

Prom. Nr. 3280

**Beitrag zur Struktur- und Aktivitäts-  
untersuchung von Nickel-Katalysatoren**

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

Vorgelegt von  
PIERRE HOCH  
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.  
von Basel

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer  
Korreferent: Herr P.-D. Dr. N. Ibl

Juris-Verlag Zürich  
1963

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. GUYER,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, bin ich für seine wertvollen Ratschläge und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen zu bleibendem Dank verpflichtet.

Ebenso schulde ich

Herrn Dr. B. BOEHLLEN

und

Herrn Dr. A. GUYER

meinen aufrichtigen Dank für die vielen Ratschläge und für ihre stets bereitwillige Hilfe.

Leer - Vide - Empty

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>EINLEITUNG</b>	<b>11</b>
<b>THEORETISCHER TEIL</b>	<b>12</b>
<b>A. Bestimmung der Mikrostruktur mit Hilfe der Tiefemperatur-Adsorption</b>	<b>12</b>
1. Geschichtliche Entwicklung der Adsorptionstheorie	12
2. Theorien zur Oberflächenbestimmung	14
a) Theorie von Brunauer, Emmett und Teller	14
b) Theorie von Hüttig	15
c) Theorie von Harkins und Jura	15
3. Theorien zur Porenstrukturbestimmung	16
a) Theorie zur Porenstrukturbestimmung nach Foster	16
b) Theorie von Shull	18
c) Mittlerer Porenradius nach Emmett und De Witt	19
d) Druckporosimetrie	19
4. Diskussion der besprochenen Theorien	20
<b>B. Katalytische Hydrierung von Benzol</b>	<b>21</b>
1. Literaturübersicht	21
2. Thermodynamische Berechnungen	23
a) Bestimmung der Reaktionswärme	23
b) Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit	25
c) Diskussion der Gleichgewichtskonstanten	31
d) Bestimmung der theoretischen Ausbeuten	31
e) Diskussion der theoretischen berechneten Ausbeuten	36
3. Kinetische Betrachtungen	36
a) Ableitung eines einfachen Geschwindigkeitsgesetzes	36
b) Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie	38

<b>C. Grundzüge der Gaschromatographie</b>	<b>40</b>
1. Voraussetzungen für die Analyse	40
2. Quantitative Auswertung der Resultate	40
<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>43</b>
<b>A. Katalysatorherstellung</b>	<b>43</b>
1. Trägersubstanz	44
2. Sättigung und Zersetzung	44
3. Bestimmung der Reduktionskurven und Reduktion	46
<b>B. Analytik</b>	<b>48</b>
1. Methodik zur Bestimmung von metallischem Nickel neben Nickeloxyd	48
a) Einleitung	48
b) Analysenmethode	48
c) Diskussion und Fehlerrechnung	49
2. Bestimmung des Reduktionsgrades	50
3. Berechnung des Flächenbedarfes des Nickels	50
4. Zusammenstellung der Resultate	51
5. Diskussion der Resultate	52
<b>C. Entwicklung und Bau einer automatischen Apparatur zur Strukturbestimmung von porösen Stoffen mittels Tieftemperatur-Adsorption</b>	<b>54</b>
1. Einleitung	54
2. Apparatives	55
a) Arbeitsprinzip	55
b) Arbeitsweise des Automaten	55
$\alpha$ ) Versuchsvorbereitungen	55
$\beta$ ) Adsorptionsprogramm	56
$\gamma$ ) Desorptionsprogramm	58

c) Konstruktion einer Gaseinschleuspumpe	59
d) Abtastvorrichtung	61
e) Elektrische Schaltschemata	61
$\alpha$ ) Niveaurelais	62
$\beta$ ) Zeitgeber und Programmsteuerung	63
3. Eichung der Anlage	65
4. Testmessungen	66
5. Auswertung der Adsorptions-Isothermen	69
D. Strukturuntersuchungen	70
1. Katalysatoren der N-Serie (Nickelnitrat auf SW)	71
2. Katalysatoren der C-Serie (Nickelcarbonat auf SW)	75
3. Katalysatoren der K-Serie (Nickelnitrat auf Kieselgur)	79
4. Diskussion der Strukturuntersuchungen	83
E. Katalytische Untersuchungen	86
1. Einleitung	86
2. Apparatur	87
a) Durchführung der Versuche	89
3. Thermodynamische Versuche	90
4. Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten	93
5. Bestimmung des Druckeinflusses auf den Umsatz	96
6. Kinetische Versuche	97
7. Diskussion der katalytischen Untersuchungen	106
8. Vergleichende katalytische Versuche auf einer Laboratoriumsapparatur	108
9. Diskussion der katalytischen Untersuchungen auf der Laboratoriumsapparatur	114
ZUSAMMENFASSUNG	116
LITERATURVERZEICHNIS	118

Leer - Vide - Empty

## EINLEITUNG

Die Probleme der heterogenen Katalyse werden heute unter Anwendung zahlreicher chemischer und physikalischer Methoden bearbeitet.

Eine wichtige Bedeutung kommt dabei den Methoden der Strukturcharakterisierung zu, und zwar auf Grund der Erkenntnis, dass neben der chemischen Zusammensetzung eines Katalysators insbesondere auch dessen struktureller Aufbau für die katalytischen Eigenschaften verantwortlich ist. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass die eigentliche chemische Reaktion in heterogenen Systemen eine Grenzflächenreaktion darstellt und deshalb sowohl das Ausmass als auch die Beschaffenheit der Grenzfläche die Reaktion beeinflussen können.

Eine wesentliche Rolle spielt zudem auch die Porenstruktur aus Gründen von Stofftransporterscheinungen, die für die Richtung und für die Geschwindigkeit von komplexen Reaktionen vielfach bestimmend sind.

Oberfläche und Porenstruktur sind im allgemeinen weitgehend von den Herstellungsbedingungen abhängig und können durch allfällig zur Anwendung gelangende Trägermaterialien variiert werden.

Das Studium der Katalysatorstruktur stellt deshalb eine wertvolle und notwendige Ergänzung zu rein chemischen Untersuchungen dar; eine Ergänzung deshalb, weil die Aktivitätsuntersuchungen von Katalysatoren anhand spezifischer Reaktionen allein über deren Eignung zu entscheiden vermag.

In der vorliegenden Arbeit soll die Mikrostruktur von Nickel-Katalysatoren mit weitporigem Silicagel und Kieselgur als Trägermaterialien untersucht und zu den Herstellungsbedingungen in Beziehung gesetzt werden. Zum Zwecke der Strukturuntersuchung wird die Aufgabe gestellt, die bisher übliche Methodik zur Bestimmung der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorptionsisothermen rationeller zu gestalten und weitgehend zu automatisieren. Am Beispiel der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan sollen die verschiedenen Katalysatoren sodann in Bezug auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden, um damit eine Relation zwischen Herstellungsbedingungen, Katalysatorstruktur und Katalysatoraktivität zu schaffen. Um auch die zeitraubende Methodik der Aktivitätsuntersuchung zu rationalisieren, wird eine bis anhin wenig gebräuchliche Testmethode auf ihre Eignung überprüft.

## THEORETISCHER TEIL

---

### A) Bestimmung der Mikrostruktur mit Hilfe der Tiefemperatur-Adsorption

#### 1. Geschichtliche Entwicklung der Adsorptionstheorie

Schon zu Beginn des 19. Jahrhunderts findet man in der Literatur Stellen, die sich mit der Erforschung der Grundlagen der Adsorption befassen. Für die Abhängigkeit der Adsorbatmenge vom Druck und von der Konzentration wurden rein empirische mathematische Beziehungen gefunden.

Als erster untersuchte TH. de SAUSSURE (1) 1814 die Adsorption von Kohlensäure durch Buchsbaumkohle, wobei er eine Abhängigkeit der adsorbierten Gasmenge vom Druck und von der Konzentration fand. Später wurden diese Versuche durch J. HUNTER (2) und P. CHAPPUIS (3) weiterverfolgt, jedoch gelang es ihnen nicht, eine Formel für die Adsorption zu finden. Als dann 1859 B. BOEDECKER (4) eine erste Gleichung für die Adsorption aufstellte, wurden verschiedene Erscheinungen derselben mathematisch erfasst. Bei G. C. SCHMIDT (5) findet man erstmals eine Adsorptionsgleichung, in welcher der Druck im Exponenten erscheint.

1906 gelang es dann W. OSTWALD (6), unter Berücksichtigung aller vorangehenden Erkenntnisse, ein Adsorptionsgesetz von umfassender Gültigkeit abzuleiten, das die Abhängigkeit der adsorbierten Stoffmenge  $a$  vom Gleichgewichtsdruck  $p$  und von der Konzentration  $c$  wiedergibt.

$$a = k \cdot c^{1/p} \quad \text{I}$$

H. FREUNDLICH (7) stellte kurz darauf eine Gleichung für die Adsorption aus Flüssigkeiten auf:

$$\frac{V}{m} = \ln\left(\frac{ca}{ca-x}\right) = \left(\frac{ca}{V}\right)^{1/n} \cdot \alpha \quad \text{II}$$

$V$  = Flüssigkeitsvolumen

$ca$  = Anfangskonzentration

$m$  = Menge Adsorptionsmittel

$n, \alpha$  = Konstanten

$x$  = adsorbierte Menge

Andere Formeln wurden von S. ARRHENIUS (8), D. REICHINSTEIN (9) und M. POLANYI (10) entwickelt, jedoch nur J. LANGMUIR (11) stellte 1918 eine über den ganzen Konzentrationsbereich gültige Gleichung für die Adsorptions - Isothermen auf. Diese lautet:

$$a = \frac{z \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad \text{III}$$

a = Adsorbatmenge

c = Konzentration

b = Adsorptionskoeffizient gegeben durch  $b = v \cdot e^{\lambda \cdot R \cdot T}$

v = Proportionalitätsfaktor

$\lambda$  = Adsorptionsenergie

J. LANGMUIR leitet diese Formel aus Betrachtungen des kinetischen Gleichgewichtes zwischen den auf die Flächen auftreffenden und den Gasraum wieder verlassenden Molekülen ab. Versuche, die diese Gleichung experimentell bestätigen sollten, ergaben jedoch keine befriedigenden Resultate, was zweifellos auf eine ungenügende Genauigkeit der experimentellen Messmethodik zurückzuführen ist.

Durch die Gleichung von M. VOLMER (12) wurde dann eine bedeutende Bekräftigung der Langmuir-Isotherme gegeben. Seine Gleichung basiert auf der Annahme, dass sich das Adsorbat wie ein reales zweidimensionales Gas verhält.

$$\sigma = \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c} \quad \text{IV}$$

$\sigma$  = Quotient aus dem Volumen des adsorbierten zweidimensionalen Gases und der verfügbaren Oberfläche

c = Adsorptivkonzentration im Gasraum

k = Konstante

M. VOLMER stellte diese Gleichung durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf den isothermen und reversiblen Uebergang von Adsorptiv in die Adsorptionsschicht auf. Der Unterschied zur Langmuir'schen Gleichung besteht lediglich in der Annahme, dass sich das Adsorbat wie ein zweidimensionales Gas verhält. Beide Formeln werden identisch, wenn der Bedeckungsbruchteil nur auf die Hälfte der geometrischen Oberfläche bezogen wird, d. h. nur auf den Bruchteil der Fläche, die bei  $c \rightarrow \infty$  bedeckbar ist.

In neuerer Zeit wurde auch die Multimolekularschichtenbildung als eine Erweiterung der Langmuir'schen Isotherme berücksichtigt.

Viele Wissenschaftler bearbeiten dieses Gebiet; jedoch nur die folgenden drei fundamentalen Theorien fanden später ausgedehnte Anwendung:

1. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER (13) (Ak. BET)
2. G.F. HUETTIG (14) (Abk. H)
3. W.D. HARKINS und G. JURA (15) (Abk. HJ)

An dieser Stelle sei auf die kritische Betrachtung dieser drei Theorien durch B. LIST (16) hingewiesen.

## 2. Theorien zur Oberflächenbestimmung

### a) Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (13) (BET)

Die Berechnung der Oberfläche eines Adsorbens erfolgt durch die Bestimmung des monomolekular adsorbierten Gasvolumens  $V_m$ , das dann mit dem Flächenbedarf des Adsorbates - in den meisten Fällen Stickstoff - multipliziert wird.

Die Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER liefert eine Anwendungsformel zur Berechnung von  $V_m$ . Sie berücksichtigt die multimolekulare Adsorption sowie die Kapillarkondensation. Bei geringen Sättigungsdrücken sind aber die letztgenannten Effekte so klein, dass sie vernachlässigt werden können. Die schliesslich angewandte Gleichung lautet:

$$\frac{p}{V_{ad}/g} \cdot \frac{1}{p_0 - p} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad V$$

$V_m$  = monomolekular adsorbiertes Gasvolumen  $p$  = Gleichgewichtsdruck

$p_0$  = Dampfdruck des flüssigen Adsorptivs

$V_{ad}/g$  = adsorbiertes Gasvolumen pro g Adsorbens

$C$  = Konstante der Form:  $C = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \cdot e^{(E_1 - E_L)/RT}$

$E_1$  = Adsorptionswärme der ersten Schicht

$E_L$  = Kondensationswärme des Adsorbates

$a_1 \cdot b_2 / a_2 \cdot b_1$  = Gruppe von kinetischen Konstanten, annäherungsweise = 1

$R$  = Gaskonstante

$T$  = absolute Temperatur

Diese vereinfachte BET-Gleichung kann zufolge der erwähnten Kapillarkondensationseffekte und wegen der Mehrschichtenbildung auf dem Adsorbens nur bei relativen Drucken von 0,05 bis 0,35 zur Oberflächenberechnung angewendet werden.

b) Theorie von HUETTIG (14) (H)

A. ROSS (17) sieht den Unterschied zwischen den beiden Beziehungen von BET und HUETTIG - die eine Erweiterung der Langmuir'schen Isotherme bis ins Gebiet der Kapillarkondensation darstellen - darin, dass der ersteren Beziehung die Annahme zu Grunde gelegt ist, wonach die verhinderte Verdampfung der Moleküle der ersten Schicht auf den Adsorptionsverlauf keinen Einfluss habe. Andererseits postuliert HUETTIG, dass die von einer zweiten und dritten Schicht überdeckten Moleküle bei der Verdampfung keine Rolle spielen.

Die Hüttig'sche Anwendungsgleichung zur Berechnung des monomolekular adsorbierten Gasvolumens lautet demnach:

$$\frac{p}{V_{ad}/g} \cdot \left(1 + \frac{p}{p_0}\right) = \frac{p_0}{V_m \cdot C} + \frac{p}{V_m} \quad \text{VI}$$

Darin sind die verwendeten Symbole die gleichen wie in Gleichung V. Der Anwendungsbereich dieser Gleichung ist derselbe wie bei BET.

c) Theorie von HARKINS und JURA (15) (HJ)

HARKINS und JURA entwickelten eine kalorimetrische Methode, die es im Gegensatz zu den bisher angeführten Theorien erlaubt, die spezifische Oberfläche eines Adsorbens ohne das monomolekular adsorbierte Gasvolumen und ohne den mittleren Flächenbedarf des Adsorbates zu berechnen. Diese Methode stützt sich auf die thermodynamisch abgeleitete Grundgleichung:

$$\log \frac{p}{p_0} = B - \frac{A}{V^2} \quad \text{VII}$$

$p/p_0$  = relativer Dampfdruck

A, B = Konstanten

V = adsorbiertes Volumen beim Druck p

Zur Berechnung der Oberfläche gilt:

$$OF = k \cdot A^{1/2}$$

VIII

A = gleiche Konstante wie in Gleichung (VII)

k = Konstante, die von der Temperatur und vom Adsorbat abhängig ist. Sie wurde für verschiedene Dämpfe experimentell bestimmt.

### 3. Theorien zur Porenstrukturbestimmung

Zur Charakterisierung eines Festkörpers stellen auch Porenradius und Porengrößenverteilung wichtige Größen dar. In der Katalyse zeigt es sich oft, dass die Porengröße für die selektive Wirkungsweise von Kontakten verantwortlich ist.

Ein spezielles Sorptionsphänomen, nämlich die Hysteresisbildung, ermöglicht die Ermittlung der Porengrößen und Porengrößenverteilung aus den Adsorptions- und Desorptionsisothermen.

Nach R. ZSIGMONDY (18) soll die Hysteresisbildung durch die Form des Meniskus' in der Kapillare bedingt sein. Die Flüssigkeit in einer solchen Kapillare bildet einen konkaven Meniskus und verdampft somit bei niedrigerem Dampfdruck als bei ebener Oberfläche. Auf Grund dieser Theorie schlug J. S. ANDERSON (19) vor, die Porenradien durch Interpretation der physikalischen Adsorption im Zusammenhang mit der Kapillarkondensation zu bestimmen.

Viele Theorien wurden in der Folge zur Klärung dieser Fragen aufgestellt, jedoch fanden wieder nur deren drei in der Praxis ausgedehnte Anwendung.

#### a) Bestimmung der Porenstruktur nach A. G. FOSTER (20)

A. G. FOSTER (20) stützt seine Theorie darauf, dass die Hysteresisbildung durch Kapillarkondensation bedingt sei, und dass der Desorptionsast der Sorptionsisotherme der Gleichung nach KELVIN (21) gehorche.

$$r = - \frac{2 \cdot M \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{D \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0}} \quad \text{IX}$$

$r$  = Kapillarradius  
 $M$  = Molekulargewicht  
 $\sigma$  = Oberflächenspannung  
 $D$  = Dichte des flüssigen Gases  
 $\theta$  = Benetzungswinkel des Adsorbates  
 $T$  = absolute Temperatur in  $^{\circ}\text{K}$

Wird das adsorbierte Gasvolumen des Desorptionsastes der Sorptionskurve gegen die errechneten Kelvinradien bei entsprechendem relativem Dampfdruck aufgetragen, so erhält man die sog. integrale Porenverteilungskurve. Jeder Punkt dieser Kurve gibt an, wieviel kondensiertes Gasvolumen notwendig ist, um alle Poren bis zum errechneten Kelvinradius zu füllen.

