensdauer des Katalysators beträchtlich verlängert werden kann; die Wichtigkeit einer solchen Beeinflussung für die Basis ist allgemein bekannt.

Mit Kobalt promovierte Ni_V -Katalysatoren

Mit steigendem Kobaltgehalt zeigen sowohl das Potential als auch die Reduktionsfähigkeit eine Tendenz zu Abnahme (Abb. 1). Der zahlenmäßige Wert des Potentials liegt nur bei einem Co-Gehalt von 0,4 Gew. %, der Wert der Reduktionsfähigkeit hingegen bei jeder Co-Konzentration höher als die entsprechenden Werte des nach ähnlichen Methoden hergestellten Ni_V -Katalysators.

Abb. 2 zeigt die Aktivität der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reduktionsfähigkeit frischer Katalysatoren. Wie ersichtlich, ist die Reduktion des Benzylecyanids von der Reduktionsfähigkeit des Katalysators unabhängig;

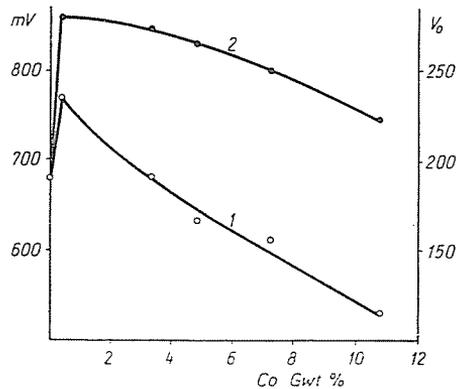


Abb. 1. Potential und Reduktionsfähigkeit der mit Kobalt promovierten NiV-Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. 1. Potential, 2. Reduktionsfähigkeit

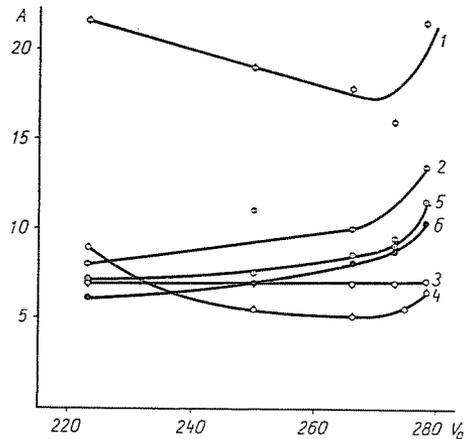


Abb. 2. Aktivität der mit Kobalt promovierten NiV-Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Reduktionsfähigkeit. 1. Eugenol, 2. Nitrobenzol, 3. Benzylecyanid, 4. Aceton, 5. Acetophenon, 6. Benzophenon

bei der Reduktion von Eugenol und Aceton nimmt die Aktivität anfänglich ab, beginnt aber dann bei einer Reduktionsfähigkeit von ungefähr 270 ml H_2 zuzunehmen. Bei Hydrierung von Nitrobenzol, Acetophenon und Benzophenon steigt die Aktivität mit der Reduktionsfähigkeit anfänglich langsamer, von dem erwähnten Wert an jedoch schneller an.

Die Aktivität des NiV-Katalysators an Benzolcyanid und Aceton hat keiner der anderen Katalysator erreicht, an Eugenol (mit Co 0,4, Co 7,2, Co 10,8),

Nitrobenzol, Acetophenon, Benzophenon (mit Co 0,4) und Benzaldehyd (mit Co 0,4, Co 4,7, Co 5,3, Co 10,8) erwiesen sich einige auch als aktiver (Tafel II).

Mit Kupfer promovierte Katalysatoren

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung ergeben sich für das Potential und für die Reduktionsfähigkeit Maxima (Abb. 3). Das Maximum ist ausgeprägt und zeigt sich bei einem Kupfergehalt von etwa 5%. Das Potential des Katalysators stimmt mit jenem des Ni_V überein (Cu 2,1, Cu 5,2, Cu 7,3) bzw. ist niedriger als beim Ni_V (Cu 0,2 Co 10,8); die Reduktionsfähigkeit ist im allgemeinen (mit Ausnahme des Cu 0,2) größer (Tafel II). Mit Ausnahme des Acetons zeigte Cu 5,2 bei allen Modellen die größte Aktivität; sie ist (mit Ausnahme des

