

Untersuchungen über Mischkatalysatoren. V. Promotorwirkung von Molybdän und Wolfram in den Legierungsskeletten für Hydrierung.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 14. Juli 1944.)

Einleitung. Unter den Legierungsskeletten verstehen wir den speziellen Hydrierungskatalysator, der 1929 von Raney⁽¹⁾ gefunden wurde. Dieser fand in erster Linie für die Fetthärtung Anwendung, woraus erhellt, dass er gegenüber den bisherigen Katalysatoren für die Fetthärtung manchen Vorzug hat. Bei Herstellung dieser Legierungsskelette wird das Metall, wie z.B. Nickel, das unter den Reaktionsbedingungen eine hydrierende Fähigkeit hat, mit einem andern Metall wie z.B. Aluminium, Silicium usw., welches diese Fähigkeit nicht besitzt, legiert und das letztere, also z.B. Aluminium, Silicium usw., mit Hilfe von Ätznatron aus dieser Legierung herausgelöst und entfernt, wodurch man einen porigen Katalysator gewinnen kann. Über die Promotorwirkung anderer Stoffe für die Legierungsskelette stellten Fischer und Meyer⁽²⁾ fest, dass die Nickel-Aluminium-Legierungsskelette, welche nach ihrer Herstellung mit Natriumnitrat imprägniert wurden, bei Benzin-Synthese grosse Aktivität aufweisen. Von Delepine und Horeau⁽³⁾ wurde mitgeteilt, dass die Raney'schen Nickel-Katalysatoren in ihrer Aktivität durch Platin, das aus der alkalischen Platinchlorürlösung niederschlag, verstärkt werden. Lieber und Smith⁽⁴⁾ fanden, dass die Nickel-Legierungsskelette in ihrer Aktivität bei Vorhandensein von Platinchlorid gross werden. Dagegen liegen Forschungen über die Drei-Metall-Legierungsskelette sehr selten vor. Raney⁽⁵⁾ behauptet, dass die Katalysatoren für die Fetthärtung, welche in ihrer Aktivität besonders gross sind, aus der ternären Legierung aus 50% Nickel, 40% Silicium und 10% Aluminium zu gewinnen sind. Fischer und Meyer⁽⁶⁾ teilen mit, dass die Katalysatoren, welche durch das Herauslösen und Entfernen des Siliciums aus den Legierungen, in denen die Konzentrationsverhältnisse Ni:Co:Si Werte von 1:1:2 aufweisen, gewonnen wurden, bei Benzin-Synthese eine sehr grosse Aktivität zeigen. Bei einer ähnlichen Untersuchung bestätigte Tsuneoka⁽⁷⁾ die Ergebnisse

(1) Amerikan. Pat. Nr. 1563587 (1924); 1628190 (1926).

Canad. Pat. Nr. 266469 (1926).

Franz. Pat. Nr. 729357 (1932).

(2) F. Fischer und K. Meyer, *Ber.*, **67** (1934), 253; *Brennstoff-Chem.*, **15** (1934), 84 und 107.

(3) M. Delepine und A. Horeau, *Compt. rend.*, **201** (1935), 1301; **202** (1936), 995; *Bull. soc. chim.*, [5] **4** (1937), 31.

(4) E. Lieber und G. B. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 1417; J. R. Reasenbergh, E. Lieber und G. B. L. Smith, *ibid.*, **61** (1939), 384.

(5) Amerikan. Pat. Nr. 1628190 (1926).

(6) F. Fischer und K. Meyer, *Ber.*, **67** (1934), 253.

(7) T. Tsuneoka, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **37** (1934), 1608.

von Fischer u.a. Der Verfasser⁽⁸⁾ teilte früher mit, dass Molybdän und Wolfram eine erhebliche Promotorwirkung auf den Nickel-Fällungskontakt aufweisen und führte hier die Versuche durch, um klarzumachen die Einflüsse dieser Metalle auf den Legierungsskeletten.

