

teilungskurven umso stärker gegen grössere Poren verschoben werden, je kleiner die Porendurchmesser der Silicagels sind. Im Falle des „super“-weitporigen Silicagels wird das Porenvolume nur wenig verkleinert, während die Verteilungsfunktion der Poren sichtlich gegen engere Porendurchmesser verschoben wird.

Da die Mikrostrukturen dieser Kontakte im Gegensatz zu denjenigen auf Kieselgurbasis bis zu Behandlungstemperaturen von 400° unveränderlich sind, kommt dem Silicagel eine vermehrte sinterungsstörende Wirkung zu, die wegen der sehr schweren Reduzierbarkeit der Kontakte wiederum mit der Annahme von chemischen Bindungen zwischen Kobalt und Silicagel erklärt werden kann.

Zusammenfassung.

Es wurden an verschiedenen Kobalt-Katalysatoren auf Silicagel- und Kieselgurbasis, wie sie in der Kohlenoxydhydrierung nach *Fischer-Tropsch* Verwendung finden, die Oberfläche und insbesondere die Porenverteilung mit Hilfe der Tieftemperatur-Adsorptions-Desorptionsisothermen bestimmt.

Es wurden nacheinander der Einfluss von verschiedenen Silicagelträgern und von Kieselgur auf die Mikrostruktur der Katalysatoren und die Veränderung der Porenverteilung beim Verformen d. h. Tablettieren des Katalysators studiert. Ferner wurde der Einfluss der strukturverstärkenden Zusätze im Zusammenhang mit der Temperung bei 200–600° und den Reduktionsbedingungen auf die Mikrostruktur der Kobalt-Kontakte untersucht.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

111. Über die Kohlenoxydhydrierung an Rutheniumkatalysatoren.

2. Mitteilung.

Selektivität und Mikrostruktur von Ruthenium-Kontakten

von A. Guyer, J. Jutz und P. Guyer.

(27. IV. 55.)

Auf Grund ausgedehnter Versuche hat A. Wheeler¹⁾ Korrelationen zwischen der Porenstruktur eines Katalysators und seiner Selektivität gefunden. Die Porengröße kann insbesondere dann eine selektive Wirkung hervorrufen, wenn die Geschwindigkeitskonstanten der möglichen Reaktionen verschieden sind.

¹⁾ A. Wheeler, Advances in Catalysis, 3, 314, New York 1951.

Wir haben nun versucht, zwischen den Versuchsergebnissen aus der *Fischer-Tropsch-Synthese* mit Ruthenium als Katalysator¹⁾ und der Mikrostruktur, wie sie mit Hilfe der Tieftemperatur-Adsorptionsmethode bestimmt werden kann, Zusammenhänge zwischen Porengrösse und Selektivität zu finden.

Die Untersuchungen wurden an zwei verschiedenen Ruthenium-Katalysatoren ausgeführt, einerseits an solchen aus spektralanalytisch reinem Ruthenium (RV-Kontakte), und andererseits an Rutheniumkontakten, die durch die Herstellungsart bedingt, Spuren von Alkali enthielten (GB-Kontakte).

1. Einfluss der Temperung auf Ruthenium-Katalysatoren.

Beim Studium des Einflusses der Reduktions- oder der Temperungstemperatur zwischen 215 und 475° auf die Mikrostruktur von Rutheniumkontakten, konnte festgestellt werden, dass mit steigender Behandlungstemperatur der kristalline Gitteraufbau gefördert wird, wie dies durch *Röntgen-Aufnahmen* nachgewiesen werden konnte. Es findet eine Oberflächenverkleinerung und parallel dazu eine mittlere Porenradienvergrösserung statt. Die Oberflächenverkleinerung bewirkt eine Aktivitätsabnahme und somit in der *Fischer-Tropsch-Synthese* eine Umsatzverminderung.

Tabelle 1.
Einfluss der Temperung bei RV-Ruthenium-Kontakten.

Temperungs-temperatur °C	Gasumsatz Nl/h	Obfl. BET m ² /g	Zusammensetzung der Syntheseprod.	V _s cm ³ /g	R _{max} Å	r _{max} Å	r _{av} Å
			SF % Lf % Gf %				
215	11,1	21,7	72,9 18,1 9,0	0,081	246	195	72
300	5,3	15,4	84,4 11,6 5,0	0,067	281	200	82
400	1,9	10,5	93,1 5,5 2,4	0,058	316	220	85
450	0,2	—	94,8 3,1 2,1	—	—	—	—
475	—	7,4	— — —	0,056	341	230	138

BET = Oberfläche berechnet nach *Brunauer, Emmett & Teller*²⁾.

Sf = Schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe.