Die eigentliche Porengrößenverteilungskurve, die einer Gauss'schen bzw. Maxwell'schen Verteilungskurve gleicht, erhält man durch graphische Differenziation der integralen Porengrößenverteilungskurve.

Die nach Gleichung IX berechneten Kelvinradien stellen jedoch nicht die effektiven Porenradien des Adsorbens dar, da ja bei der Anwendung der Kelvin-Gleichung nicht der Radius der ganzen Pore erfasst wird, sondern nur derjenige Teil, den die Adsorbatschichten umschliessen.

A. WHEELER (22) modifizierte daher die klassische Kelvin-Gleichung durch Gleichsetzen des korrigierten Porenradius mit der Summe von Schichtdicke und einfachem Kelvinradius.

B. LIST (16) fand eine Beziehung, die diese Korrektur einfach berechnen lässt.

$$R = r + t \quad \text{X}$$

$r$  = Kelvinradius  
 $t$  = Schichtdicke gegeben durch  $t = \frac{V_{ad}}{V_m} \cdot s$   
 $s$  = Moleküldurchmesser (A. G. FOSTER (23))  
 $V_{ad}$  = adsorbiertes Gasvolumen bei entsprechendem relativem Dampfdruck  
 $V_m$  = Volumen einer monomolekularen Adsorbatschicht

b) Theorie von C. G. SHULL (24)

Als Grundlage für die Theorie von C. G. SHULL (24) dient die Gleichung von A. WHEELER (22):

$$V_s - V = \int_R^{\infty} (r - t)^2 \cdot L(r) \cdot dr \quad \text{XI}$$

$V_s$  = adsorbiertes Volumen beim Sättigungsdruck  $p_0$

$V$  = adsorbiertes Volumen beim Druck  $p$

$L(r)dr$  = totale Porenlänge aller Poren mit Radien zwischen  $r$  und  $r + dr$

Aus dieser Gleichung kann entnommen werden, dass das Gasvolumen  $V_s - V$ , das noch nicht gefüllt ist, dem totalen Porenvolumen entspricht, das noch aufgefüllt werden könnte. WHEELER (22) nahm an, dass die Porengrößenverteilung den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit in Gauss'scher oder Maxwell'scher Form gehorcht. Durch Einsetzen der Gauss'schen oder Maxwell'schen Gleichung in diejenige von WHEELER wird eine Integration möglich.

Maxwell'sche Verteilung  $L(r) = A \cdot r \cdot e^{-r/r_0} \quad \text{XII a}$

Gauss'sche Verteilung  $L(r) = A \cdot e \left[ \frac{\beta}{r} (r - r_0) \right]^2 \quad \text{XII b}$

Dabei sind  $A$ ,  $\beta$  und  $r_0$  Konstanten.

Durch Vergleichen verschiedener Standardisothermen mit den sog. "inverted Isotherms" erhält man den Parameter der Verteilungsfunktion und somit die Porengrößenverteilung. Die besprochenen zwei Theorien von A. G. FOSTER (20) und von C. G. SHULL (24) sind nur im Gebiet von Porenradien zwischen 20 und 200 Å anwendbar.

c) Porenradius nach P.H. EMMETT und T.W. DE WITT (25)

Eine sehr einfache Anwendungsformel zur Berechnung der mittleren Porenradien ergibt sich unter der Annahme, dass die Poren streng zylindrische Form aufweisen.

Durch Umformung einer Gleichung, die die Summe aller Oberflächen der zylindrischen Poren erfasst, gelangen EMMETT und DE WITT (25) zu einer einfachen Beziehung zwischen mittlerem Porenradius und Oberfläche:

$$r_{av} = \frac{2 V_{sfl}}{OF} \quad \text{XIII}$$

$r_{av}$  = mittlerer Porenradius

$V_{sfl}$  = Sättigungsvolumen in flüssiger Phase beim relativen Dampfdruck  $p/p_0 = 1$

$OF$  = spezifische Oberfläche des Adsorbens

d) Druckporosimetrie

Zur Bestimmung von Poren im Makroporenbereich wird heute vielfach auch die einfache Methode der Druckporosimetrie angewendet. A. GUYER jr., B. BOEHLLEN und A. GUYER (26) beschreiben eine Methode, die es erlaubt, mit Hilfe der Quecksilberpenetration bei variablen Drucken den Volumenanteil von Poren mit Durchmessern von 75 - 75 000 Å zu bestimmen. Der Zusammenhang zwischen Porenradius und Druck ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$r = -k \cdot \frac{\sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad \text{XIV a}$$

$r$  = Porenradius in Å

$\sigma$  = Oberflächenspannung des Quecksilbers

$\theta$  = Benetzungswinkel des Quecksilbers

$p$  = Druck in atm.

$k$  = Konstante

Unter der Annahme streng zylindrischer Poren, einer Oberflächenspannung von 480 Dyn/cm sowie eines Benetzungswinkels von 140° vereinfacht sich die Beziehung (XIV a) zu

$$r = \frac{75\,000}{p} \quad \text{XIV b}$$

#### 4. Diskussion der besprochenen Theorien

Bei der physikalischen Interpretation der meisten Adsorptionsisothermen tritt das monomolekular adsorbierte Gasvolumen  $V_m$  auf. Zudem wird eine Berechnung der spezifischen Oberfläche erst dann möglich, wenn der Flächenbedarf des adsorbierten Moleküls bekannt ist.

Verschiedene Autoren haben gezeigt, dass bei der Adsorption von verschiedenen Gasen und Dämpfen an ein und demselben Adsorptionsmittel die berechneten Oberflächen im allgemeinen nicht übereinstimmen. Daraus muss geschlossen werden, dass Penetrationseffekte sowie Oberflächen- und Deformationseffekte die Resultate beeinflussen. P.H. EMMETT (27) gibt für die Oberflächenbestimmung eine Fehlergrenze bis zu 20% an.

Es besteht auch die Möglichkeit, dass gewisse Annahmen in den fundamentalen Gleichungen nicht korrekt sind. So ist in erster Linie die Annahme von BRUNAUER und EMMETT über die Packung der adsorbierten Moleküle in vielen Fällen diskutabel. Ist nämlich die Wirkungssphäre eines Moleküls nicht mehr kugelförmig, so muss die Annahme der hexagonal dichtesten Kugelpackung fallen gelassen werden.

Eine weitere diskutabile Grösse, die in direktem Zusammenhang mit der Molekülpackung steht, stellt in der erwähnten Hypothese die Dichte des flüssigen oder festen Gases oder Dampfes dar. Verschiedentlich konnte experimentell festgestellt werden, dass die Dichte der adsorbierten Phase während des Adsorptionsvorganges von Schicht zu Schicht variiert. Um dies zu bekräftigen, seien Arbeiten von LAMB und COOLIDGE (28) erwähnt, die Kompressionsdrucke für die verschiedenen Adsorptionsschichten berechneten. Sie erhielten z.B. für die erste Schicht Drucke bis zu 12 000 atm. oder für mehrschichtige Adsorption Gesamtdrucke bis zu 40 000 atm.

Die Berechnung der Porengrößenverteilung mit Hilfe der Druckporosimetrie basiert auf der Annahme eines konstanten Benetzungswinkels des Quecksilbers mit der Porenwand. Dieser variiert aber bei verschiedenen Adsorbentien. So sind z.B. für weitporiges Silicagel Benetzungswinkel von  $152^\circ$  und für engporiges Silicagel solche von  $156,5^\circ$  gemessen worden, während für Glas Winkel von  $141^\circ$  gefunden wurden (76).

## B) Katalytische Hydrierung von Benzol

### 1. Literaturübersicht

In der Literatur findet man ziemlich viele Angaben über diese schon gut untersuchte Reaktion. Als Katalysatoren kommen praktisch alle Hydrierungskatalysatoren, wie die Platinmetalle, Kupfer, Nickel und andere in Frage. An dieser Stelle seien nur diejenigen Arbeiten erwähnt, welche Nickel als Katalysator verwenden. Die Literaturstellen über platinmetall- oder kupferkatalysierte Benzolhydrierung sind zahlreich, werden aber im vorliegenden Falle nicht angeführt.

N. AGLIARDI (29) studierte die Struktur und Zusammensetzung einiger Nickelkatalysatoren. Nach einem Strömungsverfahren bestimmte er die Hydrierungsgeschwindigkeit von Benzol zu Cyclohexan unter einem erhöhten Druck. Er fand, dass trotz röntgenographisch identischer Struktur Katalysatoren mit einem minimalen Gehalt an Fremdmetallen eine geringere Aktivität zeigten als solche, die aus reinstem Nickel bestanden. Sämtliche Hydrierungskurven wiesen ein deutliches Maximum bei 220°C auf.

O. BEECK und A. W. RITCHIE (30) untersuchten den Einfluss des Kristallparameters auf die Hydrierung und die Dehydrierung. Ihre Versuche umfassten die Grösse und Orientierung aufgedampfter Nickelfilme. Für die Benzolhydrierung fanden sie keinen Unterschied zwischen oberflächen-orientierten und nichtorientierten Filmen. Die Autoren geben für die Benzolhydrierung die Reaktionsordnung 0 an. Ausserdem soll diese Reaktion, die über den adsorbierten Zustand des Benzols verläuft, von der Kristallgeometrie nicht beeinflusst werden.

C. HERBO (31) lieferte einen Beitrag zum Studium der Wirkung der Adsorption in der heterogenen Katalyse. Ausgehend von der Langmuir'schen Adsorptionsgleichung wurde der Einfluss der Adsorption in der heterogenen Katalyse bei Hydrierungen untersucht. J. LANGMUIR (32) machte in seiner Abhandlung Untersuchungen, welche sich hauptsächlich mit Oberflächenreaktionen bei Hydrierungen und Reduktionen von Oxyden befassen, d. h. Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. Er studierte auch Vergiftungserscheinungen auf dem Katalysator.

A. PULLMANI (33) stellt in seinem Bericht Betrachtungen über die Energieverteilung bei Hydrierungen von Benzol und Naphthalin an. E. K. RIDEAL (34) behandelte die Katalyse in der Kohlenwasserstoffchemie. Der Verfasser beschreibt, wie homo-

gene Reaktionen durch freie Radikale und heterogene Reaktionen durch chemisch adsorbierte Radikale eingeleitet werden. Die Aktivierungsenergie der heterogenen Reaktionen sei kleiner als der vierte Teil der Aktivierungsenergie für homogene Reaktionen. Es ist somit möglich, im Falle von heterogenen Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten, was sich auf die Betriebskontrolle günstig auswirkt. Für seine Versuche verwendete er ortho- und para-Wasserstoff sowie Deuterium als Mittel zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen bei Hydrierungen. An einer andern Stelle beschreibt E. K. RIDEAL (35) in Form eines Auszugs aus einem Vortrag seine Erfahrungen auf dem Gebiete der katalytischen Hydrierung im Verlaufe der letzten zwanzig Jahre.

G. F. SCHOOREL, A. J. TULLENERS und H. I. WATERMAN (36) studierten die Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei hohem Druck mit auf Kieselgur niedergeschlagenem Nickel als Katalysator. Sie verwendeten thiophenfreies Benzol und erhitzten es im Autoklaven bei einem Anfangsdruck von  $100 \text{ kg/cm}^2$  mit Wasserstoff auf  $190^\circ$ . Dabei entstand reines Cyclohexan. Bei höheren Temperaturen ( $460^\circ\text{C}$ ) bildete sich auch Methylcyclopentan. O. M. POLTORAK (37) untersuchte die Aktivität der heterogenen Katalysatoren speziell im Zusammenhang mit der Theorie aktiver Gruppen. Der Verfasser bezeichnet die atomare Phase an der Oberfläche metallischer Kristalle, die mit der kristallinen Phase im Gleichgewicht steht, als katalytisch aktiv. Die Konzentration der Defekte hängt stark von der Grösse und von der Oberflächenenergie der Kristalle ab. Bei realen Kristallen, die bei  $300 - 500^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, erreicht die Konzentration der Defekte nur Bruchteile von Prozenten.

In einer umfangreichen Publikation beschreiben R. K. GREENHALGH und M. POLANYI (38) Versuche über die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan. Die Verfasser zeigen, dass Benzol nicht nur hydriert werden kann, sondern dass zugleich auch Wasserstoffatome sowohl am Benzolring als auch am Cyclohexanmolekül ausgetauscht werden können. Unter Verwendung von Deuterium konnten sie demonstrieren, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrierung etwa 40 mal grösser ist als für den atomaren Wasserstoffaustausch. Auf Grund ihrer Versuche gelangten dann die Verfasser zu mathematischen Ableitungen, die das Geschwindigkeitsgesetz für reine Hydrierung, für reinen Wasserstoffaustausch und für Hydrierung kombiniert mit atomarem Wasserstoffaustausch darstellen.

In einem andern Teil ihrer Arbeit behandeln die Verfasser die Aenderung des Reaktionsgrades mit der Erhöhung des Wasserstoffdruckes. Sie vergleichen Aethylen mit Benzol in Bezug auf die Aenderung des Reaktionsgrades.

J. NICOLAI, R. MARTIN und J. C. JUNGERS (39) fanden bei ihren Untersuchungen über die Kinetik der Benzolhydrierung eine Aktivierungsenergie von 11 kcal/Mol. O. BEECK (40) gibt jedoch nur 6 - 8 kcal/Mol an. Bei tiefer Temperatur soll "additive", bei hoher Temperatur "destruktive" Sorption bis zum Methan stattfinden. Aus ihren Versuchsserien zwischen 60 und 300°C über Nickel als Katalysator ergab sich eine scheinbare maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei 190°C.

Im Zusammenhang mit der kinetischen Behandlung der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan sind auch die Arbeiten von A. A. BALANDIN (41) und von D. D. ELEY und M. POLANYI (42) von Interesse.

Die Vergiftung von Hydrierungskatalysatoren wurde von R. TRUFFAULT (43) geprüft. Er stellte in seinen Versuchen fest, dass schon 16 mg Thiophen genügen, um 3 g Katalysator komplett zu deaktivieren.

## 2. Thermodynamische Berechnungen

### a) Bestimmung der Reaktionswärme

Die Wärmetönung einer Reaktion bei konstantem Druck lässt sich aus den Wärmetönungen der einzelnen Reaktionsteilnehmer nach folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta U = \sum \Delta H - \sum \nu \cdot RT \quad \text{XV}$$

Darin bedeutet  $\Delta U$  die Energieänderung des Systems, in diesem Falle also die Reaktionswärme,  $\Delta H$  die Wärmetönung der einzelnen Reaktionsteilnehmer und  $\sum \nu$  die Molzahlenänderung.

Die Literaturwerte der Wärmetönungen pro Formelumsatz der Reaktionsteilnehmer bei 25°C sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

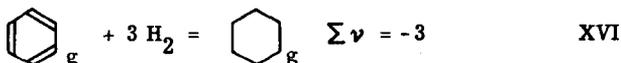
**Tabelle 1** Wärmetönungen pro Formelumsatz bei 25<sup>0</sup>C

I : aus den Resonanzenergien der einzelnen Komponenten

II : Literaturwerte aus kalorischen Messungen

	I $\Delta H^{\circ}_{298}$ (44) kcal/Mol	II $\Delta H^{\circ}_{298}$ (45) kcal/Mol
Benzol	+ 18,1	+ 19,82
Cyclopentan	- 21,4	
Ringerweiterung um ein - CH <sub>2</sub> -	- 9,3	
Cyclohexan	- 30,7	- 29,43
Wasserstoff	0	0

Aus diesen Werten kann die Hydrierungswärme für die folgende Reaktion berechnet werden:



Sie beträgt für die Reaktion in der Gasphase - 47,0 kcal/Mol nach den Werten I, resp. - 47,5 kcal/Mol nach den Werten II.

G. B. KISTIAKOWSKY (46) berechnete die Hydrierungswärme dieser Reaktion (Gleichung XVI) auf Grund der gemessenen Resonanzenergien. Nach seinen Berechnungen beträgt sie - 49,8 kcal/Mol. Diese freiwerdende Hydrierungswärme ist relativ klein, verglichen mit der Reaktionswärme von - 28,6 kcal/Mol für die Hydrierung von nur einer Doppelbindung im Cyclohexan. Wäre keine Resonanzenergie im Benzol vorhanden, so würde die Hydrierungswärme für Benzol dreimal - 28,6 = - 85,8 kcal/Mol betragen. Die Differenz von 36 kcal/Mol mit dem gefundenen Wert muss als die Stabilisierungsenergie aus der Resonanz der drei konjugierten Doppelbindungen angesehen werden.

Die Benzolhydrierung ist also eine stark exotherme Reaktion, was für eine Absättigung der drei Doppelbindungen im Benzolkern auch zu erwarten war. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten lässt sich jetzt schon voraussagen, dass sie eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen wird. Dies geht aus dem Prinzip von LE CHATELIER hervor. Mit steigender Temperatur wird also das Gleichgewicht für das Produkt immer ungünstiger werden.

Aus dem gleichen Grund wird eine starke Druckabhängigkeit zu erwarten sein, da bei dieser Reaktion drei Mole Wasserstoff pro Mol Benzol verbraucht werden.

b) Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit

Soll eine chemische Reaktion stattfinden, so muss im System eine treibende Kraft vorhanden sein. Das Mass für diese Kraft wird durch die Aenderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  bestimmt.  $\Delta G$  stellt die bei konstantem Druck aufzuwendende reversible Reaktionsarbeit dar. Eine Reaktion wird umso mehr begünstigt, je negativer der Wert von  $\Delta G$  ist. Das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion ist dann erreicht, wenn die Aenderung der freien Enthalpie einen Minimalwert annimmt: Die Ableitung  $dG$  wird gleich Null.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet also:

$$dG = 0 \quad \text{XVII}$$

Die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion kann allgemein mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten und des Massenwirkungsgesetzes definiert werden.