Versuchsmethode. I. Bereitung der Legierungsskelette. Über die Herstellung der Legierung und die Bereitung der Skelette sind verschiedene Methoden⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾ mitgeteilt worden, und zwar ohne wesentliche Verschiedenheit. Bei vorliegender Arbeit wurde folgende Methode aufgenommen.

(1) *Herstellung der Legierung.* 25 g Aluminium wurden mit Hilfe eines Tiegelofens in einer Schamotte-Röhre geschmolzen. Nach Erreichen einer Temperatur von 1200 bis 1300°C wurden 25 g Nickel in kleinen Menge allmählich zugesetzt. Das Mischen wurde mit einem Stab aus Tonerde durchgeführt, um eine homogene Legierung zu erhalten. Bei Verwendung von Silicium an Stelle von Aluminium wurden 15 g Nickel geschmolzen und dazu 30 g Silicium unter Mischen mit einem Stab aus Quarz zugesetzt. Wenn man das dritte Element wie Molybdän zusetzte, wurde die ternäre Legierung durch den Zusatz der berechneten Menge jeden Metalls hergestellt. Weiter wurde Bariumchlorid als Schmelzsalz verwendet, um eine Oxydation zu verhüten.

(2) *Herauslösen von Aluminium oder Silicium.* Zum Herauslösen des Aluminiums aus der Legierung wird die Legierung zerstampft, durch ein Sieb von 60 Mesh gesiebt und 20%-ige Natronlauge im Kolben in kleinen Mengen allmählich zugesetzt, wobei der Kolben infolge der erheblichen Wärmeentwicklung in Wasser oder Eis abgekühlt werden muss. Wenn der Zusatz der gesamten Legierung in etwa einer Stunde zu Ende kommt, wird der Kolben stehen gelassen und erst dann mit Hilfe eines Rückflusskühlers 24 Stunden lang gekocht, nachdem die Wasserstoffentwicklung zum Stillstand gebracht worden ist. Die Reaktion von Aluminium auf die Natronlauge geschieht in folgender Beziehung: $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}(\text{ONa}) + 3\text{H}_2$. Beim Herauslösen des Siliciums aus der Legierung wird die Pulverlegierung, welche durch ein Sieb von 60 Mesh gesiebt wurde, in gleicher Weise zur 20%-igen Natronlauge zugesetzt. Die Reaktion des Siliciums auf die Natronlauge folgt der nachstehenden Beziehung: $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$. Da diese Reaktion bei Zimmertemperatur sehr langsam vor sich geht, wird das Kochen 24 Stunden lang mit Hilfe eines Rückflusskühlers durchgeführt, um zur genügenden Reaktion zu führen. Auf diese Weise bleiben 10 bis 20% Aluminium oder Silicium zurück, welche noch nicht herausgelöst wurden.

(3) *Entnahme von Alkali.* Die Pulverlegierung, bei der das Herauslösen von Aluminium oder Silicium beendet ist, wird mehrmals nach der Dekantierung gewaschen und dann in die Soxhlet-Apparate gebracht. Darin werden die Restalkalien mit Äthylalkohol 24 Stunden lang abgeschieden. Nach der Beendigung der Abscheidung werden die Legierungsskelette

(8) S. Tanida, dieses Bulletin, 18(1943), 30.

(9) L. W. Covert, *J. Am. Chem. Soc.*, 54(1932), 4116.

(10) T. Tsuneoka und Y. Murata, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 38(1935), 493; 499.

(11) J. Yasumura und I. Totani, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 44(1941), 43C.

(12) J. Yasumura, *ibid.*, 45(1942), 60C.

(13) J. Yasumura und T. Kubomatsu, *ibid.*, 46(1943), 132C.

mehrmals nach der Dekantierung ausgewaschen.