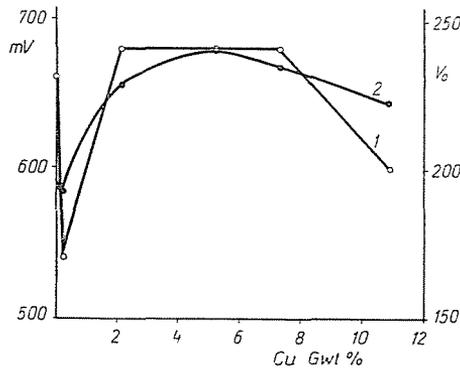


Abb. 3. Potential und Reduktionsfähigkeit der mit Kupfer promovierten Ni_V-Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. 1. Potential, 2. Reduktionsfähigkeit

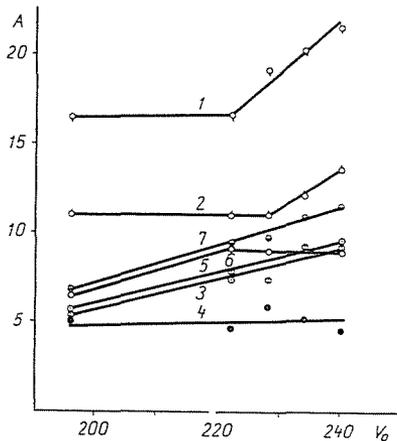


Abb. 4. Aktivität der mit Kupfer promovierten Ni_V-Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Reduktionsfähigkeit. 1. Eugenol, 2. Nitrobenzol, 3. Benzylcyanid, 4. Aceton, 5. Acetophenon, 6. Benzophenon, 7. Benzaldehyd

Acetons) im allgemeinen größer als jene des Ni_V . Eine größere Aktivität als bei Ni_V zeigt sich noch bei Eugenol mit Katalysatoren, die 2,1 und 7,3% Kupfer enthalten, bei Nitrobenzol und Benzylcyanid bei Katalysatoren mit 7,3% Kupfer und bei Benzaldehyd mit solchen, die 2,1 und 7,3% Kupfergehalt haben (Tafel II). Die Änderung der Aktivität in Abhängigkeit von der Reduktionsfähigkeit zeigt bei mehreren Modellen eine ähnliche Tendenz wie bei der Kobalt-Serie (Abb. 4), hier aber ist z. B. die bei Aceton gemessene Aktivität von der Reduktionsfähigkeit unabhängig.

Mit Eisen promovierte Ni_V -Katalysatoren

Mit zunehmender Eisenkonzentration nimmt das Potential und die Reduktionsfähigkeit anfänglich geringfügig zu (Abb. 5), um von einem Eisen-gehalt von mehr als 5,4% an langsam abzunehmen bzw. unverändert zu blei-

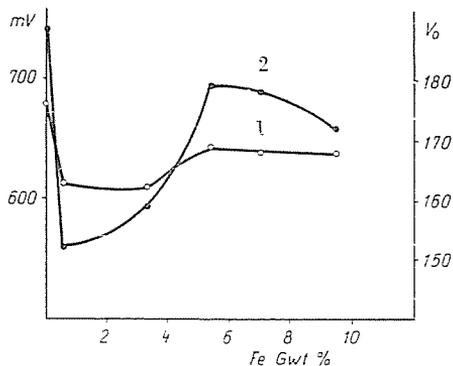


Abb. 5. Potential und Reduktionsfähigkeit der mit Eisen promovierten Ni_V -Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. 1. Potential, 2. Reduktionsfähigkeit

ben: die ziffernmäßigen Werte liegen in jedem Fall unter jenen des Ni_V -Katalysators.

Die Aktivität (mit Ausnahme derjenigen des Fe 5,4 in Nitrobenzol) ist bei jedem Modell und bei jedem Katalysator geringer als jene des Ni_V (Tafel II).

In Abhängigkeit von der Reduktionsfähigkeit des frischen Katalysators zeigt die Aktivitätskurve bei einem Reduktionsfähigkeit von 170 ml H_2 bei jedem Substrat ein Minimum, was dem maximalen Gehalt an Eisen entspricht (Abb. 6).