Für Reaktionen der Form:



wird:

$$K_{GL} = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]^n} \quad \text{XVIII}$$

Die Thermodynamik liefert den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der freien Enthalpie der Reaktion in folgender Gleichung:

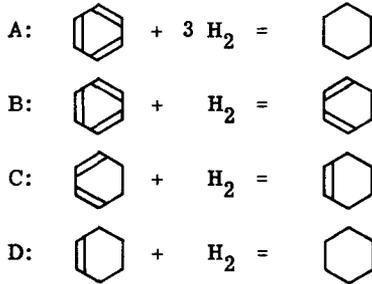
$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad \text{XIX}$$

In dieser Gleichung ist die freie Enthalpie der Reaktion gleich der Summe der entsprechenden Bildungsenthalpien der einzelnen Reaktionsteilnehmer:

$$\Delta G^0 = \Delta G_C - (\Delta G_A + n \cdot \Delta G_B) \quad \text{XX}$$

Die Hydrierung von Benzol kann entweder als schrittweise Hydrierung jeder einzelnen Doppelbindung oder als direkte Hydrierung aller drei Doppelbindungen betrachtet werden.

Es können also vier verschiedene Reaktionen stattfinden:



Für alle Reaktionsteilnehmer sind die freien Bildungsenthalpien  $\Delta G$  für vier verschiedene Temperaturen in der Literatur angegeben (47).

**Tabelle 2** Freie Bildungsenthalpien in Abhängigkeit von der Temperatur

Reaktion	298 <sup>o</sup> K	400 <sup>o</sup> K	550 <sup>o</sup> K	700 <sup>o</sup> K
A	-23,4	-14,4	0	+13,6
B	+13,2	+15,7	+19,6	+23,5
C	-17,9	-14,8	-10,2	- 5,5
D	-18,7	-15,2	- 9,4	- 4,4

Setzt man die Werte der Tabelle 2 in die Gleichung (XIX) ein, so erhält man die Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck. Diese Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 3** Dekadische Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur aus den Bildungsenthalpien (Methode a)

Reaktion	298 <sup>0</sup> K	400 <sup>0</sup> K	550 <sup>0</sup> K	700 <sup>0</sup> K
1/T · 10 <sup>3</sup>	3,35	2,5	1,82	1,43
A	+ 17,2	+ 7,84	0	- 4,25
B	- 9,7	- 8,58	- 7,79	- 7,34
C	+ 13,1	+ 8,09	+ 4,05	+ 1,72
D	+ 13,7	+ 8,30	+ 3,73	+ 1,37

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K einer chemischen Reaktion kann auch aus bekannter Wärmetönung und Entropie dieser Reaktion erfolgen. Da aber die beiden Gleichungen

$$\Delta G^0 = -R T \cdot \ln K \quad \text{XXII}$$

und 
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{XXIII}$$

nur für Prozesse bei konstanter Temperatur gelten, müssen  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$  für die in Frage kommenden Temperaturen berechnet werden.

Die Wärmetönungen für die verschiedenen Temperaturen lassen sich aus der einfachen Beziehung

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_S^0 + \int_{T_S}^T \Delta C_p \cdot dT \quad \text{XXIV}$$

berechnen, worin:  $\Delta H_T^0$  = Wärmetönung pro Formelumsatz bei der Temperatur T

$\Delta H_S^0$  = Wärmetönung pro Formelumsatz bei der Standardtemperatur  $T_S$

$C_p$  = Wärmekapazität

Aehnlich kann auch die Entropieänderung für verschiedene Temperaturen berechnet werden.

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_S^0 + \int_{T_S}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad \text{XXV}$$

Zur Berechnung der Standardentropien muss die absolute Entropie der reinen Substanz bei einer gewissen Temperatur, der Standardtemperatur  $T_s$  bekannt sein. Es ist möglich, diese absoluten Entropien zu berechnen, weil das Verhalten der reinen Substanzen dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik folgt, d. h. die absolute Entropie beim absoluten Nullpunkt gleich Null ist.

Die Van't Hoff'sche Beziehung

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \text{XXVI}$$

erfasst alle besprochenen thermodynamischen Daten. Die Gleichgewichtskonstante für verschiedene Temperaturen bei konstantem Druck kann durch Einsetzen dieser Daten in die Gleichung XXVI berechnet werden.

Im vorliegenden Falle wurde mit der Ulich'schen Näherungsformel in dritter Näherung (48) gerechnet, die sich von der allgemeinen Formel von Van't Hoff (Gleichung XXVI) ableitet.

$$\log K_{p, T} = - \frac{\Delta H^0 \mathfrak{J}}{4,574 \cdot T} + \frac{\Delta S^0 \mathfrak{J}}{4,574} + \frac{a}{4,574} \cdot \left( \ln \frac{T}{\mathfrak{J}} + \frac{\mathfrak{J}}{T} - 1 \right) \quad \text{XXVII}$$

oder für  $\mathfrak{J} = 298^\circ\text{K}$

$$\log K_{p, T} = - \frac{\Delta H^0}{4,574 \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{4,574} + \frac{a}{4,574} \cdot (0,0007 \cdot T - 0,20) \quad \text{XXVIII}$$

In dieser Gleichung bedeuten:

$\Delta H^0$  = Molare Bildungswärme bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 at

$\Delta S^0$  = Normalentropie bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 at

$a$  =  $\sum \nu_i \cdot Cp_i$  = stöchiometrische Verhältniszahlen mal spezifische Wärme

$T$  = Gleichgewichtstemperatur in  $^\circ\text{K}$

Diese Näherungsformel (Gleichung XXVIII) kann nur angewendet werden, wenn  $\sum \nu_i \cdot Cp_i$  stark temperaturabhängig ist. Der  $a$ -Wert muss dem jeweiligen Temperaturbereich angepasst werden durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme.

In den folgenden zwei Tabellen sind die erforderlichen thermodynamischen Daten aus der Literatur (49) zusammengestellt.

**Tabelle 4** Bildungswärmen und Normalentropien bei 25<sup>o</sup>C und 1 at

Substanz	Benzol	Cyclohexen	Cyclohexan	Wasserstoff
H <sup>o</sup> kcal/Mol	- 19, 8	+ 1, 72	+ 29, 4	0
S <sup>o</sup> cal/ <sup>o</sup> ·Mol	- 64, 3	- 74, 2	- 71, 3	- 31, 23

**Tabelle 5** Spezifische Wärmen der Reaktionsteilnehmer bei verschiedenen Temperaturen in cal. Mol<sup>-1</sup>. Grad<sup>-1</sup>

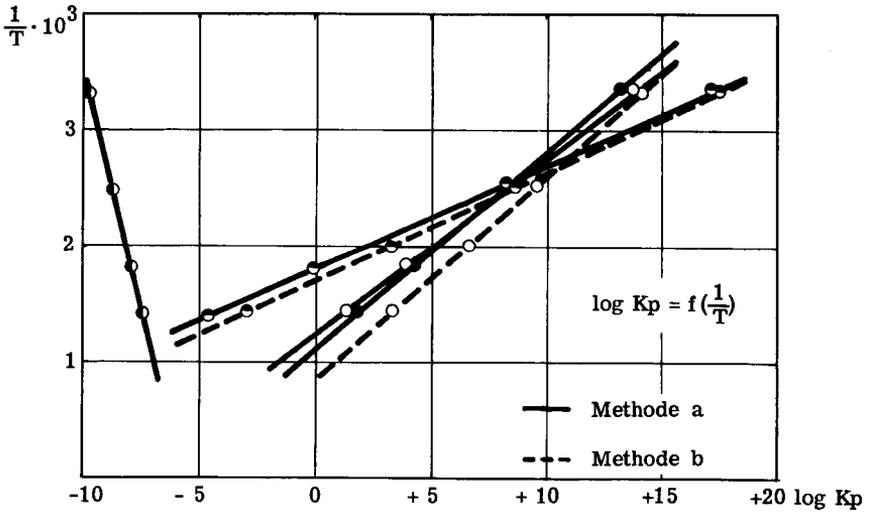
Substanz	300 <sup>o</sup> K	350 <sup>o</sup> K	400 <sup>o</sup> K	450 <sup>o</sup> K	500 <sup>o</sup> K	700 <sup>o</sup> K
Wasserstoff	6, 86	6, 90	6, 94	6, 98	7, 03	7, 19
Benzol	19, 91	23, 18	26, 37	29, 41	32, 21	41, 16
Cyclohexen	25, 71	29, 33	34, 09	38, 08	41, 78	53, 75
Cyclohexan	28, 22	32, 52	37, 49	42, 00	46, 08	59, 54
$\sum v_i C_{p_i} A$	-12, 27	-11, 36	-9, 70	-8, 35	-7, 22	-3, 19
$\sum v_i C_{p_i} D$	- 4, 35	- 3, 71	-3, 54	-3, 06	-2, 73	-1, 40

Werden die Werte der Tabellen 4 und 5 in die Gleichung XXVIII eingesetzt, so kann wiederum die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen A und D (Gleichung XXI) berechnet werden.

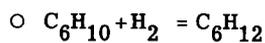
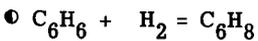
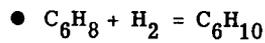
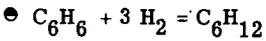
In der nachfolgenden Tabelle sind die dekadischen Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten in Funktion der Temperatur nach der Ulich'schen Näherungsformel (Gleichung XXVIII) zusammengestellt.

**Tabelle 6** Dekadische Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur nach der Ulich'schen Näherungsformel (Methode b)

Reaktion	300 <sup>o</sup> K	400 <sup>o</sup> K	500 <sup>o</sup> K	700 <sup>o</sup> K
A	+ 17,50	+ 8,66	+ 3,35	- 2,84
D	+ 13,99	+ 9,37	+ 6,81	+ 3,37
1/T · 10 <sup>3</sup>	3,33	2,5	2,0	1,43



**Fig. 1** Gleichgewichtskonstante  $K_p$  in Abhängigkeit von der Temperatur aus den Bildungsenthalpien (Methode a) und nach der Ulich'schen Näherungsformel (Methode b)



### c) Diskussion der Gleichgewichtskonstanten

Die kleinen Unterschiede der Resultate nach Methode a und b sind darauf zurückzuführen, dass in beiden Fällen nicht die gleichen thermodynamischen Werte verwendet wurden. D. STULL und F.D. MAYFIELD (49) geben für ihre spezifischen Wärmen eine Genauigkeit von  $\pm 4\%$  an.

Das Gleichgewicht für die Reaktion B liegt so schlecht für das Produkt Cyclohexadien, dass bei der Benzolhydrierung eine schrittweise Hydrierung der einzelnen Doppelbindungen kaum zu erwarten ist, ausgenommen vielleicht bei hohen Temperaturen. Die Reaktionen C und D werden aber in einem solchen Temperaturbereich vernachlässigbar.

### d) Bestimmung der theoretischen Ausbeuten

Eine direkte Abschätzung der zu erwartenden Gleichgewichtsausbeuten für Reaktionen, deren logarithmierte Gleichgewichtskonstante einen Wert um Null annimmt, ist sehr schwierig und ungenau. H. ULICH und W. JOST (50) geben eine Gleichung an, welche ermöglicht, die Gleichgewichtsausbeuten in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstanten und somit auch von der Temperatur zu berechnen.

Ausserdem ist es möglich, bei Reaktionen, die eine Molzahländerung aufweisen, nach der Methode von ULICH - JOST den Druckeinfluss zu bestimmen.

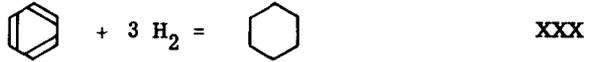
Auch der Einfluss eines vielfachen Ueberschusses eines Reaktionsteilnehmers kann auf diese Weise gezeigt werden.

Als Ausbeute soll bei den folgenden Berechnungen der Quotient  $y$  bezeichnet werden, der das Verhältnis

$$y = \frac{\text{Menge Reaktionsprodukt}}{\text{Menge Ausgangsprodukt}} \quad \text{XXIX}$$

wiedergibt. Die berechneten theoretischen Ausbeuten beziehen sich natürlich auf die Gleichgewichtslage und stellen somit Optimalwerte dar, die in der Praxis höchstens erreicht, jedoch niemals überschritten werden.

Das Reaktionsschema für die Hydrierung von Benzol, also die Totalreaktion, lautet:



Wir müssen die totale im Reaktionsgemisch vorhandene Molzahl kennen, um die Molenbrüche der einzelnen Reaktionsteilnehmer zu berechnen und sie ins Massenwirkungsgesetz einzusetzen.

Wir bezeichnen im Ausgangsgemisch die Anzahl Mole Benzol mit  $n^0$  und entsprechend dem stöchiometrischen Gemisch die Wasserstoffmenge mit  $3 n^0$ . Der im Gleichgewichtszustand umgesetzte Teil des Ausgangsproduktes wird mit  $y$  bezeichnet. Im Gleichgewichtsgemisch sind also folgende Molzahlen enthalten:

Cyclohexan	$n^0 \cdot y$	Mole
Wasserstoff	$3 n^0 (1-y)$	Mole
Benzol	$n^0 (1-y)$	Mole

Dies gibt eine Gesamtmolenzahl von:

$$n = n^0 (y + 3(1-y) + (1-y)) = n^0 (4 - 3y)$$

Die entsprechenden Molenbrüche sind:

$$\begin{aligned} \text{Cyclohexan: } \varkappa &= \frac{y}{4 - 3y} & \text{Benzol: } \varkappa &= \frac{1 - y}{4 - 3y} \\ \text{Wasserstoff: } \varkappa &= \frac{3(1 - y)}{4 - 3y} \end{aligned}$$

Setzt man diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein, so ergibt sich folgende Beziehung:

$$K_{\varkappa} = \frac{\varkappa_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{\varkappa_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot \varkappa_{\text{H}_2}^3} = \frac{y(4 - 3y)^3}{27(1 - y)^4} \quad \text{XXXI}$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{\varkappa}$ , welche man durch Einsetzen der Molenbrüche in das Massenwirkungsgesetz erhält, ist nur für Reaktionen ohne Molzahländerung mit der aus den thermodynamischen Daten berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  (Tabelle 3 und 4) identisch.

Folgende Beziehung verknüpft die beiden Konstanten:

$$K_p = K_x \cdot p^{\sum \nu} \quad \text{XXXII}$$

Für die Benzolhydrierung beträgt die Molzahländerung  $\sum \nu = -3$  und somit ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$K_p = K_x \cdot \frac{1}{p^3} = \frac{1}{p^3} \cdot \frac{y(4-3y)^3}{27(1-y)^4} \quad \text{XXXIII}$$

Diese Beziehung liefert somit auch die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

Die Lage des Gleichgewichtes kann auch durch die Variation der Molzahlen der Reaktionsteilnehmer beeinflusst werden. Der günstigste Fall wäre, wenn das Reaktionsprodukt Cyclohexan vollständig aus dem Reaktionsgemisch entfernt würde. Eine andere Möglichkeit zur Variation der Gleichgewichtslage besteht in der Anwendung eines Ueberschusses von einem Reaktionspartner.

In unserem Falle wird es zweckmässig sein, einen Ueberschuss an Wasserstoff zu verwenden. Um diesen Einfluss zu studieren, führen wir also eine neue Variable  $x$  ein, die den Ueberschuss an Wasserstoff charakterisieren soll.

Die Beziehung (Gleichung XXXIII) für stöchiometrische Mengen geht somit über in

$$K_p = \frac{1}{p^3} \cdot \frac{y(3x-3y+1)^3}{(1-y) \cdot (3x-3y)^3} \quad \text{XXXIV}$$

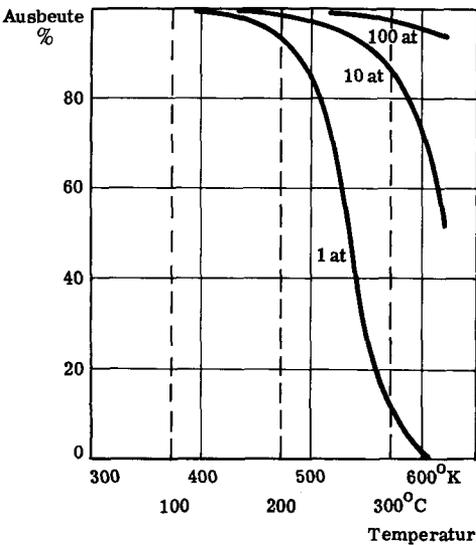
Darin ist  $x = 3$  Mole Wasserstoff/Mol Benzol.

Die Tabelle 7 gibt den Einfluss der Drucksteigerung auf die theoretischen Ausbeuten bei stöchiometrischem Benzol-Wasserstoffgemisch an, während die Tabelle 8 den Einfluss des Wasserstoffüberschusses auf die bei einer Atmosphäre Druck berechneten Ausbeuten wiedergibt.

In den Figuren 2 und 3 sind die theoretischen Gleichgewichtsausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In Figur 2 wurde der Druck, in Figur 3 der Wasserstoffüberschuss als Parameter eingeführt.