(4) *Aufbewahrung und Wiegen der Legierungsskeletten.* Da die so gewonnenen Legierungsskelette leicht oxydieren, werden sie in Äthylalkohol aufbewahrt. Wenn man sie in Äthylalkohol aufbewahrt, wird ihre Aktivität nach einer gewissen Mitteilung erheblich schwächer⁽¹³⁾. Immerhin ist zu vermeiden, Katalysatoren, welche nach der Herstellung lange Zeit aufbewahrt wurden, in ihrer Aktivität zu vergleichen. Bei diesen Legierungsskeletten, die leicht der Oxydierung unterworfen sind, ist besondere Aufmerksamkeit beim Wiegen nötig. Bei vorliegender Arbeit wurden diese Legierungsskelette im Glasbehälter mit einseitiger Einströmung von Wasserstoff getrocknet, rasch in das Wasser der vorher gewogenen Wägeflasche gebracht und gewogen. Auch auf diese Weise wurde die Oxydation nicht verhütet. Wie im Analysenergebnis gezeigt, beträgt die Summe des Analysenwertes jedes Katalysators ungefähr 90 bis 97% und der Fehlbetrag 10 bis 3%. Dieser Fehlbetrag ist zu gross, um als Analysenfehler zu gelten. Deshalb ist er auf die teilweise Oxydation der Probe beim Wiegen zurückzuführen. Dasselbe bemerkte auch Tsuneoka⁽¹⁴⁾.

II. Vergleich der hydrierenden Fähigkeiten der Legierungsskelette.

Es wurde die Wasserstoffabsorptionsmenge des Nitrobenzols oder des Azetons bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck bestimmt, um die hydrierende Fähigkeit jedes Katalysators zu vergleichen. Dazu werden 2 ccm Nitrobenzol oder Azeton in den Schüttelapparat gebracht, 10 ccm Äthylalkohol eingegossen, 0.5 g Legierungsskelette als Nickel zugesetzt und die Wasserstoffabsorptionsmenge im Verlaufe der Zeit bei Zimmertemperatur mit der Gasbürette, die an dem Apparat angebracht ist, abgelesen. Die Schüttelzahl war 130/min.

III. *Zusammensetzung des Rohmetalls der Legierung.* Der Analysenwert des Rohmetalls der Legierung ist folgender.

Tafel 1.

Rohmetall	Zusammensetzung (%)						
	Ni	Al	Fe	Si	Cu	Ca	Mg
Nickel	98.69	—	0.81	—	Spur	—	—
Aluminium	—	99.70	0.12	0.18	—	—	—
Silicium	—	0.08	0.47	99.16	—	0.06	Spur

Der Analysenwert jedes Zusatzmetalls ist folgender.

Tafel 2.

Metall	Zusammensetzung (%)							
	C	Si	Fe	Mo	W	Mn	P	Co
Molybdän	0.19	0.05	0.18	98.70	—	—	—	—
Wolfram	0	—	0.10	—	99.50	0	—	—
Eisen	—	Spur	99.50	—	—	0	0.01	0.04

(14) T. Tsuneoka und R. Kuroda, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **40**(1937), 955.

Versuchsergebnisse.

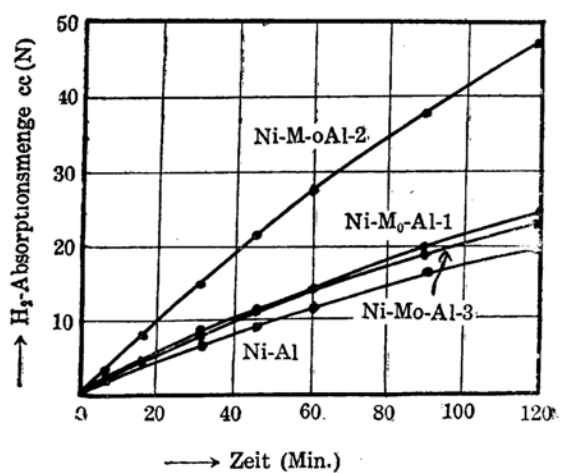


Abb. 1. Nitrobenzol.