Mit Mangan promovierte Katalysatoren

Mangan vermag das Potential und die Reduktionsfähigkeit des Ni_V am wenigsten zu beeinflussen (Abb. 7). Entsprechend ist die Änderung der Aktivi-

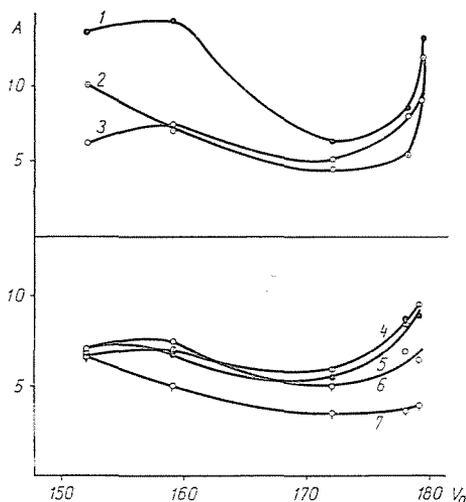


Abb. 6. Aktivität der mit Eisen promovierten Ni_V -Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Reduktionsfähigkeit. 1. Eugenol, 2. Nitrobenzol, 3. Benzophenon, 4. Benzaldehyd, 5. Acetophenon, 6. Benzylcyanid, 7. Aceton

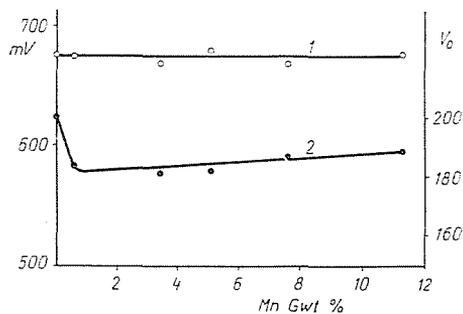


Abb. 7. Potential und Reduktionsfähigkeit der mit Mangan promovierten Ni_A -Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. 1. Potential, 2. Reduktionsfähigkeit

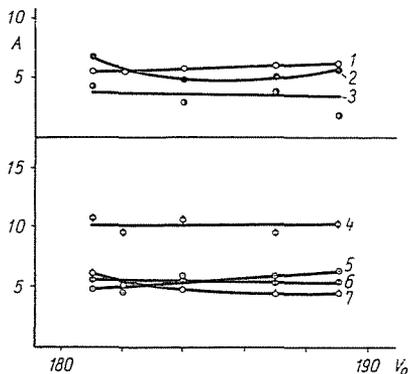


Abb. 8. Aktivität der mit Mangan promovierten Ni_V -Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Reduktionsfähigkeit. 1. Benzaldehyd, 2. Acetophenon, 3. Aceton, 4. Eugenol, 5. Nitrobenzol, 6. Benzophenon, 7. Benzylcyanid

täten in Abhängigkeit von der Reduktionsfähigkeit ebenfalls gering (Abb. 8). Bei sämtlichen Modellen ist die Aktivität aller Katalysatoren geringer als beim Ni_V -Katalysator (Tafel II).

Auswertung der Versuchsergebnisse

I. Die Änderung der Reduktionsfähigkeit und des Potentials frischer Katalysatoren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Nach früheren Untersuchungen [5] beeinflußt das Potential frisch hergestellter Skelett-Katalysatoren außer dem an ihrer Oberfläche sorbierten Wasserstoff auch die Menge der bei der Auslaugung des Aluminiums adsorbierter Lauge. Die Laugenmenge hängt von der Konzentration der zur Auslaugung des Aluminiums benützten Lauge und von der Temperatur der Auslaugung ab. Da sämtliche unserer Katalysatoren unter identischen Umständen hergestellt worden waren, konnten wir die das Potential bestimmende Wirkung der Lauge außer acht lassen bzw. in allen Fällen als ähnlich annehmen. (Streng genommen ändert sich bzw. kann sich mit der Änderung der Katalysatorzusammensetzung auch ihre Laugenadsorptionsfähigkeit ändern, die Messung dieser Änderung ist aber äußerst schwierig.)

In den geprüften Konzentrationen erhöhen das Kobalt und das Kupfer die Reduktionsfähigkeit der Katalysatoren im Vergleich zu jener des Ni_V . Die anderen zwei legierenden Metalle (Eisen und Mangan) haben die entgegengesetzte Wirkung. Dies besagt aber nicht eindeutig, daß ihre elektrochemische Oxydierbarkeit bei jedem Modell zu- oder abnimmt (s. Tafel III). Mit wachsender Beimengung der einzelnen legierenden Komponenten nahm die Reduktionsfähigkeit jeweils innerhalb einer Legierungsserie bei Kobalt verhältnismäßig ab, während sie bei Eisen zunahm, bei Mangan praktisch unverändert blieb und bei Kupfer ein Maximum durchlief.

Zwischen Reduktionsfähigkeit und Potential der frisch hergestellten Katalysatoren ist in jeder Legierungsserie ein Zusammenhang zu beobachten (die Tendenzen gleichen sich); einer größeren Reduktionsfähigkeit entspricht ein größeres, einer kleineren ein kleineres Potential bzw. zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf (Abb. 1, 3, 4, 7).