**Tabelle 7** Gleichgewichtsausbeuten des Cyclohexans in Abhängigkeit von der Temperatur - Druck als Parameter

Theoretische Ausbeute in %		1 at		10 at		100 at	
%	y	log Kp	T°K	log Kp	T°K	log Kp	T°K
1	0,01	- 1,72	606	- 4,72		- 7,72	
10	0,1	- 0,81	578	- 3,81		- 6,81	
20	0,2	- 0,15	559	- 3,15		- 6,15	
30	0,3	+ 0,14	549	- 2,86		- 5,86	
40	0,4	+ 0,40	543	- 2,60		- 5,60	
50	0,5	+ 0,67	538	- 2,33		- 5,33	
60	0,6	+ 0,97	529	- 2,03	617	- 5,03	
70	0,7	+ 1,34	519	- 1,66	604	- 4,66	
80	0,8	+ 1,88	508	- 1,12	588	- 4,12	
90	0,9	+ 2,86	485	- 0,14	559	- 3,14	
95	0,95	+ 3,93	463	+ 0,93	529	- 2,07	617
99	0,99	+ 6,60	417	+ 3,60	469	+ 0,60	543



**Fig. 2** Gleichgewichtsausbeute von Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur  
Parameter = Druck

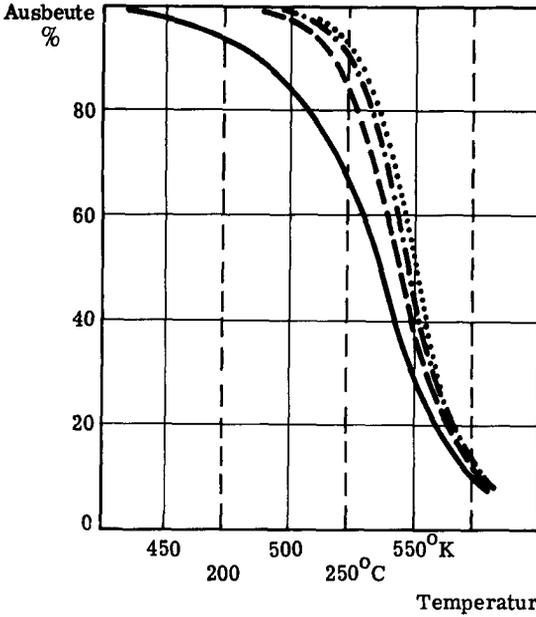


Fig. 3  
Gleichgewichtsausbeute von Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur

Parameter = Wasserstoffüberschuss  
x = stöchiometrische Wasserstoffmenge

— = x                      - · - · = 5 x  
- - - = 2 x                · · · · = 10 x

Tabelle 8 Gleichgewichtsausbeuten an Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur - Wasserstoffüberschuss als Parameter  
x = 3 Mol Wasserstoff/Mol Benzol

Theoretische Ausbeute in %		Wasserstoffmenge					
		x		2 x		5 x	
%	y	log Kp	T <sup>0</sup> Kp	log Kp	T <sup>0</sup> K	log Kp	T <sup>0</sup> K
1	0,01	- 1,72	606	- 1,79	610	- 1,91	614
10	0,1	- 0,81	578	- 0,84	578	- 0,87	580
20	0,2	- 0,15	559	- 0,38	567	- 0,51	568
30	0,3	+ 0,14	549	- 0,13	559	- 0,28	562
40	0,4	+ 0,40	543	+ 0,07	552	- 0,08	556
50	0,5	+ 0,67	538	+ 0,26	548	+ 0,09	551
60	0,6	+ 0,97	529	+ 0,45	542	+ 0,27	546
70	0,7	+ 1,34	519	+ 0,67	536	+ 0,47	541
80	0,8	+ 1,88	508	+ 0,92	529	+ 0,70	536
90	0,9	+ 2,86	483	+ 1,30	521	+ 1,06	526
95	0,95	+ 3,93	463	+ 1,64	513	+ 1,38	518
99	0,99	+ 6,60	417	+ 2,37	495	+ 2,10	503

### e) Diskussion der berechneten Ausbeuten

Die Kurven in Figur 2 zeigen eine deutliche Begünstigung der Reaktionsprodukte durch eine Drucksteigerung im System. So sieht man z. B., dass bei einer Temperatur von  $500^{\circ}\text{K}$  die Drucksteigerung von 1 auf 10 at eine Verbesserung der Ausbeute von 63 auf 95% mit sich bringt. Eine weitere Steigerung des Druckes um eine Zehnerpotenz bewirkt bei gleicher Temperatur eine Ausbeutesteigerung auf annähernd 100%. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER war eine gewisse Ausbeutesteigerung zu erwarten, da die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan unter Verlust von 3 Molen Wasserstoff pro Mol hydriertes Benzol vor sich geht.

Fig. 3 zeigt die Beeinflussung der theoretischen Ausbeuten durch den Wasserstoffüberschuss. Eine deutliche Verbesserung der Cyclohexanausbeuten wird schon durch eine doppelte stöchiometrische Wasserstoffmenge erreicht. Vergrößert man den Wasserstoffüberschuss auf das Fünf- oder gar Zehnfache, so bleiben die Ausbeuten praktisch gleich.

Diese Tatsache wurde später bei der Planung und Ausführung der Versuche verwertet.

### 3. Kinetische Betrachtungen

Viele Autoren haben in den Vierzigerjahren das System Benzol-Wasserstoff-Cyclohexan untersucht und es sind viele Arbeiten auf diesem Gebiete publiziert worden (51 - 56). Beinahe alle damals bekannten Hydrierungskatalysatoren wurden zur Untersuchung dieses Systems verwendet. Nickel und Nickeloxyd sind jedoch am meisten bevorzugt worden. Als erste begannen dann C. HERBO (57) et al. auch dynamische Systeme zu untersuchen.

#### a) Ableitung eines einfachen Geschwindigkeitsgesetzes

Die Reaktionsordnung der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan ist noch ziemlich umstritten. C. HERBO (57) und A. BALADIN (58) nehmen an, die Reaktion verlaufe nach einem Zweizentren-Mechanismus und sei von erster Ordnung in Bezug auf den Wasserstoff-Partialdruck. Mit dieser Voraussetzung lässt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz ableiten:

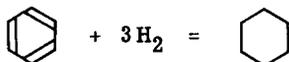
$$v = \frac{k_e \cdot K_{H_2} p_{H_2}}{1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_B p_B + K_C p_C} \cdot \frac{K'_B p_B}{1 + K'_B p_B + K'_C p_C} \quad \text{XXXV}$$

C. HERBO (57) nimmt in seiner Ableitung an, dass die Konstanten  $K_B$ ,  $K_C$  und  $K_{H_2}$  gleich Null sind.

J. NICOLAY (59) behauptet, dass die Reaktionsordnung weder für Wasserstoff noch für Benzol konstant bleibt, sondern mit der Temperatur steigt. Weiterhin nimmt er an, dass die Reaktionsprodukte leicht adsorbiert sind, und dass das Cyclohexan keine hemmende Wirkung auf die Reaktion ausübt.

Will man nun die charakteristischen Größen der Reaktionskinetik wie die Aktivierungsenergie und die maximale Geschwindigkeitskonstante nur zu Vergleichszwecken gebrauchen und also nicht als absolute Werte verwenden, so kann man zur Berechnung dieser Werte gewisse Vereinfachungen treffen.

Betrachten wir das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion



so wird es wie folgt lauten:

$$v = k \cdot \frac{K_B \cdot K_{H_2} \cdot p_B \cdot p_{H_2}}{(1 + K_B p_B + K_C p_C + K_{H_2} p_{H_2})^n} \quad \text{XXXVI}$$

Darin sind  $K_B$ ,  $K_{H_2}$  und  $K_C$  die Konstanten für Benzol, Wasserstoff und Cyclohexan.

Nehmen wir zwei Versuche bei verschiedenen Temperaturen an, so zeigt sich folgendes Bild:

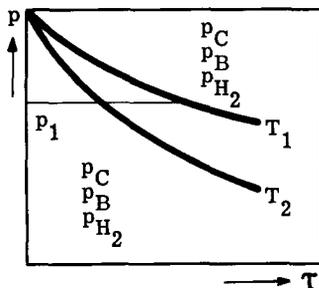


Fig. 4 Partialdruck-Zeit-Diagramm

Aus Figur 4 ersehen wir den Verlauf der Reaktion mit zunehmender Kontaktzeit  $\tau$ .  $p$  gibt den Partialdruck von Cyclohexan, Benzol und Wasserstoff an. Parameter ist die Temperatur  $T$ . Unter Annahme von Linearität dieser Partialdruck - Kontaktzeitkurven können wir für verschiedene Partialdrucke, z. B.  $p_1$  eine Geschwindigkeit  $v = dp/dt$  definieren. Dies geschieht durch graphisches Differenzieren, also durch Bestimmung der Steigung der Tangente dieser Kurven im Punkte  $p_1$ . Die Geschwindigkeit ist naturgemäss grösser für höhere Temperaturen.

Die Ableitung der Geschwindigkeit nach der Temperatur liefert die Beziehung:

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{\delta \ln \hat{k}}{\delta T} + \frac{\delta (\ln k_{in.})_p}{\delta T} \quad \text{XXXVII}$$

Der zweite Term ist sicher eine Temperaturfunktion, hat aber nur einen kleinen, vernachlässigbaren Einfluss.

In  $\hat{k}$  stecken die Konstanten  $k$ ,  $K_B$  und  $K_{H_2}$ . Diese Konstanten können sich von Katalysator zu Katalysator ändern, bedingt durch die Sorptionskonstanten für die verschiedenen Katalysatoren.

Falls also eine bestimmte katalytische Aktivität festgestellt wird, ist diese nicht unbedingt nur auf den Katalysator zurückzuführen, sondern sie kann auch durch die Aenderung der Sorptionskonstanten bedingt sein.

#### b) Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie

Die ARRHENIUS'sche Formel (60)

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT} \quad \text{XXXVIII}$$

gibt uns nach der Logarithmierung

$$\ln k = \ln k_0 - E_A/RT \quad \text{XXXIX}$$

einen linearen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der reziproken Temperatur. Die Steigung dieser Geraden liefert die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_{AS}$ , die sich ihrerseits wieder aus zwei Energietermen zusammensetzt.

$$E_{As} = E_A + E_{Ad} \quad \text{XL}$$

$E_{As}$  = scheinbare Aktivierungsenergie

$E_A$  = effektive Aktivierungsenergie

$E_{Ad}$  = Adsorptionsenergie

Nach O. BEECK (40) beträgt die scheinbare Aktivierungsenergie für die Totalreaktion der Benzolhydrierung 6 bis 8 kcal/Mol. Andere Autoren (39) fanden für die gleiche Reaktion Aktivierungsenergien von 11 kcal/Mol.

Die Literatur lässt den Schluss zu, dass die Adsorptionsenergie  $E_{Ad}$  variiert. Es stellt sich die Frage, ob auch die effektive Aktivierungsenergie  $E_A$  verschiedene Werte annehmen kann.

Die Aktivierungsenergie selber ist abhängig von der Anzahl aktiver Zentren auf dem Katalysator, also von der Konzentration an metallischem Nickel oder Nickelatomen. Die Adsorptionsenergie hingegen hängt nur von den Komponenten im Reaktionsgemisch ab, nämlich vom Wasserstoff, Benzol und Cyclohexan.

## C) Grundzüge der Gaschromatographie

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gaschromatographie als wichtigste Analysenmethode verwendet. Somit scheint es gegeben, an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung der Grundlagen zu geben.

### 1. Voraussetzungen für die Analysen

Die wichtigste Bedingung für die einwandfreie Analyse eines Reaktionsgemisches ist die Wahl einer geeigneten Trennsäule und einer geeigneten Arbeitstemperatur. Ist die Chromatographiertemperatur zu hoch, erzeugen die einzelnen Komponenten auf dem Detektor keine getrennten Ausschlagssignale - die Komponenten erscheinen an der gleichen Stelle im Analysenchromatogramm. Ist die Temperatur zu niedrig, erfährt die Analyse eine Verzögerung - die Komponenten desorbieren zu langsam und erzeugen im Detektor langgezogene Ausschlagssignale; die Analysengenauigkeit wird beeinträchtigt. Bei Anwendung der geeigneten Trennsäule und einer günstigen Temperatur erscheinen die einzelnen Komponenten als Bergflächen in Form einer Gauss'schen Verteilungskurve auf dem Schreiber. Das Retentionsvolumen ist von der Desorptionsgeschwindigkeit der Komponente auf der Trennsäule abhängig. Die Retentionszeit der einzelnen Komponenten bei gleichbleibender Trägergasgeschwindigkeit kann also zur qualitativen Analyse der einzelnen Komponenten dienen. Die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten werden auf Grund von Vergleichschromatogrammen bestimmt.

E. M. FREDERICKS und F. R. BROOKS (61) schlagen Didecylphthalat als geeignetes Trennsäulenmaterial für die bei der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan vorkommenden Reaktionskomponenten vor.

### 2. Quantitative Auswertung der Resultate

Aus den relativen Berggrößen des Chromatogramms erkennen wir die ungefähre Zusammensetzung des Analysengemisches.

Wieder sind gewisse Bedingungen Voraussetzung für eine quantitative Auswertung der Analyse.

1. Der Detektor muss eine lineare Anzeige besitzen, d.h. die Bergflächen müssen mit steigender Konzentration der Analysenkomponenten auch linear zunehmen.
2. Der Schreiber selbst muss eine lineare Anzeige besitzen und zudem eine konstante Papiervorschubgeschwindigkeit aufweisen.

Sind diese beiden Bedingungen erfüllt, so entspricht die Fläche unter dem Berg, also das Integral

$$\int_{t_0}^{t_e} A \cdot dt \quad \text{XLI}$$

der Menge der Komponente.

Die Messung der Bergflächen, d.h. die Integration kann auf verschiedene Arten erfolgen. Die Flächen können entweder mit einem geeigneten Instrument ausplanimetriert werden oder man kann die Bergflächen ausschneiden und auf einer Analysenwaage wägen. Voraussetzung dabei ist natürlich, dass das Schreiberpapier eine konstante Dicke aufweist. Gewisse Apparate sind sogar mit einem elektronischen Integrator ausgerüstet, was die Auswertung der Chromatogramme bedeutend vereinfacht. Diese Integratoren können jedoch nur angewendet werden, wenn die Nulllinie nicht oder nur sehr wenig variiert.

Die Grundlage der Auswertung bilden die Tatsachen, dass in jedem einzelnen Berg die ganze in die Säule eingeführte Menge der fraglichen Komponente im Detektor sein Signal erzeugt sowie, dass die Summe aller Bergflächen der gesamten eingeführten Probemenge äquivalent ist. In diesem Falle gilt die Beziehung:

$$\text{Stoff}_1 \text{ (Gew.-%)} = \frac{A_1 \cdot 100}{\sum_1^n A} \quad \text{XLII}$$

$\sum_1^n A$  = Summe der Bergflächen aller Komponenten

$A_1$  = Bergfläche der Komponente 1

Die gaschromatographische Analyse liefert somit das Gewichtsverhältnis der im Gemisch vorhandenen Komponenten. Für die Auswertung der Analysen in thermodynamischer Hinsicht muss das Molverhältnis der verschiedenen Analysenkomponenten bekannt sein. Entweder kann eine Umrechnung von Gewichts- zu Molverhältnis

vorgenommen werden oder, was häufiger gemacht wird, man vergleicht die Bergflächen der einzelnen Komponenten im Analysenchromatogramm mit den entsprechenden eines Testchromatogramms. Ein solches Testchromatogramm enthält alle im Analysengemisch vorhandenen Komponenten in bekannter Konzentration.

Nehmen wir zwei Komponenten A und B an. Für das Testgemisch entsprechen die Flächen der Berge den Molanteilen der Gemischkomponenten:

$$\frac{A_T}{A_T + B_T} = \text{Mol-\% } A_T \qquad \frac{B_T}{A_T + B_T} = \text{Mol-\% } B_T \qquad \text{XLIII}$$

Aus diesen Beziehungen lässt sich ein Faktor für jede Komponente berechnen, der die weitere Auswertung des Analysenchromatogramms wesentlich vereinfacht.

$$f_A = \frac{\text{Mol-\% } A_T (F_{A_T} + F_{B_T})}{F_{A_T}} \qquad \text{XLIV}$$
$$f_B = \frac{\text{Mol-\% } B_T (F_{A_T} + F_{B_T})}{F_{B_T}}$$

Die weiteren Analysenchromatogramme lassen sich nun mühelos auswerten, falls der Trägergasstrom nicht ändert und die andern Bedingungen, wie die Temperatur, gleich bleiben.

$$f_A \cdot \frac{F_{A_a}}{F_{A_a} + F_{B_a}} = \text{Mol-\% } A_a \qquad \text{XLV}$$
$$f_B \cdot \frac{F_{B_a}}{F_{A_a} + F_{B_a}} = \text{Mol-\% } B_a$$

Die Indizes a und T bedeuten in diesen Beziehungen Analysengemisch und Testgemisch.

## EXPERIMENTELLER TEIL

---

### A) Katalysatorherstellung

In der vorliegenden Arbeit wurden Strukturuntersuchungen an speziell präparierten Hydrierkatalysatoren vorgenommen mit dem Ziel, den Einfluss der Herstellungsart und der Herstellungsbedingungen auf die Struktur der Katalysatoren zu bestimmen. Die wichtigste Charakteristik eines Katalysators stellt nach wie vor seine Aktivität für eine definierte katalytische Reaktion dar. Es war deshalb naheliegend, die in Bezug auf ihre Struktur untersuchten Katalysatoren auch auf ihre Aktivität zu überprüfen. Als katalytische Testreaktion wurde die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan gewählt. Das Ziel dieser Untersuchungen bestand darin, nach Möglichkeit Zusammenhänge zwischen Katalysatorstruktur und Katalysator-Aktivität festzulegen. Gleichzeitig wurde mit dem Studium dieser Probleme die Überprüfung der Anwendbarkeit einer vereinfachten Testmethode verbunden.

Bei der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan finden häufig Nickelkatalysatoren Verwendung. Auch die in der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung gelangenden Katalysatoren basierten durchwegs auf Nickel als aktive Komponente und wurden nach dem Imprägnierverfahren hergestellt unter Verwendung von Trägersubstanzen. Die verschiedenartigen Katalysatoren unterscheiden sich im wesentlichen durch das Trägermaterial, die Herstellungsart und die Herstellungsbedingungen. Nachfolgend werden die Katalysatortypen hinsichtlich ihrer hauptsächlichsten Unterschiede charakterisiert.