Lf = Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe.

Gf = Gasförmige Kohlenwasserstoffe.

V_s = Sättigungsvolumen von Stickstoff beim relativen Druck p/p₀ = 1.

r_{max} = Mittlerer Porenradius nach *Foster*³⁾.

R_{max} = Mittlerer Porenradius nach *Foster* korrig. n. *Wheeler*⁴⁾.

r_{av} = Mittlerer Porenradius nach *Emmett & Witt*⁵⁾.

¹⁾ A. Guyer, P. Guyer, F. Schneider & H. R. Marfurt, Helv. **38**, 798 (1955).

²⁾ S. Brunauer, P. H. Emmett & E. Teller, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938).

³⁾ A. G. Foster, Trans. Faraday Soc. **28**, 645 (1932).

⁴⁾ A. Wheeler, Presentations at Catalysis Symposia, Gipson Island, AAAS Conferences, June 1945 and June 1946.

⁵⁾ P. H. Emmett & T. W. Witt, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1253 (1943).

Andererseits bewirkt die Temperung des Kontaktes eine Verschiebung der bei der Kohlenoxydhydrierung entstehenden Produkte in Richtung auf feste Paraffine. Es gelang uns mit diesem bei 450° getemperten Kontakt bis 95% feste Paraffine zu erhalten.

In Fig. 1 sind einerseits die Ausbeute an festen Paraffinen und andererseits die beiden Porenmaxima in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur aufgetragen. Sie ergeben ein anschauliches Bild über das Verhalten der Mikrostruktur und der Selektivität des Kontaktes.

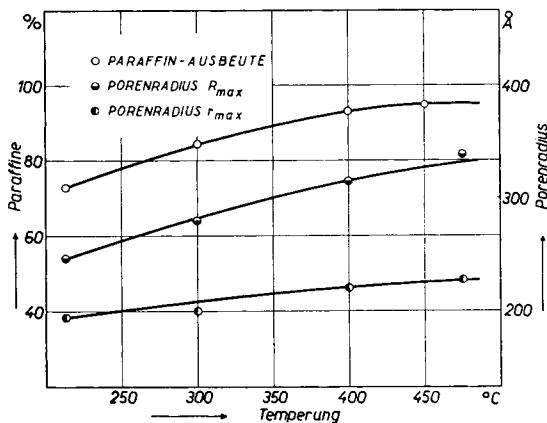


Fig. 1.

Festparaffinausbaute und Porenradius in Abhängigkeit von der Temperung von Ruthenium-(RV)-Katalysatoren.

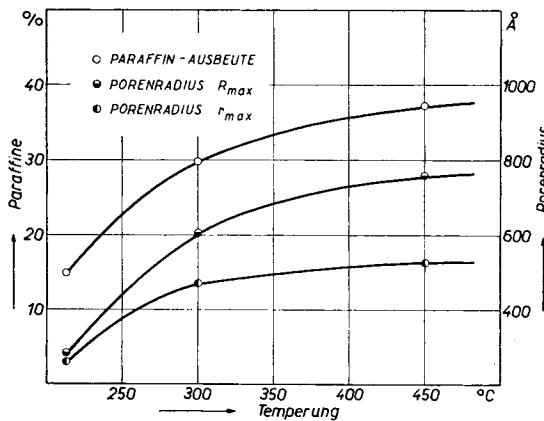


Fig. 2.

Festparaffinausbeute und Porenradius in Abhängigkeit von der Temperung von Ruthenium-(GB)-Katalysatoren.

Auch die leicht alkalischen Ruthenium-Kontakte, wie sie durch direktes Fällen von Rutheniumoxyd aus der alkalischen Kalium-

ruthenatlösung erhalten werden, zeigen einen gewissen Zusammenhang zwischen Porengrösse und Ausbeute an festem Paraffin, wie dies Fig. 2 zu entnehmen ist.

Ein Vergleich zwischen RV- und GB-Kontakten zeigt andererseits, dass auch hier die Darstellungsmethode des Katalysators von ausschlaggebender Wichtigkeit ist. Nicht allein die absolute Grösse des mittleren Porenradius ist massgebend, sondern die ganze Strukturbeschaffenheit des Katalysators, findet man doch bei RV-Kontakten mit einem mittleren Porenradius von 350 Å ein Maximum an festen Kohlenwasserstoffen, hingegen bei den GB-Kontakten erst bei 750 Å. In beiden Fällen wird durch das Tempern die Synthese in der Richtung auf höhere Paraffine verschoben und in gleichem Sinne steigen die Werte für den mittleren Porenradius. Interessant ist ferner die Feststellung, dass bei beiden Kontakten das Maximum durch eine Temperung bei $450 - 475^\circ$ erreicht wird.