Die Wirkung der legierenden Komponenten auf die kristallographischen Eigenschaften der Katalysatoren prüften wir nicht. Die Fähigkeit der Katalysatoren, Wasserstoff zu adsorbieren, steht möglicherweise auch mit diesen Eigenschaften in Zusammenhang: in erster Annäherung kann angenommen werden, daß Katalysatoren mit größerer Reduktionsfähigkeit ein lockereres Kristallgitter haben (d. h. daß sie oberflächenreicher sind), während das Kristallgitter bei geringerer Reduktionsfähigkeit dicht gepackt ist. Eine weitere Möglichkeit be-

steht darin, daß sich das Verhältnis bei Erhöhung der Beimengung legierender Komponenten ändern kann, was sich katalytisch vorteilhaft oder nachteilig auswirken kann. So ist z. B. bekannt, daß beim Ansteigen des Eisenanteils im Nickel-Eisen Legierungspaar über eine gewisse Grenze hinaus ausschließlich eine kubisch-flächenzentrierte Gitterform (γ -Phase) anwesend ist, was sonst in reinem Eisen nur bei höherer Temperatur vorkommt [6].

II. Katalytische Eigenschaften

1. Die Änderung der katalytischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Zusammensetzung

Den Erwartungen entsprechend waren bei der Reduktion der Modellverbindungen jene Katalysatoren die aktivsten, bzw. erreichte oder überschritt die Aktivität jener Katalysatoren die des Ni_V , deren Reduktionsfähigkeit jener der Ni_V -Katalysatoren ähnlich oder größer als diese war (Zugabe von Kupfer und Kobalt, s. Tafel II). Innerhalb der einzelnen Legierungsreihen läßt sich die katalytische Aktivität gleichfalls am ehesten mit der Reduktionsfähigkeit des Katalysators in Zusammenhang bringen (obwohl der Zusammenhang nicht linear ist). Parallel zur Reduktionsfähigkeit ändert sich auch das Potential, jedoch besteht innerhalb jeder Legierungsreihe zwischen dem Gewichtsprozentwert der legierenden Komponente und der Reduktionsfähigkeit ein Zusammenhang anderer Art. (Siehe auch weiter oben.)

In der Serie nehmen die mit Eisen promovierten Katalysatoren eine Sonderstellung ein.

Das Eisen setzt die Aktivität im Vergleich zu derjenigen der Ni_V -Katalysatoren bei allen Modellen herab.

Die Aktivitäten können mit einer Minimumkurve beschrieben werden; die Stelle des Minimums entspricht dem maximalen Gehalt an Eisen (Abb. 6 und Tafel II). Die maximale Aktivität fällt auch hier bei mehreren Substraten mit der größten Reduktionsfähigkeit zusammen.

2. Die Änderung der katalytischen Eigenschaften der einzelnen Substrate

Die Gruppierung der Katalysatoreigenschaften nach Substraten dient vor allem der Beantwortung der Frage, welcher der optimale Katalysator für die Hydrierung einer gegebenen Verbindung (unter gegebenen Versuchsbedingungen) ist.

Die Gruppierung kann von zwei Gesichtspunkten aus erfolgen: einesteils der Aktivität nach, andererseits der Selektivität bzw. der zu erwartenden Lebensdauer des Katalysators nach. Unter Selektivität des Katalysators ist der Grad

der Vollständigkeit der Reaktion zu verstehen; die Änderung der Reduktionsfähigkeit des Katalysators während der Reaktion (ΔH^{\ddagger}) kann insofern als der Lebensdauer des Katalysators proportional angesehen werden, als — wie davon schon weiter oben die Rede war —, eine bedeutendere Minderung der Reduktionsfähigkeit einer Vergiftung des Katalysators gleichkommt.

Die Resultate unserer diesbezüglichen Versuche sind in Tafel IV zusammengefaßt. In Kolonne I stehen die Angaben für jene Katalysatoren, die sich bei der Hydrierung gegebener Substrate als die selektivsten erwiesen haben bzw. die vermutlich über die größte Lebensdauer verfügen (»A%« bedeutet die auf Raney-Nickel bezogene Aktivität dieser Katalysatoren). In Kolonne II finden sich die auf Grund der Aktivität besten Katalysatoren, deren Aktivität jene des Ni_v-Katalysators erreicht oder übersteigt. Aus dem Vergleich der Angaben der beiden Kolonnen geht — erwartungsgemäß — klar hervor, daß die aktivsten Katalysatoren im allgemeinen nicht die selektivsten sind, bzw. daß ihre zu erwartende Lebensdauer nicht die größte ist. Aus unseren Versuchsergebnissen (Tafel II) ist ersichtlich, daß das Eugenol (aliphatische Doppelbindung) mit Katalysatoren, die mit Kobalt und Kupfer promoviert wurden, das Benzylcyanid hingegen mit 5—7% Kupfer enthaltenden Katalysatoren am schnellsten reduziert werden kann. Mangan steigert die Selektivität der Reduktion des Nitrobenzols und des Benzaldehyds (bzw. die mutmaßliche Lebens-