Wir unterscheiden drei Katalysator-Serien:

- N-Serie: Weitporiges Silicagel mit Nickelnitrat gesättigt, getrocknet, zersetzt und reduziert
- C-Serie: Weitporiges Silicagel mit Nickelnitrat gesättigt, Nickel als Carbonat gefällt, getrocknet, zersetzt und reduziert
- K-Serie: Kieselgur mit Nickelnitrat gesättigt, getrocknet und reduziert.

Die weiteren Katalysatorbezeichnungen beziehen sich auf die Herstellungsbedingungen und haben folgende Bedeutung:

z. B.	N 420	Katalysator der N-Serie (siehe oben) Sättigungstemperatur 40°C Sättigungsmolarität 2,0 molar
	C 505	Katalysator der C-Serie (siehe oben) Sättigungstemperatur 50°C Sättigungsmolarität 0,5 molar

### 1. Trägersubstanz

Für eine erste Kontaktserie wurde weitporiges Silicagel der Chemischen Fabrik Uetikon (ZH) als Trägersubstanz verwendet. Das Silicagel, welches eine Korngrösse von 4 - 5 mm aufwies, zerkleinerte man in einer Schlagmühle und siebte auf eine Kornfraktion von 0,2 - 0,39 mm aus.

Dieses weitporige Silicagel wies eine spezifische Oberfläche von 546 m<sup>2</sup>/g (BET), resp. 598 m<sup>2</sup>/g (H), sowie ein Porenvolumen von 0,805 cm<sup>3</sup>/g auf. Dabei konnte nach EMMETT und DE WITT ein mittlerer Porenradius von 29,5 Å und nach FOSTER ein häufigster Porenradius von 34,0 Å festgestellt werden.

Als zweites Trägermaterial wurde eine Kieselgur mit einer spezifischen Oberfläche von 21,51 m<sup>2</sup>/g (BET), resp. 22,85 m<sup>2</sup>/g (H) und einem Zwischenkornvolumen von 0,807 cm<sup>3</sup>/g verwendet. Die Kieselgur wurde auf einer Tablettiermaschine zu Pillen verpresst. Ein Porenmaximum fand man bei 2400 Å.

### 2. Sättigung und Zersetzung

Die verwendeten Trägersubstanzen als solche zeigen für Hydrierungen noch keine katalytische Aktivität. Es muss also ein katalytisch aktives Metall auf diese Trägermaterialien gebracht werden. Im vorliegenden Falle wurden diese Katalysatorträger mit verschiedenen Nickelsalzlösungen gesättigt. Das adsorbierte Nickelsalz wurde anschliessend zersetzt und reduziert und damit in eine katalytisch aktive Form überführt.

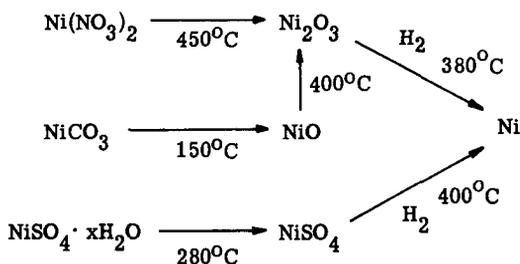
Zu diesem Zweck wurden drei verschiedene Lösungen Nickelnitrat von 0,5; 2 und 4 molarer Konzentration hergestellt und deren Titer komplexometrisch bestimmt. Je 15 g der ausgesiebten Silicagelfraktion liess man während 45 Minuten bei 30°, 40° und 50°C in 150 ml Nickelnitratlösung vollsaugen. Die 9 mit Nickelnitratlösung getränkten Silicagelproben wurden in einer Glasnutsche abfiltriert und während 12 Stunden bei 150°C im Trockenschrank getrocknet.

9 weitere Silicagelproben präparierte man vorerst in gleicher Weise, jedoch wurde nach erfolgter Sättigung das Nickel durch Fällung mit 2n-Sodalösung als Carbonat auf dem Katalysatorträger fixiert. Nach dreimaligem Waschen mit destilliertem Wasser wurden auch diese Katalysatoren während 12 Stunden im Trockenschrank belassen.

Nachdem man in Vorversuchen festgestellt hatte, dass mit Nickelsulfat hergestellte Kontakte nur eine sehr geringe katalytische Aktivität aufweisen, begnügte man sich mit einem Vertreter dieser Herstellungsart. Die geringe katalytische Aktivität ist wohl auf eine partielle Vergiftung des Nickels infolge der Anwesenheit von Schwefel bei der Reduktion zurückzuführen. Auf dem reduzierten Katalysator konnte allerdings kein Schwefel mehr analytisch nachgewiesen werden. Zur Sättigung des Silicagels wurde eine 2 molare Nickelsulfatlösung verwendet.

Eine letzte Kontaktserie von 9 Katalysatoren wurde in gleicher Weise durch Sättigung von Kieselgur mit den Nickelnitratstamm-lösungen erhalten.

Die folgende Zusammenstellung zeigt Reaktionen verschiedener Nickelsalze, wie sie auf Grund von Literaturangaben (75) möglich sind:



Um die Katalysatoren untereinander vergleichen zu können, wurden sie alle bei 500°C während einer Stunde im Schmelzofen getempert.

### 3. Reduktionskurven und Reduktion der Kontakte

Man musste gewisse Anhaltspunkte über die Reduktionsdauer und -temperatur haben, um die oben beschriebenen Kontakte zu reduzieren. Besonders die Reduktionstemperatur ist wichtig, da es sich gezeigt hat, dass bei weitporigem Silicagel ab 600°C Temperungseffekte die Oberfläche schon merklich beeinflussen.

Zur Bestimmung der optimalen Reduktionsdauer und -temperatur wurden auf einer vakuumdichten Thermowaage Reduktionskurven von je einem Vertreter der im obigen Abschnitt beschriebenen Katalysatoren aufgenommen. Man liess bei verschiedenen Temperaturen einen Wasserstoffstrom von 25 l/h auf die oxydischen Kontakte einwirken und bestimmte die Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit. Für diese Reduktionsversuche verwendete man die Katalysatoren N 540, C 540 sowie S 320; also diejenigen jeder Serie mit dem grössten Nickelgehalt. Die Katalysatorbezeichnung wurde schon zu Beginn des Kapitels über die Katalysatorherstellung erklärt (S-Serie: Weitporiges Silicagel mit Nickelsulfatlösung gesättigt, getrocknet, zersetzt und reduziert). Die Reduktionskurven sind in Figur 5 aufgezeichnet.

Auf Grund der Reduktionskurven liess sich, da möglichst alle Kontakte unter gleichen Bedingungen hergestellt werden sollten, die Reduktionstemperatur auf 500°C und die Reduktionsdauer auf 4 Stunden bei einem Wasserstoffstrom von 25 l/h festlegen. Die Reduktionstemperatur wurde mit einem Kontaktmillivoltregler konstant gehalten, die Reduktionsdauer mit einer elektrischen Schaltuhr für alle Kontakte genau eingestellt.

Damit das zur Reduktion verwendete Wasserstoffgas ohne Behinderung durch Diffusionseffekte mit dem Nickeloxyd reagieren konnte, verpresste man das als feines Pulver vorliegende Kontaktmaterial der K-Katalysatoren erst nach erfolgter Reduktion auf einer Tablettiermaschine zu Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm.

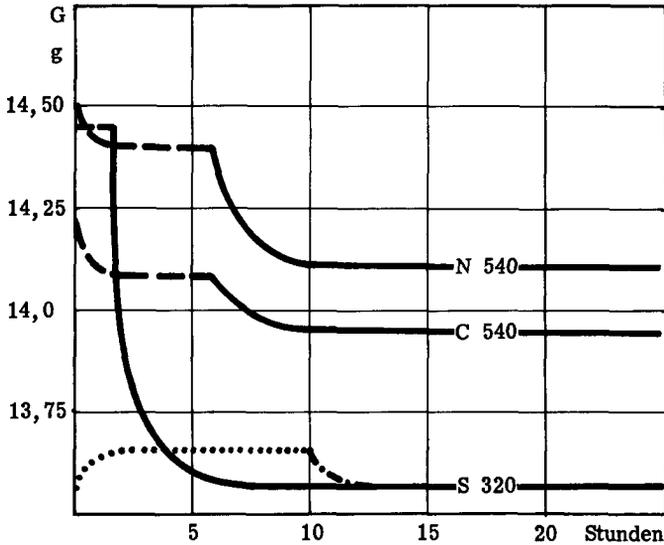


Fig. 5 Reduktionskurven der Katalysatoren N 540, C 540 und S 320

---- Trocknung 150°C                    ····· Luftoxydation  
—— 1. Reduktion 500°C                - - - - 2. Reduktion 200°C

Es musste beachtet werden, dass bei der Aufbewahrung der Katalysatoren eine Veränderung zufolge Luftoxydation bei Zimmertemperatur (20°C) eintreten kann. Es zeigte sich jedoch auf Grund von thermogravimetrischen Untersuchungen, dass die gebildeten Nickeloxyside vollständig reversibel zu Nickel reduziert werden können. Damit war die Gewähr gegeben, dass man zumindest in chemischer Hinsicht die oxydierten Katalysatoren in ihren ursprünglichen reduzierten Zustand zurückführen kann. Andererseits muss aber beachtet werden, dass durch intermittierende Oxydation und Reduktion die Dispersität der Nickelphase unter Umständen verändert wird, zufolge von Rekristallisationsvorgängen. Diese Möglichkeit schliesst eine Aktivitätsänderung nicht aus und muss bei Aktivitätsuntersuchungen in Betracht gezogen werden.

## B) Analytik

### 1. Methodik zur Bestimmung von metallischem Nickel neben Nickeloxyd

#### a) Einleitung

Die Reduktion der Nickelkontakte wurde bei 500°C durchgeführt. Diese Temperatur wurde auf Grund der experimentell bestimmten Reduktionskurven gewählt. Es war dies die obere Temperaturgrenze, bei welcher noch keine merkliche Strukturänderung am Trägermaterial (weitporiges Silicagel) festgestellt werden konnte. Anhand von Versuchen fand man aber, dass die Kontakte der C- und K-Serie oxydiert wurden, sobald sie mit Luft in Berührung kamen, also pyrophores Verhalten zeigten. Es stellte sich nun das Problem, metallisches Nickel neben allfällig gebildetem Nickeloxyd analytisch zu erfassen.

#### b) Analysenmethode

Die Methodik der Analyse besteht darin, dass der beim Auflösen des Metalls gebildete Wasserstoff quantitativ erfasst und gemessen wird. Sodann bestimmt man die Totalmenge des Nickels nach einer der üblichen Methoden. Es wurde folgende detaillierte Analysenmethode gewählt:

Die zu analysierende abgewogene Katalysatorprobe wurde in ein 50 ml Rundkölbchen eingefüllt. Dieses Rundkölbchen war mit zwei Kapillarröhren für die Dosierung von Schwefelsäure und Wasser versehen und war andererseits mit einer Gasbürette verbunden. Bei der Zugabe von Schwefelsäure zur Katalysatorprobe wurde als Folge des Auflörens des metallischen Nickels Wasserstoff entwickelt, der in der Gasbürette von 100 ml Kapazität aufgefangen wurde. Nach beendeter Reaktion verdrängte man das im Kölbchen verbleibende Gasvolumen durch Auffüllen desselben mit Wasser.

Da vorgängig der Wasserstoffentwicklung im System Luft vorhanden war, wurde das aus Luft und Wasserstoff bestehende Mischgas im Orsatapparat in Bezug auf Wasserstoff analysiert. Die quantitative Analyse erfolgte durch Verbrennung des beim Auflösen des Metalls entstandenen Wasserstoffgases über glühendem Kupferoxyd im Orsatapparat. 1 Ncm<sup>3</sup> Wasserstoff entspricht einer Menge von 0,0447 mMol

oder 2,33 mg Nickel, da beim Auflösen von einem Grammatom Nickel ein Mol Wasserstoff entwickelt wird.

Weiter wurde die sich im Kölbchen befindende Lösung von Nickelsulfat nach der komplexometrischen Methode von G. SCHWARZENBACH (62) mit Komplexon III auf den Umschlag von Murexid titriert. Der Titer der Lösung wurde vor jeder Nickelnitratlösung kontrolliert.

c) Diskussion und Fehlerrechnung

Die Genauigkeit der Analyse des metallischen Nickels hängt in erster Linie von der Ablesegenauigkeit der Bürette bei der Messung des Wasserstoffvolumens sowie von der Ablesegenauigkeit bei der Bestimmung der Temperatur und des Barometerstandes ab. Der maximale Fehler kann mit folgender Formel erfasst werden:

$$m_{Ni} = f \left( \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta V}{V} \right) \quad \text{XLVI}$$

$$\begin{aligned} \Delta p &= \text{maximal 1 Torr} \\ \Delta T &= \text{maximal } 1^{\circ}\text{K} \\ \Delta V &= \text{maximal } 0,4 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Für die analysierten Kontakte betrug der maximale Fehler 0,03 mg oder je nach Nickelgehalt 0,06 bis maximal 6%. Zur Sicherheit führte man noch einige Analysen bestimmter Nickel - Nickeloxyd-Zusammensetzungen durch. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; sie variieren höchstens um 0,2 %.

Tabelle 9 Ueberprüfung der Analysengenauigkeit

		Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Einwaage	metallisches Ni mg	50,1	45,6	62,3
	Nickeloxyd mg	130,2	127,3	154,6
	Total Nickel mg	151,3	145,6	187,3
Analyse	cm <sup>3</sup> Wasserstoff	25,1	22,7	30,4
	cm <sup>3</sup> Wasserstoff NTP	21,8	19,9	27,1
	metallisches Ni mg	50,15	45,6	62,2
	Komplexon III Verbrauch in ml	67,3	64,7	81,8
	Totalnickelmenge mg	151,39	145,62	187,0

## 2. Bestimmung des Reduktionsgrades

Der Reduktionsgrad der Katalysatoren wurden folgendermassen definiert:

$$\text{Reduktionsgrad} = \frac{\text{Menge metallisches Nickel}}{\text{Totalnickelmenge}} \quad \text{XLVII}$$

Man hat für alle vorliegenden Katalysatoren den Reduktionsgrad berechnet, um den Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Reduktion feststellen zu können.

## 3. Berechnung des Flächenbedarfs des Nickels und der Flächenbedeckung

Als erste Voraussetzung zur Berechnung des Flächenbedarfs des Nickels auf dem Katalysatorträger muss der Atomabstand des Nickels im Metallgitter bekannt sein. Dieser Atomabstand wurde aus röntgenographischen Messungen (63) mit  $3,54 \text{ \AA}$  festgelegt. Aus diesem Wert konnte ein mittlerer Flächenbedarf von  $12,53 \text{ \AA}^2$  pro Nickelatom berechnet werden.

Als Vergleichsmass für die einzelnen Katalysatoren wurde die Flächenbedeckung berechnet, d. h. der Anteil der Oberfläche, den eine monomolekulare Nickelschicht, gegeben durch den Nickelgehalt, auf dem Katalysatorträger bedeckt. Die Flächenbedeckung wurde folgendermassen definiert:

$$\text{Flächenbedeckung (\%)} = \frac{\text{Fläche der Nickelschicht}}{\text{Oberfläche des leeren Trägers}} \cdot 100 \quad \text{(XLVIII)}$$

Die hypothetische Annahme einer monomolekularen Nickelschicht auf dem Katalysator wird bei höheren Nickelgehalten kaum zutreffen. Nur bei sehr geringen Nickelkonzentrationen ist eine statistische Verteilung der katalytisch aktiven Komponente auf dem Katalysatorträger denkbar.

4. Zusammenstellung der Resultate

Tabelle 10a Nickelnitrat auf weitporigem Silicagel (N-Serie)

Katalysator	Sättigungs-		Nickel metallisch %	Nickel total %	Reduktionsgrad %	Fläche Nickel m <sup>2</sup> /g
	Temperatur °C	Molarität				
N 305	30	0,5	3,2	3,4	98	44
N 320	30	2,0	5,8	5,8	100	75
N 340	30	4,0	9,1	9,2	99	118
N 405	40	0,5	2,3	2,2	100	28,3
N 420	40	2,0	8,6	8,5	100	109,5
N 420 <sup>"</sup>	40	2,0	8,5	8,6	99	111
N 440	40	4,0	9,7	9,7	100	125
N 505	50	0,5	2,2	2,2	100	28,3
N 520	50	2,0	5,8	5,8	100	75
N 540	50	4,0	10,2*	10,3*	99	133

" Repetitionsversuch

\* Mittelwert

Tabelle 10b Nickel-Carbonat auf weitporigem Silicagel (C-Serie)

Katalysator	Sättigungs-		Nickel metallisch %	Nickel total %	Reduktionsgrad %	Fläche Nickel m <sup>2</sup> /g
	Temperatur °C	Molarität				
C 305	30	0,5	0,060	0,646	9,3	8,4
C 320	30	2,0	0,561	2,115	26,6	27,3
C 340	30	4,0	0,379	2,117	17,4	27,3
C 405	40	0,5	0,430	0,522	82,5	6,7
C 420	40	2,0	2,272	3,605	63,0	46,5
C 440	40	4,0	0,198	1,820	10,9	23,5
C 505	50	0,5	0,030	0,695	4,3	9,0
C 505 <sup>"</sup>	50	0,5	0,036	0,682	5,3	8,8
C 520	50	2,0	1,753	4,935	35,5	63,6
C 540	50	4,0	0,319	3,229	9,9	41,7

" Repetitionsversuch

Tabelle 10c Nickelsulfat auf weitporigem Silicagel (S-Katalysator)

Katalysator	Sättigungs-		Nickel metallisch %	Nickel total %	Reduktionsgrad %	Fläche Nickel m <sup>2</sup> /g
	Temperatur oC	Molarität				
S 320	30	2,0	1,9	4,3	44,0	55,5

Tabelle 10d Nickelnitrat auf Kieselgur (K-Serie)

K 305	30	0,5	5,0	17,5	28,5	226
K 320	30	2,0	23,0	30,7	75,0	396
K 340	30	4,0	31,5	30,0	100,0	387
K 405	40	0,5	7,0	16,4	42,7	212
K 420	40	2,0	16,2	22,0	73,5	284
K 440	40	4,0	25,4	25,3	100,0	326
K 505	50	0,5	3,8	16,4	23,2	212
K 520	50	2,0	8,8	11,2	78,5	143
K 540	50	4,0	33,5	34,8	96,2	449

### 5. Diskussion der Resultate

Den vorliegenden Resultaten in den Tabellen 10a, 10b, 10c und 10d sind folgende auffallende Tatsache zu entnehmen:

1. Die Katalysatoren der N-Serie zeigen durchwegs Reduktionsgrade von 100% im Gegensatz zu den Kontakten der C- und der K-Serie, die neben metallischem Nickel auch Nickeloxyd enthalten.
2. Die Totalnickelgehalte der drei Katalysatorserien weisen bei gleichen Herstellungsbedingungen erhebliche Unterschiede auf. Der Nickelgehalt nimmt in der Reihenfolge K-, N-, C-Serie ab.
3. Steigende Ausgangskonzentration der Nickelsalzlösung bedingt erwartungsgemäss erhöhte Nickelgehalte.