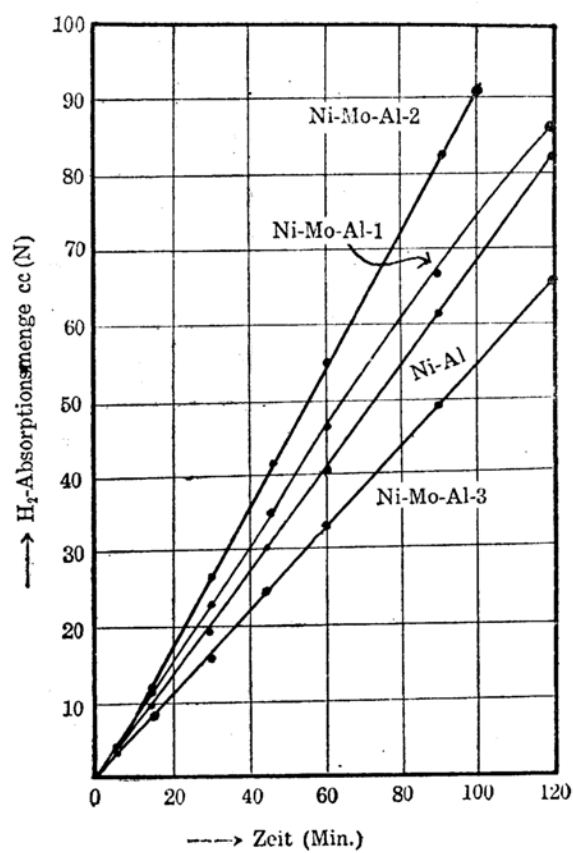


Abb. 2. Azeton.

(1) Ni-Mo-Al-Legierungsskelette.

Analysenwert.

Katalysator	Zusammensetzung (%)		
	Ni	Mo	Al
Ni-Al	84.5	—	12.8
Ni-Mo-Al-1	72.3	6.8	17.0
Ni-Mo-Al-2	66.3	13.2	17.7
Ni-Mo-Al-3	54.5	19.5	21.0

Es bedeuten; Ni-Mo-Al-1, Ni-Mo-Al-2 und Ni-Mo-Al-3=Zusatz von 5, 15 und 25 Atome Molybdän zu je 100 Atomen Nickel.

Wasserstoffabsorptionsmenge.

Die Nickel-Aluminium-Legierungsskelette, zu denen molybdänsaures Ammonium nachträglich zugesetzt wurde, sind in ihrer Aktivität sehr klein.

(2) Ni-W-Al-Legierungsskelette.

Analysenwert.

Katalysator	Zusammensetzung (%)		
	Ni	W	Al
Ni-W-Al-1	71.4	3.8	15.2
Ni-W-Al-2	66.1	6.3	19.3
Ni-W-Al-3	46.2	17.5	27.9

Es bedeuten: Ni-W-Al-1, Ni-W-Al-2 und Ni-W-Al-3=Zusatz von 3, 5 und 15 Atome Wolfram zu je 100 Atomen Nickel.

Wasserstoffabsorptionsmenge.

(3) Ni-Fe-Al-Legierungsskelette.

Zuletzt wurde der Einfluss von Eisen untersucht. Dies führte zum Ergebnis, dass Eisen die hydrierende Fähigkeit herabsetzt.

Analysenwert.

Katalysator	Zusammensetzung (%)		
	Ni	Fe	Al
Ni-Fe-Al-1	73.0	7.2	15.2
Ni-Fe-Al-2	70.2	14.2	12.8

Es bedeuten: Ni-Fe-Al-1 und Ni-Fe-Al-2=Zusatz von 10 und 20 Atome Eisen zu je 100 Atomen Nickel.

Wasserstoffabsorptionsmenge.

(4) Ni-Mo-Si-Legierungsskelette.

Analysenwert.