2. Einfluss von Magnesiumoxyd auf Ruthenium-katalysatoren.

Im Verlauf der Untersuchungen mit Oxydzusätzen zu Ruthenium konnte festgestellt werden, dass Magnesiumoxyd eine besondere Stellung einnimmt. Ein ganz bestimmter Magnesiumoxydzusatz von 1,5 % lässt die Paraffinausbeute um ca. 20 % über ihren Durchschnittswert ansteigen.

Die Mikrostrukturuntersuchungen dieser Katalysatoren mit verschiedenen grossen Magnesiumoxydzusätzen zeigen eine auffallend gute Parallelität mit den entsprechenden Synthesever suchen. Der mittlere Porenradius erreicht bei den Ruthenium-Kontakten mit 1,5 % Magnesiumoxyd ebenfalls ein deutliches Maximum (vgl. Fig. 3). Es ist

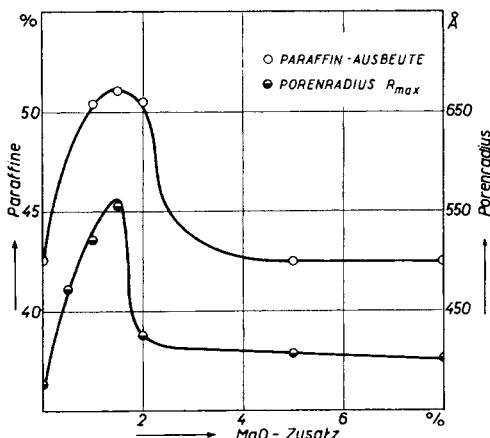


Fig. 3.

Paraffinausbeute und Porenradius in Abhängigkeit vom Magnesiumoxydzusatz.

damit auch hier ein eindeutiger Zusammenhang zwischen mittlerem Porenradius eines Ruthenium-Magnesiumoxyd-Katalysators und der Selektivität in der *Fischer-Tropsch-Synthese* nachgewiesen.

Experimentelles.

1. Apparatur. Die Mikrostrukturdaten wurden mit Hilfe der Tieftemperaturadsorption bestimmt. Mit der von uns weiterentwickelten Apparatur von *K. A. Krieger1) wurden mittels Stickstoff bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff die Adsorptions- und Desorptions-Isothermen aufgenommen und daraus nach den bekannten Methoden von *A. G. Foster & A. Wheeler*, sowie *P. H. Emmett & T. W. Witt* die mittleren Porenradien berechnet, wie dies schon früher von uns beschrieben wurde²⁾.*

Die Kohlenhydrierungsversuche nach *Fischer-Tropsch* wurden in einer halbtechnischen Syntheseapparatur bei 100 at ausgeführt, wie dies in unserer früheren Mitteilung³⁾ ausgeführt worden ist.

2. Herstellung der Katalysatoren. Zur Herstellung der Ruthenium-(GB)-Kontakte wurde das Ruthenium nach *A. Gutbier & C. Trenkner*⁴⁾ aufgeschlossen und nach Angaben von *H. Pichler & H. Buffleb*⁵⁾ weiterverarbeitet.

In einer Silberschale wurden 10 Teile Kaliumhydroxyd geschmolzen und nach und nach mit 1 Teil Kaliumnitrat und 1 Teil Ruthenium (beide gut pulverisiert und innig vermischt) in kleinen Portionen versetzt. Das Ruthenium löste sich sofort unter Bildung von Kaliumruthenat. Nach dem Erkalten der Schmelze wurde in Wasser gelöst und durch eine Glasnutsche filtriert.

Das Filtrat (orangerote Kaliumruthenatlösung) tropfte dabei in eine vorgelegte 20-proz. Methanol-Lösung und wurde so zu Rutheniumdioxyd reduziert. Dieses wurde anschliessend mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und bei 110° 2 Std. getrocknet. Die Reduktion des Oxyds zum Metall erfolgte im Wasserstoffstrom bei 125° während 2 Std. Die Spektralanalyse ergab, dass trotz des sorgfältigen Auswaschens das Produkt noch nicht vollkommen alkalifrei war.