Versuche mit verschiedenen Katalysatoren der C-Serie eines Reduktionsgrades von weniger als 100% haben nachträglich gezeigt, dass die Kontakte jederzeit zu 100% reduziert werden können. Sobald aber diese Katalysatoren mit dem Luft-

sauerstoff in Berührung gelangten, wurde das offenbar in sehr aktiver Form vorliegende Nickel bis zu ca. 90% oxydiert. Die Oxydation ging aber in den meisten Fällen nicht weiter. Auch nach mehreren Wochen blieb das ermittelte Verhältnis von Nickel zu Nickeloxyd bestehen, wobei wiederum durch Behandlung der Kontakte mit Wasserstoff bei 400°C eine vollständige Reduktion des Nickeloxys zu Nickel erzielt werden konnte.

Die nachfolgenden Strukturuntersuchungen zeigten ausserdem, dass offenbar die innere Oberfläche des Trägers einen gewissen Einfluss auf die Oxydierbarkeit der Katalysatoren ausübt. Anhand der Messwerte konnte festgestellt werden, dass Kontakte mit einer relativ grossen Oberfläche einen höheren Oxydationsgrad aufweisen als entsprechende Kontakte von ähnlichem Flächenbedeckungsgrad, aber geringerer Oberfläche. Diese Feststellungen führten zum Schluss, dass das Nickel auf den grossoberflächigen Trägern aktiver vorliege und somit leichter oxydiert werden kann als auf Trägern mit geringerer spezifischer Oberfläche.

Diese Tatsache kann in folgenden Ueberlegungen begründet sein:

- Die Herstellungsart von Katalysatoren der C-Serie und der N-Serie unterscheidet sich grundsätzlich darin, dass bei der C-Serie das Nickel nach der Imprägnierung gefällt wird, während bei der N-Serie lediglich eine "Kristallisation" stattfindet. Es ist deshalb zu erwarten, dass das gefällte Nickelcarbonat in homogener Verteilung über die innere Oberfläche des Trägers vorliegt. Diese Verteilung dürfte auch trotz der in einer Zersetzung des Carbonates und einer Reduktion des Oxyds bestehenden Nachbehandlung erhalten bleiben. Demgegenüber ist bei der Herstellung der Katalysatoren der N-Serie folgendes Modell denkbar: Nach der Imprägnierung füllt die an sich homogene Salzlösung das aus Mikro- und Makroporen bestehende Porenvolumen aus. Bei der Trocknung, bzw. Desorption des Wassers verdampft dieses entsprechend den Desorptionsgesetzmässigkeiten in Kapillaren gemäss der Kelvin-Gleichung zuerst in den Makroporen. Dadurch muss erzwungenermassen eine Aufkonzentration der Nickelsalzlösung erfolgen. Damit erscheint es wahrscheinlich, dass das Nickelsalz vorwiegend in den Mikroporen deponiert wird und zufolge der hohen örtlichen Nickelsalzkonzentration in einer grobdisperseren Form abgeschieden wird. Entsprechend diesen Ueberlegungen würde sich auch die Tatsache erklären, wonach das aktive Nickel auf den Katalysatoren der C-Serie pyrophoreren Charakter aufweist als dasjenige auf den Katalysatoren der N-Serie.
- Die Folgerung, dass die Oxydierbarkeit des aktiven Nickels auch von der spezifischen Oberfläche abhängt, lässt sich damit begründen, dass bei gleichen Herstellungsbedingungen auf grossoberflächigen Trägern eine feinere Verteilung der aktiven Komponente vorliegen muss, als auf solchen mit geringerer Oberfläche. Grossoberflächige Sorbentien bestehen hauptsächlich aus Poren mit sehr kleinen Porenradien, in denen sich kaum grössere Nickelkristallite bilden können. Das katalytisch aktive Nickel muss auf solchen Trägern fein dispers vorliegen. Demgegenüber enthalten aber Träger mit relativ kleiner Oberfläche auch Makroporen, in denen ohne weiteres grössere Nickelkristallite entstehen können, was zu einer geringeren Dispersizität führt.

C) Entwicklung und Bau einer automatischen Apparatur zur  
Strukturbestimmung von porösen Stoffen mittels  
Tiefemperatur-Adsorption

1. Einleitung

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie der Porengrößenverteilung im Bereiche unter  $200 \overset{\circ}{\text{Å}}$  geschieht heute noch zumeist durch Auswertung von Tiefemperatur - Adsorptions - Isothermen.

Eine neuere Art der Mikrostrukturmessung ist die Röntgenstrahlen - Kleinwinkelstreuung (64, 65, 66). Diese Methode verlangt aber einen sehr grossen Aufwand hinsichtlich der Apparatur und der mathematischen Auswertung der noch nicht restlos gedeuteten Röntgeninterferenzen bei kleiner Ablenkung. Der Nachteil dieser Bestimmungsart besteht darin, dass nicht nur die von aussen zugänglichen Poren und Oberflächen, sondern auch Hohlräume, d. h. geschlossene Poren, und Fremdeinschlüsse miterfasst werden.

Für reine Oberflächenbestimmung nicht poröser Pulver eignet sich die zeitsparende Methodik der Permeabilitätsmessung an einer Festschicht (67, 68). Voraussetzung dabei ist, dass sich das Pulver zu Presslingen verarbeiten lässt. Für wissenschaftliche Absolutmessungen steht die Adsorptions - bzw. Immersionswärmebestimmung (69, 70) zur Verfügung. Sie ist jedoch mit einem sehr grossen Aufwand an Zeit und Arbeit verbunden.

Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit findet man in der gaschromatographischen Methode (71). Diese Art geht sehr rasch, eignet sich aber nur zur Ermittlung der Oberfläche. Die Porengrößenverteilung lässt sich nicht erfassen.

Zur Bestimmung der Tiefemperatur - Adsorptionsisothermen können verschiedene Gase an porösen Stoffen adsorbiert werden. Vielfach wird aber als Adsorbat Stickstoff verwendet, weil dieser als inertes Gas von den wenigsten Adsorbentien chemisorbiert wird und auch der Flächenbedarf des Stickstoffmoleküls, eine für die Berechnung der spezifischen Oberfläche eines Adsorbens sehr wichtige Grösse, mit  $16,3 \overset{\circ}{\text{Å}} \pm 3\%$  genauer als für andere Gase bestimmt werden konnte.

Die herkömmlichen Apparatetypen, die zur Aufnahme solcher Tiefemperatur-Adsorptionsisothermen verwendet werden, sind meist handbetriebene Apparaturen (73). Da je nach Art des porösen Stoffes oft Versuchszeiten von 24 Stunden und mehr

benötigt werden, war eine Automatisierung solcher Anlagen erwünscht. Im nachfolgenden soll das schliesslich angewandte Prinzip und die im speziellen hierfür entwickelte Apparatur ausführlicher als in einer 1959 erschienenen Publikation (72) besprochen werden.

## 2. Apparatives

### a) Arbeitsprinzip

Das generelle Arbeitsprinzip der neuen Anlage wurde von den üblichen handbetriebenen Apparaturen übernommen. Die von B. LIST (16) verwendete Anordnung diente als Ausgangspunkt für die Automation. Ganz kurz lässt sich das eigentliche Arbeitsprinzip so zusammenfassen:

Die zu untersuchende Probe wird in das Adsorptionskölbchen eingefüllt, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird und mit einem Manometer verbunden ist. Das System ist zu Beginn der Adsorptionsmessung evakuiert. Nun werden bestimmte Volumina Adsorbat durch eine spezielle Vorrichtung in das System eingefüllt. Das mit dem Adsorptionskölbchen verbundene Manometer C zeigt eine Drucksteigerung an, entsprechend dem im System vorhandenen Gasvolumen. Die Differenz zwischen dem eingeschleusten und dem im System verbleibenden Gasvolumen entspricht der adsorbierten Gasmenge.

### b) Arbeitsweise des Automaten

Die detaillierte Arbeitsweise der Anlage lässt sich am besten anhand der Figur 6 erläutern. Man unterscheidet zwischen Versuchsvorbereitungen sowie Ad- und Desorptionsprogramm.

#### α) Versuchsvorbereitungen

Eine genaue Adsorptionsmessung setzt voraus, dass das Adsorbens zu Beginn der Messung absolut entgast und wasserfrei ist. Der Anfangsdruck im System soll ca. 1/1000 Torr betragen.

Die Probe wird in das Kölbchen E eingefüllt. Dann wird sie während 12 Std. wenn immer möglich bei erhöhter Temperatur (z. B. 150°C) mit einer Hochvakuum-

pumpe desorbiert. Zu diesem Zwecke müssen die Ventile (2) und (5) geschlossen sein.

Nach dieser Behandlung der Probe kann auch die eigentliche Messung vorbereitet werden. Das Kölbchen E mit dem abgewogenen Adsorbens kühlt man mit einem Kältebad (meist flüssiges Adsorptiv) auf die gewünschte Temperatur, die mit Hilfe eines Dampfdruckthermometers D bestimmt wird. Wenn im Adsorptionssystem der Druck auf ca. 1/1000 Torr abgesenkt ist, werden die Ventile (3), (6) und (7) geschlossen, während (5) zu öffnen ist.

### β) Adsorptionsprogramm

Das eigentliche Adsorptionsprogramm kann nach diesen Vorbereitungen beginnen. Es umfasst alle Operationen, die zur Einschleusung der definierten Gasvolumina sowie zur Messung des Druckanstiegs am Manometer C im System notwendig sind.

Aus einem mit reinem Stickstoff gefüllten Vorratsgefäß wird durch die Ventile (5) und (6) automatisch ein bestimmtes Gasvolumen in den Pumpenzylinder A eingefüllt. Nach dieser Operation geht das Programmrelais PR automatisch von Stellung I auf Stellung II. Damit schliesst sich Ventil (6) und durch Ventil (7), das nun offen steht, kann die im Pumpenzylinder A vorbereitete Gasmenge in die eigentliche Messapparatur eingeschleust werden. Nun geht das Programmrelais PR über Stellung III auf IV, schliesst Ventil (7) und ist wieder für eine neue Einschleuseoperation vorbereitet.

Im Manometer C, das in direkter Verbindung mit dem Kölbchen E steht, ist eine Druckdifferenz entstanden, die den einen Schenkel am Manometer C unter die Niveaunkontakte drückt. Mit dem Niveaurelais NR wird aus der Kolbenpumpe B soviel Quecksilber in das Manometer C gedrückt, dass das ursprüngliche Apparatevolumen wieder hergestellt ist. Die verdrängte Quecksilbermenge, bzw. der Weg des Kolbens B dient zur Messung der Druckdifferenz und wird direkt auf einem Schreiber registriert. Während der Adsorptionsmessung korrigiert das elektronische Niveaurelais NR jede kleine Druckänderung aus. Erst wenn während einer einstellbaren Zeitspanne (30 Sek. - 5 Min.) der Druck konstant geblieben ist, gibt das ebenfalls elektronische Zeitrelais ZR einen neuen Impuls auf  $R_3$ , und ein neues Adsorptionsprogramm mit Gaseinschleusung und Druckmessung beginnt.

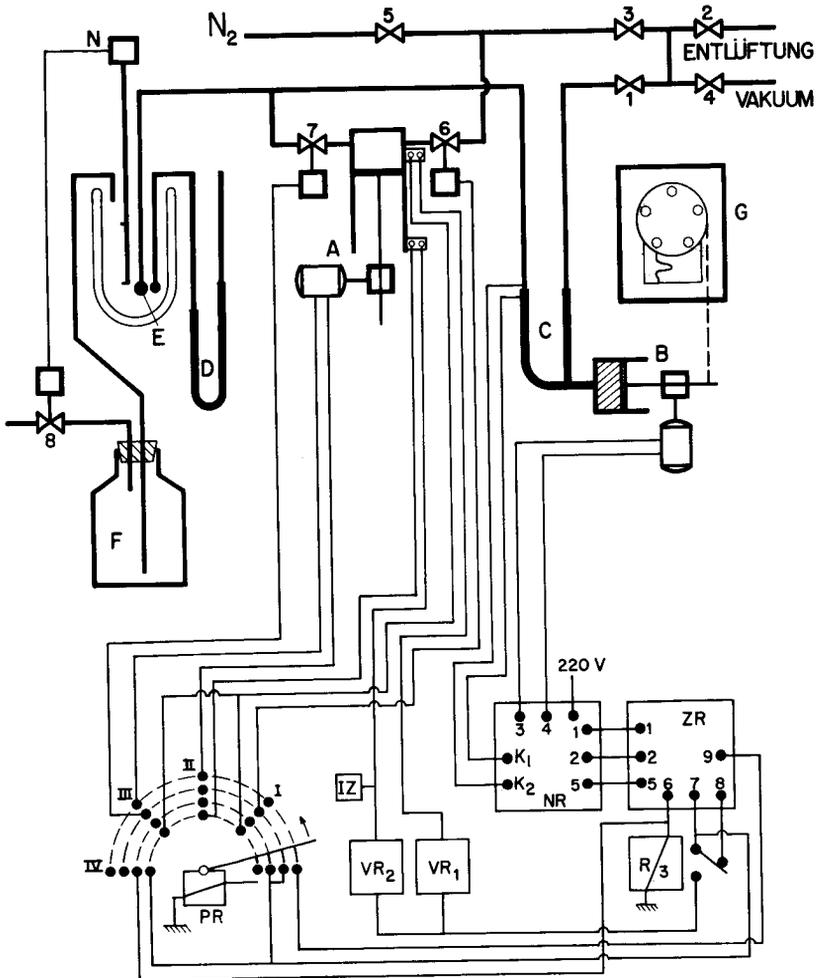


Fig. 6 Schema der Apparatur

Legende

- |    |   |                                  |                             |
|----|---|----------------------------------|-----------------------------|
| A  | Einschleuspumpe mit Motor                 | NR                               | Niveaurelais                |
| B  | Kolbenpumpe (mit Quecksilber gefüllt)     | PR                               | Programmrelais              |
| C  | Quecksilbermanometer mit Niveauekontakten | VR <sub>1</sub> /VR <sub>2</sub> | Verzögerungsrelais          |
| D  | Dampfdruckmanometer                       | R <sub>3</sub>                   | Umschaltrelais              |
| E  | Probekölbchen im Kältebad                 | ZR                               | Zeitrelais                  |
| F  | Flasche mit flüssigem Stickstoff          | K <sub>1</sub> /K <sub>2</sub>   | Niveauekontakte             |
| G  | Schreiber mit 5 Druckbereichen            | 1-8                              | Ventile (elektromagnetisch) |
| IZ | Impulszähler                              |                                  |                             |
| N  | Niveauregulierung im Kältebad             |                                  |                             |

Der Schreiber G ist mit mehreren Messbereichen ausgerüstet, um eine genügend grosse Genauigkeit bei der Registrierung zu erhalten. Der Weg des Pumpenkolbens wird mit einer Stahlsaite auf eine Scheibe von 40 cm Durchmesser übertragen. Diese trägt mehrere Schreibfedern, welche durch Drehen der Scheibe nacheinander auf dem sich vorwärtsbewegenden 22 cm breiten Registrierpapier Druckintervalle von 200 Torr aufzeichnen. Die Genauigkeit beträgt mindestens 1 ‰ des ganzen Druckbereiches von 1000 Torr, d.h. 1 Torr.

Der Druck, der natürlicherweise im Moment der Gaseinfüllung gestiegen ist, sinkt entsprechend der Adsorptionsgeschwindigkeit langsam wieder ab, bis er einen konstanten Wert, den Adsorptionsdruck, angenommen hat. Letzterer ist für die Aufstellung der Adsorptionsisotherme massgebend. Erst wenn die oben erwähnte Druckkonstanz erreicht ist, kann wiederum ein neues Adsorptivvolumen eingeschleust und damit ein neuer Zyklus begonnen werden.

Die Automatisierung dieses Programmes besteht u. a. darin, diesen Angleichsvorgang des Druckes genügend berücksichtigen zu können. Der elektronische Zeitgeber ZR stellt bei jeder Bewegung des Kolbens in der Pumpe B das Zeitprogramm auf die Ausgangsstellung zurück. Wenn während der wählbaren Zeitspanne keine Nachstellung des Quecksilberniveaus im Manometer C nötig ist, löst das Zeitrelais ZR das neue Einfüllprogramm aus.

Steigt der Druck in der Messapparatur über den Wert des Stickstoff-Dampfdruckes entsprechend der Kältebadtemperatur, so ist das Adsorptionsprogramm beendet und es kann zur Desorption übergegangen werden.