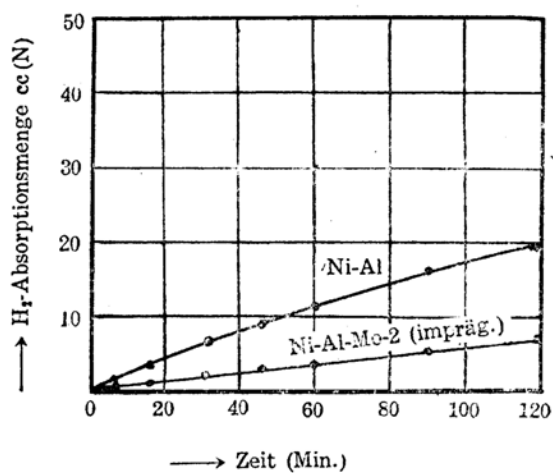


Abb. 3. Nitrobenzol.

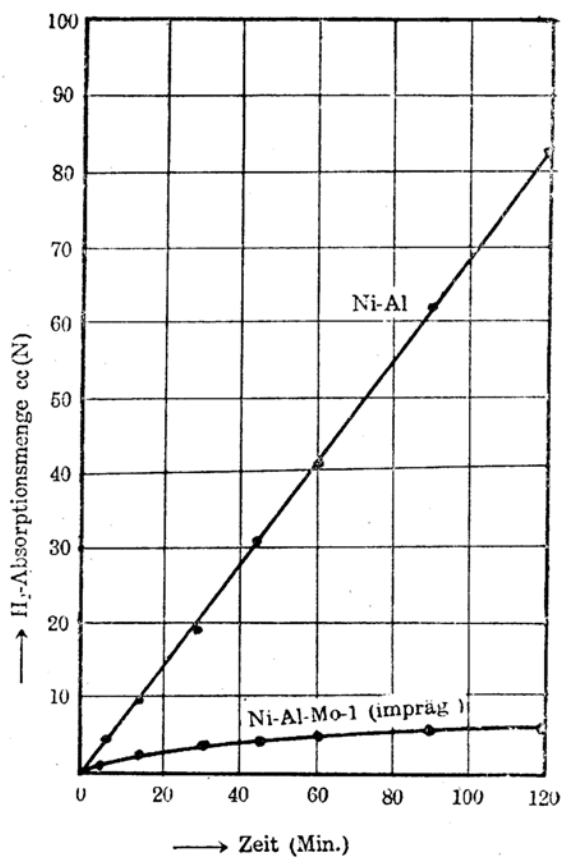


Abb. 4. Azeton.

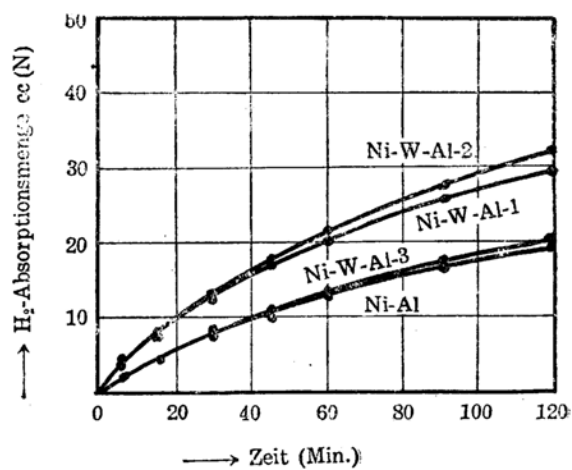


Abb. 5. Nitrobenzol.