Tafel IV

Die Änderung der katalytischen Eigenschaften der einzelnen Substrate

Substrat	Zeichen des Katalysators	I			II
		Die »Totalität« der Reaktion	ΔH^{\ddagger} %	A %	Die aktivsten Katalysatoren
Eugenol	Fe 0,6	+1,6	0,0	75,0	Co 0,4; Co 4,7; Co 7,2; Cu 5,2; Cu 7,3;
Nitrobenzol	Cu 0,2	+4,5	+1,0	96,5	Cu 5,2; Fe 5,4 Cu 7,3;
	Co 7,2	-8,2	-1,6	96,5	
Benzylcyanid	Mn 5,5	-6,1	-4,9	93,0	Cu 5,2; Cu 7,3
Aceton	Co 3,3	+0,4	0,0	56,0	Ni _v
Acetophenon	Co 0,4	-2,5	0,0	104,5	Co 0,4; Mn 5,5
	Mn 5,5	-6,6	+2,7	98,2	
Benzophenon	Co 0,4	+6,6	0,0	115,7	Co 0,4
	Cu 10,8	-5,7	+9,0	83,2	
	Cu 0,2	+0,8	+13,0	64,0	
Benzaldehyd	Fe 3,3	-1,6	-2,5	72,9	Mn 5,5; Cu 5,2; Cu 7,3; Co 4,7; Co 7,2
	Mn 3,3	-2,0	0,0	56,3	

dauer dieser Katalysatoren). Erwiesen hat es sich ferner, daß bei der Reduktion von Aceton Ni_V der aktivste Katalysator ist. Die obigen Ergebnisse bzw. die beschriebenen Prüfungsmethoden geben eine Handhabe zur Wahl des optimalen Katalysators für heterogen katalytische Reaktionen in der flüssigen Phase.

Zusammenfassung

Auf Grund unserer Versuche gelangten wir zu folgenden Feststellungen:

In Serien von Katalysatoren, die auf gleiche Weise hergestellt wurden, kann aus ihrem Wechselseitigen Vergleich in den meisten Fällen auf ihre voraussichtliche Aktivität geschlossen werden. Der Zusammenhang zwischen Aktivität, Potential und Reduktionsfähigkeit ist im allgemeinen proportional (jedoch nicht immer direkt): im allgemeinen haben Katalysatoren mit größerer Reduktionsfähigkeit eine größere Aktivität und ein größeres Potential.

Die Versuchsmethode ist geeignet, die Wahl des optimalen Katalysators bzw. der optimalen Reaktionsbedingungen zu erleichtern.

Literatur

1. Csűrös, Z.—Petró, J.—Heiszman, J.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. — Mitteilung der Chem. Wissensch. Abteilung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften **10**, 205 (1958).
2. Freidlin, L.—Rudneva, K. G.: Izvest. Akad. Nauk SSSR. Ohn 491 (1934).
3. Houben—Weyl: Analytische Methoden (Georg Thieme Verlag, Stuttgart) 1953, p. 480.
4. Sokolski, D. W.: Vestnik Akad. Nauk Kazah SSSR. **3**, 66 (1954).
5. Csűrös, Z.—Petró, J.—Kálmán, V.—Erdey, L.—Pulik, F.: Magyar Kémiai Folyóirat — Ungarische Chemische Zeitschrift **8**, 337 (1964).
6. Porubszky, I.: Kandidatursabhandlung. Rostock—Budapest 1960.
7. Sokolski, D. W.: Hidrogénező katalizátorok elektrokémiai vizsgálata. — Elektrochemische Untersuchung von Hydrierkatalysatoren. Vortrag auf der 14. Session des C. I. T. C. E 1963.
8. Nagy, F.—Cserhegyi, A.—Horányi, Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat **69**, 245 (1963).
9. Csűrös, Z.—Petró, J.: Acta Chim. Hung. **29**, 321 (1961).

Prof. Dr. Zoltán Csűrös
Dr. József Petró
Dr. József Heiszman

} Budapest XI. Műegyetem rkp. 3. Ungarn