#### g) Desorptionsprogramm

Für die Ausschleusung des Stickstoffes aus der Messapparatur und dem Adsorptionsmittel wird in der Pumpe A ein bestimmtes Zylindervolumen eingestellt. Dieses wird durch die Ventile (4), (3) und (6) evakuiert. Anschliessend wird Ventil (6) geschlossen und (7) geöffnet. Die Pumpe A füllt sich mit einer bestimmten Adsorbiermenge, die sich aus dem in der Apparatur herrschenden und auf dem Schreiber G registrierten Druck sowie aus dem Zylindervolumen berechnen lässt. Auch hier erfolgt die periodische Auslösung des Programmes durch den bereits erwähnten Zeitgeber ZR, der durch die Kontakte im Manometer C gesteuert wird.



Prinzipiell verwendete man dafür eine Kolbenpumpe mit zwei Magnetventilen und einem verstellbaren Kolbenhub. Figur 7 zeigt die Einschleuspumpe mit einem der beiden analogen Magnetventile. Die Einschleuspumpe besteht aus vier Hauptteilen:

1. dem Pumpenzylinder mit einer Bohrung von 29,5 mm Durchmesser
2. dem Pumpenkolben mit einem speziell angebrachten O-Ring und einem Synchronmotorantrieb
3. dem Pumpenkopf mit den beiden Ventilsitzen und den Anschlüssen an die Apparatur, bezw. die Hochvakuumpumpe oder das Stickstoffreservoir.
4. den Magnetventilen mit Ventilspitze, Ventilsfeder, O-Ring und einem grossflächigen Kühler.

An dieser Stelle sei kurz auf die Funktionsweise dieser Einschleuspumpe hingewiesen. Die Pumpe arbeitet ohne Totvolumen. Zu diesem Zweck musste am Kolbenboden ein O-Ring derart angeordnet werden, dass der Kolben einerseits hochvakuumdicht ist und andererseits die Kolbenpumpe bei vollständig eingefahrenem Kolben kein Totvolumen besitzt. Ausserdem ist am unteren Ende des Kolbenhubs ein verstellbarer Mikroendschalter angebracht, damit verschiedene konstante Gasvolumina in die Apparatur eingeschleust werden können.

Im Pumpenkopf bemerkt man sehr feine Bohrungen (0,8 mm), die sich konisch gegen das Innere des Pumpenkopfes verbreitern. Der konische Teil dieser Bohrung dient als Ventilsitz für eine feine konische Gummispitze, die durch eine starke Ventilsfeder angepresst wird.

Alle Metallverbindungen sind entweder geschweisst oder mit O-Ringen, die einen maximalen Dichtungseffekt zeigen, abgedichtet. Die Ventile werden mit Hilfe von Gleichstrommagneten (24 V=) bedient. Bei längerer Beanspruchung wie z. B. während der Desorption und Entgasung des Sorptionsmittels können sich die Magnetventile erwärmen und somit auch Temperatureffekte hervorrufen. Aus diesem Grunde thermostatiert man mit Hilfe von grossflächigen Kühlern, die zwischen Magnet und Pumpenkopf angebracht sind. Diese Kühler werden unter Verwendung eines Umlaufthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten.

#### d) Abtastvorrichtung

In allen Bauteilen des Automaten wurde darauf tendiert, eine möglichst grosse Genauigkeit und eine einfache Berechnungsart der Adsorptionsvolumina zu erreichen. Diese Bedingungen werden dann erfüllt, wenn ein konstantes Apparatevolumen vorausgesetzt werden kann. Ein Quecksilbermanometer mit einem festen Schenkel schien für die Druckmessung am geeignetsten.

Die erste Idee für eine konstante Druckmessung stammt von PATTERSON und SEYMOUR (74). Aus einem Behälter wird bei einer Drucksteigerung soviel Quecksilber in ein Quecksilbermanometer nachgeliefert, dass derjenige Manometerschenkel, der in direkter Verbindung mit dem Adsorptionskölbchen steht, wieder auf die ursprüngliche Höhe zu stehen kommt. Zur Konstanthaltung des Apparatevolumens wurden zwei Platinkontakte, die den Quecksilberniveaumotor steuern, im Manometerschenkel eingeschmolzen. Ein zwischen den beiden Kontakten leicht geneigtes Stück Kapillarrohr sorgt für ein möglichst kleines Volumen zwischen den beiden getrennten Kontakten. Diese Platinkontakte steuern den Quecksilberniveaumotor so, dass sich das Quecksilberniveau stets im Kapillarrohrstück befindet.

Als Manometerschenkel verwendete man zwei genau gleiche Glasrohre mit konstantem innerem Durchmesser. Dadurch ist es möglich, die Menge des nachgelieferten Quecksilbers direkt als Mass für die Drucksteigerung im System zu verwenden. Eine Stahlsaite überträgt den Weg des Quecksilberpumpenkolbens auf eine Aluminiumscheibe, die mit verschiedenen Schreibfedern ausgerüstet ist und nach entsprechender Eichung den in der Apparatur herrschenden Druck auf einem Registrierpapier aufzeichnet.

#### e) Elektrische Schaltschemata

In Figur 8 ist das Prinzip der gesamten elektrischen Schaltung wiedergegeben. An dieser Stelle seien jedoch einzelne spezielle Schaltelemente näher beschrieben.

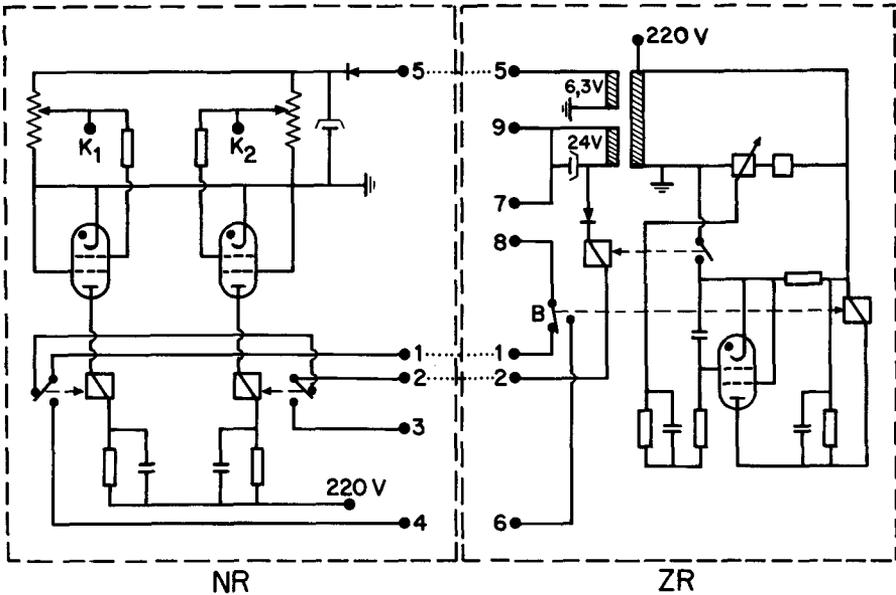


Fig. 8 Elektrische Schaltschemata

### α) Niveaurelais

Das wichtigste Element der neuen Anlage ist zweifellos die automatische Quecksilber-Niveauregulierung im Manometer C, die mit Hilfe eines umpolbaren Synchronmotors und der Kolbenpumpe B erfolgt. Zwei nahe beieinander eingeschmolzene Platinkontakte im Manometerschenkel, der mit dem Kölbchen E verbunden ist, sorgen für die Steuerung des Quecksilberpumpenmotors, damit das Quecksilberniveau im Manometer C immer zwischen diesen zwei Kontakten bleibt.

Für ein möglichst stromloses Arbeiten ohne zeitliche Verzögerung kam nur eine elektronische Schaltung für die Steuerung des Motors in Frage. Diese Bedingung wurde gefordert, um eine Erwärmung des Adsorbats infolge von Schaltfunken sowie eine vorzeitige Verschmutzung des Quecksilbers zu vermeiden.

Nach einigen Versuchen mit verschiedenen kommerziell erhältlichen Schalteröhren wurde die Thyatronröhre PL 2D 21 der Firma Philips gewählt. Diese zeigt eine sehr grosse Lebensdauer (bis zu 100'000 Schaltungen), hat aber den Nachteil, dass ihr höchstens 100 mA Schaltstrom entnommen werden können. Dies hat zur Folge, dass ein zusätzliches Relais zwischen den elektronischen Schaltkreis und die eigentliche Steuerung geschaltet werden muss. Andererseits kann mit einem sehr

hochohmigen Schaltkreis gearbeitet werden (1 bis 5 Mikroampères), die Schaltsicherheit ist sehr gross und die bereits erwähnte Lebensdauer übersteigt diejenige von ähnlichen Schaltröhren.

**Arbeitsweise:** Es sei hier nur eine der beiden analogen Schaltungen erklärt. Ueber den Spannungsteiler (Potentiometer  $10\text{ M}\Omega$ ) und den Widerstand ( $1\text{ M}\Omega$ ) wird die Gitterspannung der Thyatronröhre mit 6 V negativ aufgeladen. Die Röhre ist gesperrt. Sobald nun über einen der eingeschmolzenen Platinkontakte (z. B.  $K_1$ ) die negative Gittervorspannung über das Quecksilber gegen die Erde abfliessen kann, zündet die Schaltröhre und betätigt das entsprechende Relais ( $3900\ \Omega$ ) über einen Widerstand ( $18\text{ k}\Omega$ ). Mit dem Ruhekontakt dieses Relais wird der Synchronmotor der Kolbenpumpe B bei zu tiefem Quecksilberniveau oder als Arbeitskontakt des analogen Relais bei zu hohem Niveau gesteuert.

### β) Zeitgeber und Programmsteuerung

Bei der Wahl des Zeitgebers musste man sich entscheiden, ob für die vorliegende Anlage das mechanische oder das elektronische System vorzuziehen sei. Ueblicherweise wird an den von Hand betriebenen Apparaturen die Zeitspanne zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts abgeschätzt. Dies geschieht durch periodisches Bestimmen des Adsorptionsdruckes, bis dieser über zwei Messungen konstant bleibt. Erst dann kann ein neuer Adsorptionsdruck eingestellt werden.

Ein mechanischer Zeitgeber hat natürlich den Vorteil, dass immer gleich lange Adsorptionszeiten eingehalten werden; es muss jedoch auf die mit dem Druck variierende Sorptionszeit des Adsorbens geachtet werden. Als Zeitspanne zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes muss somit die längst mögliche Sorptionsdauer des betreffenden Adsorptionssystems eingestellt werden. Die Messung erfährt damit eine Verzögerung.

Die hauptsächlichsten Gründe, weshalb ein elektronischer Zeitgeber einem mechanischen vorgezogen wurde, sind folgende:

1. Es muss nicht auf die Ad- oder Desorptionsdauer des Adsorbats geachtet werden.
2. Ein elektronischer Zeitgeber besitzt keine mechanischen Teile, die sich abnützen können.
3. Die Wartung reduziert sich auf ein Minimum.
4. Der elektronische Zeitgeber hat mehr Möglichkeiten in Bezug auf die Schaltzeit, den Zeitbereich und die Schaltzuverlässigkeit.

Die einzige Wartung, die einem solchen Zeitgeber zukommt, ist das periodische Auswechseln der Thyatronröhre. Auch hier wurde die erwähnte PL 2D 21 der Firma Philips verwendet, die eine sehr grosse Lebensdauer besitzt.

Das genaue Schaltschema ist aus Fig. 8 ersichtlich. Prinzipiell arbeitet dieses Zeitrelais wie folgt:

Ueber einen Spannungsteiler, einen verstellbaren Widerstand und einen definierten Widerstand lädt sich ein Kondensator von 3 MF sowie das Steuergitter negativ auf. Sobald die Quecksilberniveaunkonstanz erreicht ist, kann sich der grosse Kondensator gemäss seiner Zeitcharakteristik über den verstellbaren Widerstand entladen. Sobald die Gitterspannung auf diese Art die Nulllinie durchläuft, schaltet die Thyatronröhre und leitet damit ein neues Ein- bzw. Ausschleusprogramm ein.

**Programmsteuerung:** Ein umgebautes Telephonstufenrelais PR erlaubt eine geeignete Programmsteuerung in vier Stromkreisen. Das Relais PR bedient primär die Einschleuspumpe A sowie die Ventile (6) und (7). Nach Ablauf des Programmes bedient es aber auch das Relais  $R_3$ , welches die Ausgangslage wieder herstellt. Um beim Einschleusvorgang mittels Pumpe A stets den nötigen Druckausgleich zu ermöglichen, sind zwei Verzögerungsrelais  $VR_1$  und  $VR_2$  eingebaut. Ein Impulszähler IZ zählt die Anzahl Einschleusoperationen. Für den Desorptionsvorgang werden die Anschlüsse der Ventile (6) und (7) vertauscht.

Im einzelnen spielt sich das Adsorptionsprogramm wie folgt ab: Das Zeitrelais ZR gibt nach Ablauf der wählbaren Zeit einen Stromimpuls auf das Relais  $R_3$ . Dadurch wird es möglich, durch Klemme 7 über das Verzögerungsrelais  $VR_1$  und den oberen Endschalter der Pumpe A Strom auf das Relais PR zu geben, wodurch es von Stellung I auf Stellung II umschaltet. In letzterer erhält der Antriebsmotor der Kolbenpumpe A Strom; der Kolben bewegt sich rückwärts. Gleichzeitig öffnet sich Ventil (6). Im Moment, da der eingestellte Weg des Kolbens von diesem zurückgelegt ist, wird der untere Endschalter betätigt; dadurch erhält Relais PR über das Verzögerungsrelais  $VR_2$  einen Stromstoss und schaltet auf Stellung III um. Jetzt wird das Ventil (6) geschlossen, Ventil (7) hingegen geöffnet, und der Antriebsmotor der Pumpe A bewegt den Kolben vorwärts. Das gewünschte Volumen Adsorbat wird nun in die Apparatur eingeschleust. Bei Erreichung der Endstellung erhält Relais PR erneut Strom und schaltet Stellung IV ein. Durch diese Umstellung erhält das Stromstossrelais  $R_3$  einen Impuls und die Kontakte 7 und 8 werden wieder miteinander verbunden. Gleichzeitig wird das Relais PR auf die Ausgangsstellung I zurückgebracht. Der Einschleusvorgang und damit auch der Programmablauf sind nun beendet.

Ein Wiederbeginn ist erst möglich, wenn während der im Zeitrelais ZR eingestellten Zeitspanne das Adsorptionsgleichgewicht bereits erreicht war.

### 3. Eichung der Anlage

Bei dem verwendeten Prinzip zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme wird das adsorbierte Volumen als Differenz zwischen eingeschleustem und freiem Gasvolumen in der Messapparatur ermittelt. Bei jedem bekannten Druck kann aus Druck und Apparatvolumen das jeweils vorhandene Gasvolumen errechnet werden. Dass Temperaturunterschiede mitberücksichtigt werden müssen, ist wohl selbstverständlich. Es gilt dies ganz besonders für denjenigen Teil des Adsorptionskölbchens, der in das Kältebad eintaucht. Wird bei Zimmertemperatur ohne Kältebad und in Abwesenheit von Adsorbentien Stickstoff in das Adsorptionssystem eingeschleust, so steigt der Druck linear mit zunehmendem Gasvolumen an und man erhält eine Gerade, aus welcher sich das Apparatvolumen berechnen lässt. In Fig. 9 gibt die Gerade A die entsprechenden, experimentell erhaltenen Messwerte wieder. Die Messpunkte der Geraden B, die unter Verwendung des Kältebades bestimmt worden sind, berücksichtigen die Gasvolumenkontraktion desjenigen Teiles der Anlage, welcher in das Kältebad eintaucht. Die Neigung dieser Geraden soll mit  $\mu$  bezeichnet werden. Die Kurve C stellt eine Adsorptionskurve dar, welche mit einer Probe von weitporigem Silicagel erhalten wurde. Aus der Differenz zwischen Adsorptionskurve und  $\mu$ -Wert-Geraden kann das vom Adsorbens aufgenommene Gasvolumen bei verschiedenen Drucken bestimmt werden.

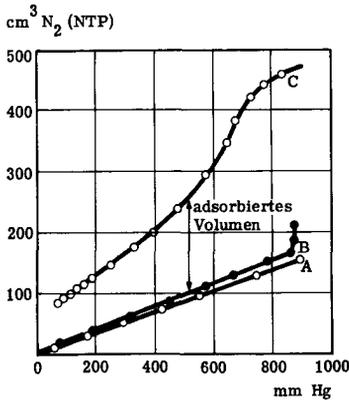


Fig. 9 Eich- und Messresultate des Automaten

Praktisch wird das adsorbierte Volumen jedoch meist rechnerisch ermittelt. Das totale Einschleusvolumen  $V_E$  errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$V_E = n \cdot V_Z \cdot 273 \cdot p_1 / 760 \cdot T \quad \text{IL}$$

$n$  stellt die Zahl der Einschleusoperationen dar;  $V_Z$  ist das Volumen des Einschleuszylinders und  $p_1$  der Vordruck im Stickstoffreservoir bzw. in der Einschleuspumpe.

Das adsorbierte Volumen  $V_A$  lässt sich aus der Differenz zwischen Einschleusvolumen und freiem Gasvolumen nach folgender Gleichung ermitteln:

$$V_A = V_E - \mu \cdot p \quad \text{L}$$

$\mu$  ist die Steigung der Eichgeraden, wie sie oben beschrieben wurde, und  $p$  der jeweilige Druck in der Messapparatur. Das Produkt aus beiden Werten ergibt das freie Gasvolumen.

Bei Verwendung von relativ reinem flüssigem Stickstoff ändert sich der Dampfdruck während eines Versuches nur wenig, selten um mehr als 10 Torr. Eine solche Änderung bedingt eine  $\mu$ -Wert-Korrektur von weniger als 1‰, was weit innerhalb der übrigen Messgenauigkeit liegt, so dass keine Korrektur für die Schwankungen im Kältebad notwendig ist.