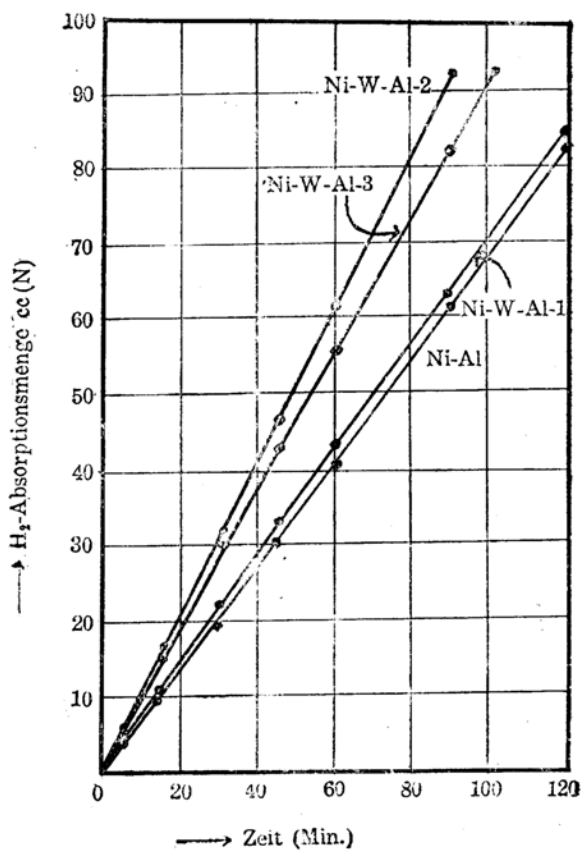


Abb. 6. Azeton.

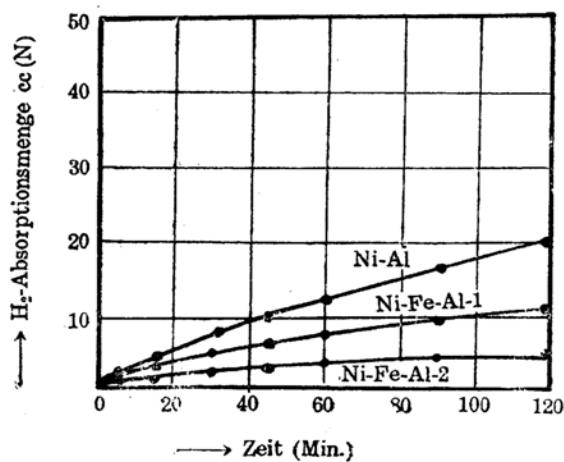


Abb. 7. Nitrobenzol.

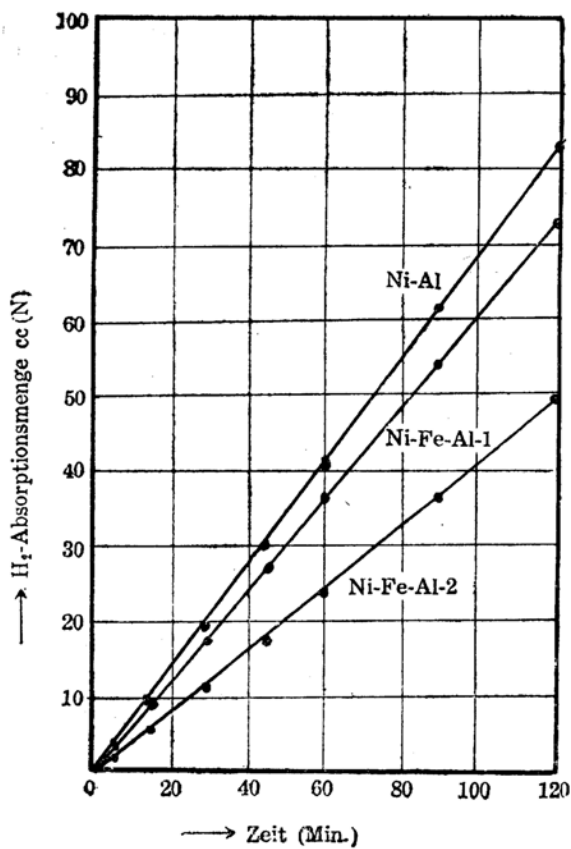


Abb. 8. Azeton.

Katalysator	Zusammensetzung (%)		
	Ni	Mo	Si
Ni-Si	81.0	—	9.6
Ni-Mo-Si-1	78.0	6.9	9.6
Ni-Mo-Si-2	67.5	13.0	14.2
Ni-Mo-Si-3	60.3	18.8	17.5

Es bedeuten: Ni-Mo-Si-1, Ni-Mo-Si-2 und Ni-Mo-Si-3 = Zusatz von 5, 15 und 25 Atome Molybdän zu je 100 Atomen Nickel.