Die Ruthenium-(RV)-Kontakte wurden nach der Methode von *O. Ruff & E. Vidic*⁶⁾ hergestellt. Die Darstellung erfolgte in zwei Stufen. Zuerst wurde 1 Teil Ruthenium in 10 Teilen geschmolzenes Kaliumhydroxyd eingetragen und ein Teil Kaliumpermanganat zur Oxydation hinzugegeben. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser aufgenommen und in einem Kolben mit Schwefelsäure (1:3) angehäutet. Mit Hilfe eines Luftstromes destillierte das entstehende Rutheniumtetroxyd in eine Vorlage mit eiskühltem Wasser. Die wässrige Lösung wurde anschliessend bei 0° C mit Methanol reduziert und die sehr feine Rutheniumdioxydsuspension auf dem Wasserbade eingedampft und 2 Std. bei 110° getrocknet. Die Reduktion zum Metall erfolgte ebenfalls im Wasserstoffstrom bei 125°. Das nach dieser Methode hergestellte Ruthenium war spektralanalytisch rein.

Zur Herstellung der magnesiumoxydhaltigen Kontakte wurde die berechnete Menge des gewünschten Zusatzes als Nitrat in Wasser gelöst, mit der entsprechenden Menge Rutheniumdioxyd aufgeschlämmt und auf dem Wasserbade eingedampft. Anschliessendes Erhitzen bei 400° im Luftstrom bewirkte die Zersetzung des Nitrates zum Oxyd. Das Produkt wurde bei 125° 2 Std. im Wasserstoffstrom reduziert und anschliessend 4 Std. bei 300° in Wasserstoffatmosphäre getempert.

¹⁾ *K. A. Krieger*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 398 (1944).

²⁾ *A. Guyer*, Dechema Monographien, 22, 93 (1954); *B. List*, Über die Alterung hydrophiler Adsorptionsmittel, Diss. ETH., Zürich 1953. *E. Gartenmann*, Mikrostruktur und Aktivitäts-Untersuchungen an Kobalt-Katalysatoren, Diss. ETH., Zürich 1953.

³⁾ *A. Guyer, P. Guyer, F. Schneider & H. R. Marfurt*, loc. cit.

⁴⁾ *A. Gutbier & C. Trenkner*, Z. anorg. allg. Chem. 45, 166 (1905).

⁵⁾ *H. Pichler & H. Buffleb*, Brennstoffchemie 21, 257 (1940).

⁶⁾ *O. Ruff & E. Vidic*, Z. anorg. allg. Chem. 136, 49 (1924).

Zusammenfassung.

Es wird ein enger Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur eines Ruthenium-Katalysators, wie sie mit Hilfe der Tieftemperatur-adsorptionsmethode bestimmt werden kann, und seiner Selektivität in der Kohlenoxydhydrierung nach *Fischer-Tropsch* nachgewiesen. Die Grösse des mittleren Porenradius des Kontaktes und der Anteil an Festparaffinen im erhaltenen Syntheseprodukt zeigen einen praktisch parallelen Verlauf.

Für die Erzielung fester Synthese-Paraffine sind bei einem gegebenen Ruthenium-Katalysator grosse Poren von Vorteil, wobei natürlich durch die dadurch bedingte Oberflächenverminderung gleichzeitig eine Abnahme des Umsatzes eintritt.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

112. Über die katalytische Reduktion aliphatischer Dicarbonsäuren und ihrer Ester

von A. Guyer, A. Bieler und M. Sommaruga.

(27. IV. 55.)

Die katalytische Reduktion von aliphatischen Monocarbonsäuren zu Alkoholen ist 1931 fast gleichzeitig von *H. Adkins & K. Folkers*¹⁾, *W. Schrauth, O. Schenck & K. Stickdorn*²⁾ sowie von *W. Normann*³⁾ durchgeführt worden, wobei als Ausgangsprodukte hauptsächlich natürliche Fette oder höhermolekulare Fettsäuren benutzt worden sind. Die erstgenannten Autoren dehnten die Versuche bereits auf Dicarbonsäureester aus, indem sie Bernsteinsäure-diäthylester zu Tetramethylenglykol reduzierten. Später gelang ihnen bei Verwendung von mit Erdalkalichromaten stabilisiertem Kupfer-Chrom-Oxyd auch die Reduktion von Glutar- und Sebacinsäureestern zu den entsprechenenden zweiseitigen Alkoholen⁴⁾. Hingegen bildete sich aus Malonsäureestern n-Propylalkohol neben Propionsäureestern. In Versuchen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus erhielten *B. Wojcik & H. Adkins*⁵⁾ aus Bernsteinsäure-diäthylester neben Tetramethylenglykol durch Cyclisierung auch γ -Butyrolacton

¹⁾ *H. Adkins & K. Folkers*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1095 (1931).

²⁾ *W. Schrauth, O. Schenck & K. Stickdorn*, Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 1314 (1931).

³⁾ *W. Normann*, Angew. Chem. **44**, 714 (1931).

⁴⁾ *H. Adkins & K. Folkers*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1145 (1932).

⁵⁾ *B. Wojcik & H. Adkins*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4939 (1933).