Wasserstoffabsorptionsmenge.

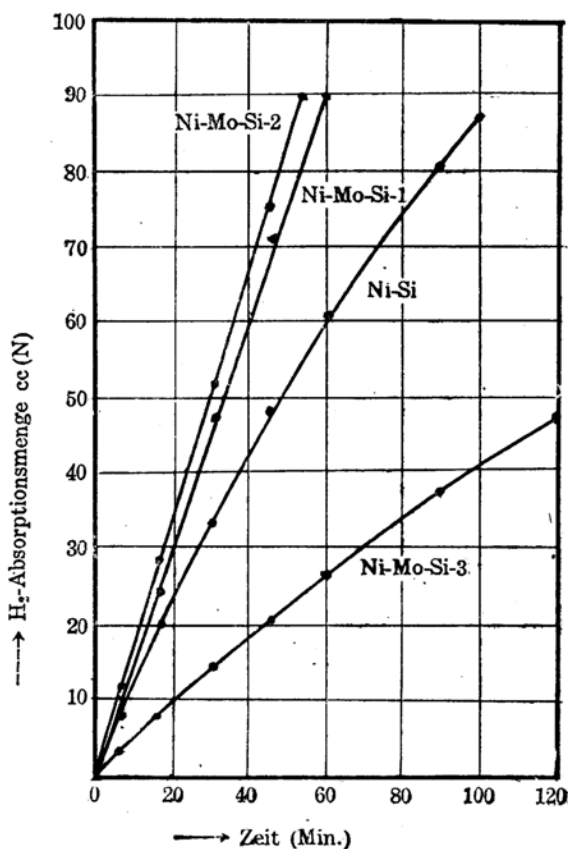


Abb. 9. Nitrobenzol.

Diskussion über die Versuchsergebnisse. Es wurde bereits im ersten Bericht⁽¹⁵⁾ mitgeteilt, dass Molybdän und Wolfram als Fällungskontakt einen erfolgreichen Promotor auf den Nickelkatalysator bedeuten. Durch die vorliegende Arbeit wurde bestätigt, dass diese Metalle ebenfalls eine erhebliche Promotorwirkung auf die Legierungsskelette aufweisen. Hier

(15) S. Tanida, dieses Bulletin, loc. cit.

ist es von Interesse, dass die Einflüsse der Zusatzmenge des Molybdäns oder Wolframs zum Nickel auf die hydrierende Fähigkeit des Katalysators bei dem Fällungskontakt und den Legierungsskeletten in vollständigen Parallelbeziehungen stehen.

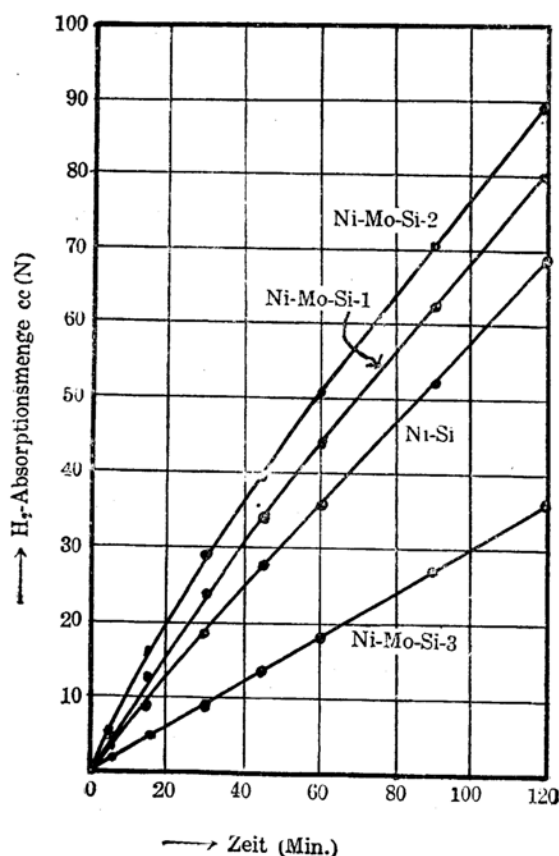


Abb. 10. Azeton.

Beim Fällungskontakt ist der Fall vorhanden, dass diese Metalle wie Molybdän sich, wie der Verfasser im zweiten Bericht⁽¹⁶⁾ mitgeteilt hat, an dem Kristallaufbau von Nickel beteiligen, und dass sie wie bei Wolfram scheinbar keinen erheblichen Einfluss auf den Kristallaufbau von Nickel ausüben. Im ersten Falle kann auch vermutet werden, dass das Wesen der Promotorwirkung des Molybdäns wirklich in keiner Beziehung zu diesen Erscheinungen steht, sondern in der Verhütung des Wachstums, der Vollendung, der Zusammenballung und des Sinterns vom Nickelkristallen liegt. Es besteht die Ansicht, dass das Wesen der Promotorwirkung von Molybdän hauptsächlich dem der Dispersionswirkung, d.h. Kontakt-trägerwirkung von Kieselguhr usw. gleich ist. Dagegen wäre es bei den Legierungsskeletten ungerechtfertigt, die Wirkung dieser Metalle auf

(16) S. Tanida, dieses Bulletin, 18(1943), 36.

Nickel als die Dispersionswirkung des blossen Nickelkristalls gelten zu lassen. Es ist natürlich anzunehmen, dass diese Metalle in gleicher Form von Einfluss auf das Kristallgitter des Nickels sind. In anderen Worten ist zu vermuten, dass diese Metalle durch ihren Zusatz zu Nickel eine Gitterdeformation hervorrufen und die Bildung der aktiven Stelle fördern. Über die Beziehung zwischen der katalytischen Wirksamkeit des Katalysators und dem Kristallaufbau liegen Untersuchungen bereits vor, bei denen Taylor⁽¹⁷⁾ die aktive Zentrale des Katalysators als das Atom, Schwab⁽¹⁸⁾ als die Grenzlinie der Endfläche des Katalysators und Smekal⁽¹⁹⁾ als den Baufehler des Kristalls gelten lassen. Danach ist die Aktivität um so grösser, je unvollständiger das Kristallgitter ist. Nach Audibert und Raineau⁽²⁰⁾ tritt die Aktivität dann in Erscheinung, wenn der Kristallaufbau eine lokale Unregelmässigkeit erfährt. Eckells⁽²¹⁾ behauptet, dass die Veränderung der Gitterstruktur der Hauptfaktor der katalytischen Aktivität ist und leicht durch Zusatz anderer Stoffe entsteht. Nach Fischer⁽²²⁾ sind die Atome von Nickel und Kobalt bei der Abscheidung des Siliciums aus der Nickel-Kobalt-Silicium-Legierung abweichend vom normalen Zustand getrennt vorhanden und einzelne Atome werden durch die benachbarten nur teilweise gesättigt, d.h. die grosse Aktivität wird darum ausgewiesen, weil das Raumgitter, welches im ungesättigten Zustand liegt, entsteht. Über das Wesen der aktiven Stelle sind noch weitere Forschungen nötig. Der Verfasser glaubt, dass die von ihm gewonnenen Versuchsergebnisse einen Beitrag zur Forschung in dieser Richtung darstellen.

Den Fachleuten im metallurgischen Laboratorium unseres Instituts möchte der Verfasser seinen Dank dafür aussprechen, dass sie die Arbeit durch Herstellung der Legierung ermöglicht haben. 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.*

-
- (17) H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **30**(1926), 145.
(18) G.-M. Schwab, *Z. physik. Chem.*, (B) **1**(1929), 385.
(19) A. Smekal, *Z. Elektrochem.*, **35**(1929), 567.
(20) E. Audibert und A. Raineau, *Compt. rend.*, **197**(1933), 596.
(21) J. Eckell, *Z. Elektrochem.*, **39**(1933), 855; 433.
(22) F. Fischer und K. Meyer, *Ber.*, **67**(1934), 253.