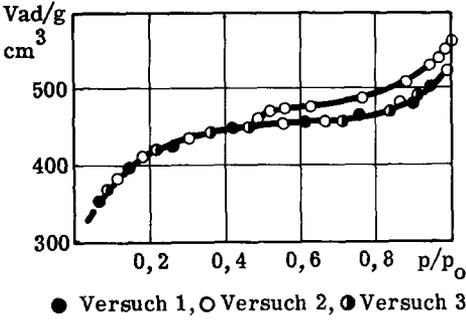
#### 4. Testmessungen

Die hier aufgeführten Testmessungen (s. Fig. 10 und Tabelle 11) sollen zeigen, mit welcher Genauigkeit Versuche auf der oben beschriebenen automatischen Apparatur reproduziert werden können sowie welche Übereinstimmung mit Werten aus den üblichen handbetriebenen Glasapparaturen besteht. Es fanden hierfür vier Stoffe Anwendung, nämlich eine Aktivkohle, ein weitporiges Silicagel, ein engporiges Silicagel und eine aktive Tonerde.

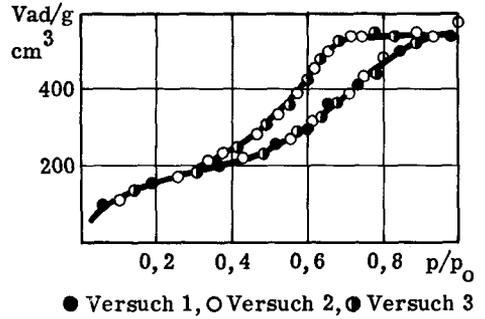
Tabelle 11 Strukturdaten von 4 Adsorbentien

Substanz	Apparatur	Oberfläche		Porenradius $R_{\max}$ Å
		BET m <sup>2</sup> /g	Hüttig m <sup>2</sup> /g	
Aktivkohle	Automat	1480	1529	19,4
		1475	1529	19,5
		1498	1537	19,2
	Handapparatur	1417	1526	18,4
		1432	1490	18,1
		1466	1460	18,5
Silicagel weitporig	Automat	566	597	30,0
		551	571	30,9
		542	549	31,4
	Handapparatur	542	553	31,8
Silicagel engporig	Automat	684	709	12,5
	Handapparatur	696	699	11,6
Aktive Tonerde	Automat	354	376	14,0
	Handapparatur	356	386	12,0

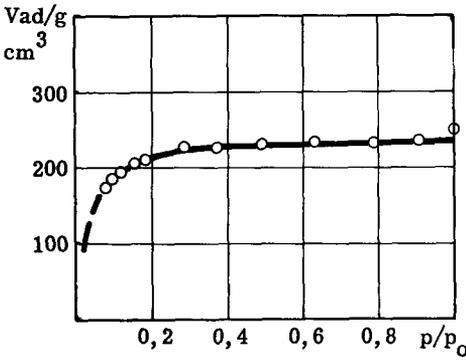
Ein Vergleich der Resultate zeigt, dass die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen im Automaten sehr gut ist. Die Schwankungen der mit dem Automaten erhaltenen Werte sind eindeutig kleiner, als sie üblicherweise mit den von Hand betriebenen Apparaturen resultieren. Auch die Differenz zwischen den in beiden Apparaturen gewonnenen Resultaten liegen innerhalb der üblichen Schwankungen. Fig. 10 illustriert diese Tatsache anhand von vier Adsorptionsisothermen typischer Adsorbentien. Bei Aktivkohle und bei weitporigem Silicagel sind auch die Werte der Reproduktionsversuche vergleichsweise dargestellt.



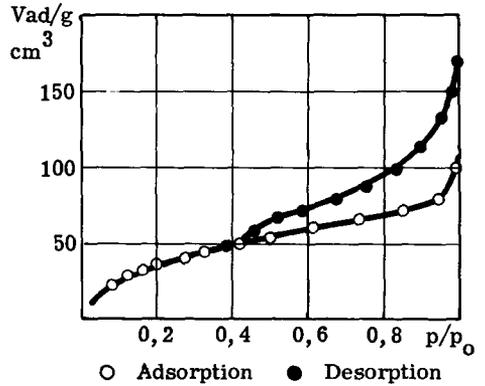
AKTIVKOHLE



WEITPORIGES SILICAGEL



ENGPORIGES SILICAGEL



AKTIVE TONERDE

Fig. 10 Stickstoff-Adsorptionsisothermen verschiedener Adsorbentien bei  $-195,6^{\circ}C$

## 5. Auswertung der Adsorptions-Isothermen

Die Adsorptions-Isothermen wurden nach den im theoretischen Teil beschriebenen Methoden von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET Gleichung V) oder von HUETTIG (H Gleichung VI) zur Berechnung der spezifischen Oberfläche ausgewertet. Für jeden Versuch wurden fünf Punkte des Adsorptionsastes der Isotherme benützt. Diese Punkte lieferten eine Gerade, deren statistisch berechnete Wahrscheinlichkeit in jedem Falle weit über 99,9% lag. Die Abweichung des derart berechneten  $V_m$  vom graphisch ermittelten  $V_m$  war in jedem Falle unter 1%.

Die Ermittlung der Porengrössenverteilung erfolgte mittels der Kelvin-Gleichung (Gleichung IX) nach der Methode von FOSTER unter Zugrundelegung der Adsorptions-Desorptions-Hysteresis. Die Kelvinradien korrigierte man mit Hilfe der Gleichung (X) von B. LIST. Ausserdem wurde noch für alle Versuche ein mittlerer Porenradius über das gesamte Porenspektrum, soweit dies möglich war, gemäss der Methode von EMMETT und DE WITT (Gleichung XIII) rechnerisch ermittelt.

### D) Strukturuntersuchungen

Alle zu Beginn des experimentellen Teils dieser Arbeit beschriebenen Katalysatoren wurden auf ihre Mikrostruktur untersucht. Die Charakterisierung erfolgte durch die spezifische Oberfläche, den häufigsten Porenradius im Mikro- und Makroporenbereich sowie den nach EMMETT und DE WITT berechneten mittleren Porenradius.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Katalysatoren der N-Serie (Nickelnitrat auf weitporigem Silicagel) im Makroporenbereich kein definiertes Porenmaximum mehr zeigen. Einzig diejenigen Kontakte der C-Serie mit relativ kleiner Oberfläche (unter  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und diejenigen der K-Serie, deren Trägermaterial apriori schon eine geringe Oberfläche hat, zeigen im Makroporenbereich ein Maximum.

Kontakte, die mit Lösungen ein und desselben Nickelsalzes bei verschiedenen Temperaturen gesättigt wurden, weisen nur eine kleine Verschiebung des Porenmaximums im Mikroporenbereich um wenige Prozente auf. Dieses Phänomen ist aus den Figuren 11 und 12 ersichtlich.

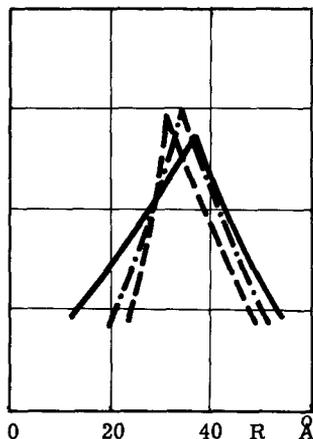


Fig. 11 Porenverteilungskurve der Katalysatoren der N-Serie mit 4-molarer Nickelnitratlösung gesättigt

— N 540 50°C  
 - - - N 440 40°C  
 - · - · N 340 30°C

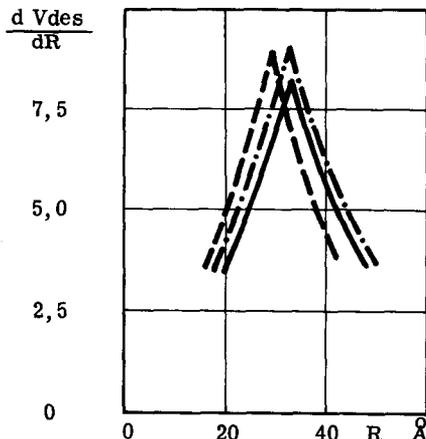


Fig. 12 Porenverteilungskurve der Katalysatoren der C-Serie mit 4-molarer Nickelnitratlösung gesättigt und mit Sodalösung gefällt

— C 540 50°C  
 - - - C 440 40°C  
 - · - · C 340 30°C

### 1. Katalysatoren der N-Serie (Nickelnitrat auf weitporigem Silicagel)

Zu Beginn des experimentellen Teils dieser Arbeit wurden die Katalysatorbezeichnungen charakterisiert. Die Katalysatoren der N-Serie erhielt man durch Sättigung von weitporigem Silicagel mit Nickelnitratlösungen, anschliessender Trocknung, Zersetzung und Reduktion im Wasserstoffstrom. Alle Katalysatoren dieser Serie lassen sich zu 100% reduzieren; es liegt also nur metallisches Nickel auf dem Trägermaterial vor. In der Folge wurde der Einfluss des Nickelgehaltes auf das Ausmass der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren untersucht.

Tabelle 12 Spezifische Oberflächen der Katalysatoren der N-Serie

Katalysator	Nickelgehalt %	OF BET m <sup>2</sup> /g	OF Hüttig m <sup>2</sup> /g	Flächen- Bedeckung %
Träger	0	545,9	598,5	0
N 505	2,2	545,0	588,0	5,2
N 320	5,8	538,0	590,0	13,9
N 540	8,6	507,0	572,0	26,2
N 340	9,2	499,0	541,0	24,1
N 440	9,7	479,5	517,5	26,2

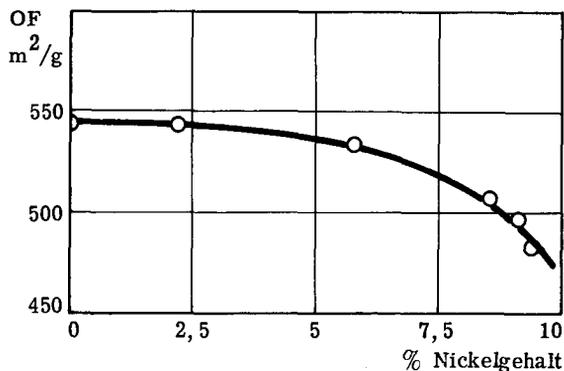
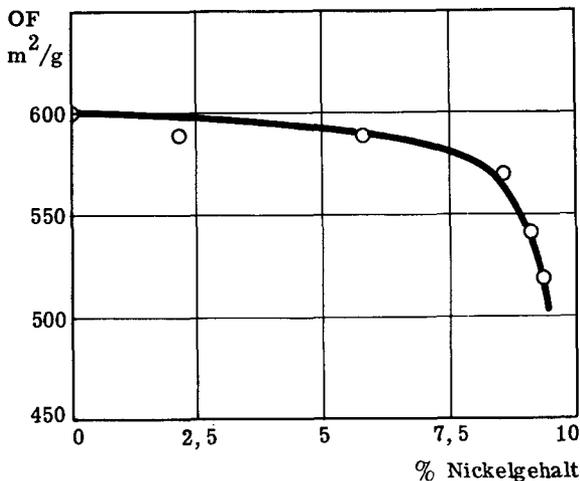


Fig. 13 Spezifische Oberfläche (BET) verschiedener Katalysatoren der N-Serie in Abhängigkeit vom Nickelgehalt



**Fig. 14** Spezifische Oberfläche (HUETTIG) verschiedener Katalysatoren der N-Serie in Abhängigkeit vom Nickelgehalt

Beide graphische Darstellungen (Fig. 13 und 14) zeigen logischerweise einen ähnlichen Verlauf. Bei kleinen Nickelgehalten verläuft die Kurve beinahe waagrecht. Die Oberfläche wird nur wenig beeinflusst. Von einem Nickelgehalt von ca. 7,5% an wird die Kurve steiler, d. h. die spezifische Oberfläche nimmt mit steigendem Nickelgehalt rasch ab. Diese Erscheinung wird damit erklärt, dass durch den steigenden Nickelgehalt vorerst die Mikroporen verstopft werden, die auch den hauptsächlichsten Beitrag zu Gesamtoberfläche liefern. Demgegenüber fällt der Oberflächenbeitrag der Makroporen nur unwesentlich ins Gewicht. Es kann andererseits gezeigt werden, dass die praktisch zu Anwendung gelangenden Nickelgehalte Porenvolumen und Porenradius der Makroporen nur unbedeutend verändern. Nun stellt der nach EMMETT und DE WITT berechnete mittlere Porenradius einen Mittelwert für die Summe aller Mikro- und Makroporen dar. Da der mittlere Porenradius hauptsächlich durch das Volumen der Makroporen einerseits und durch die spezifische Oberfläche der Mikroporen andererseits bestimmt wird, bedeutet dies für die vorliegenden Verhältnisse, dass mit steigendem Nickelgehalt, bzw. sinkender Oberfläche der Katalysatoren der mittlere Porenradius anwachsende Werte zeigen muss. Diese Ueberlegungen werden durch nachfolgende Formulierung bestätigt. Es wird dabei die Annahme getroffen, dass die Porenvolumina zweier Katalysatoren mit variablem Nickelgehalt gleich gross sein sollen.

$$PV_1 = n_1 \cdot \bar{\pi} \cdot r_1^2 \cdot h_1 = PV_2 = n_2 \cdot \bar{\pi} \cdot r_2^2 \cdot h_2$$

$$n_1 \neq n_2 \quad ; \quad r_1 \neq r_2 \quad ; \quad h_1 \neq h_2$$

$$n_1 = \frac{n_2 \cdot r_2^2 \cdot h_2}{r_1^2 \cdot h_1}$$

$$\frac{OF_1}{OF_2} = \frac{2 \bar{\pi} \cdot r_1 \cdot h_1 \cdot n_1}{r \bar{\pi} \cdot r_2 \cdot h_2 \cdot n_2} = \frac{r_1 \cdot h_1 \cdot n_2 \cdot r_2^2 \cdot h_2}{r_1^2 \cdot h_1 \cdot r_2 \cdot h_2 \cdot n_2} = \frac{r_2}{r_1}$$

LI

Darin sind:

PV = Porenvolumen  
r = Porenradius  
n = Anzahl Poren

OF = Oberfläche  
h = Porenlänge

Tabelle 13 Porenradien und Oberflächen verschiedener Katalysatoren der N-Serie

Katalysator	Nickelgehalt %	Porenradius R max o Å	Porenradius r av o Å	OF BET m <sup>2</sup> /g
N 540	8,6	34,7	27,5	507,0
N 440	9,7	34,1	29,1	479,5
N 340	9,2	32,0	26,1	499,0
N 320	6,0	33,8	26,1	538,0
N 420	8,5	34,0	31,4	464,0
N 520	5,5	32,0	26,7	506,0
N 505	2,2	31,5	25,6	545,0
N 405	2,3	33,5	29,1	480,0
N 305	3,4	33,0	29,2	444,0

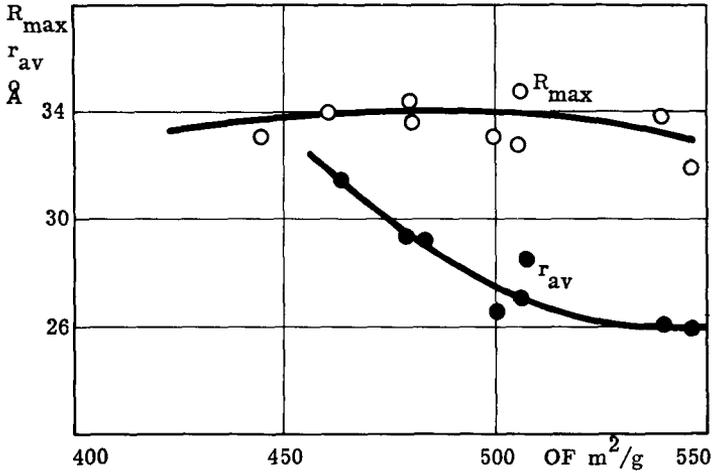


Fig. 15 Porenradien in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche (BET) für die Katalysatoren der N-Serie

Figur 15 zeigt die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom Porenradius. Es sind nebeneinander die häufigsten Porenradien  $R_{\max}$  und die nach der Methode von EMMETT und DE WITT berechneten mittleren Porenradien  $r_{av}$  dargestellt. Auffallend ist, dass die häufigsten Porenradien  $R_{\max}$  um den Wert von  $34 \text{ \AA}$  streuen und somit praktisch über den ganzen Oberflächenbereich von  $450 - 550 \text{ m}^2/\text{g}$  innerhalb der Messfehlergrenzen konstant bleiben. Die nach der Methode von EMMETT und DE WITT ermittelten mittleren Porenradien  $r_{av}$  zeigen jedoch eine fallende Tendenz, d.h. je grösser die spezifische Oberfläche ist, desto kleiner ist der mittlere Porenradius  $r_{av}$ .

Diese experimentell gefundenen Resultate lassen sich wie folgt erklären:

Durch Nickelablagerung werden vorwiegend Mikroporen unter  $34 \text{ \AA}$  verstopft. Dadurch wird der häufigste Porenradius, der bei  $34 \text{ \AA}$  liegt, nicht beeinflusst. Das Porenvolumen bleibt ebenfalls annähernd konstant, da die verstopften Mikroporen einen relativ kleinen Beitrag zum Gesamtporenvolumen liefern.

Da durch die Verstopfung der Mikroporen die Oberfläche stärker beeinflusst wird als das Porenvolumen, werden die mittleren Porenradien demgegenüber gemäss Gleichung LIII grösser.

Die spezifische Oberfläche wird verringert. Der Oberflächenanteil der Mikroporen ist für die Gesamtoberfläche des Adsorbens nicht mehr vorhanden.

## 2. Katalysatoren der C-Serie (Nickelnitrat mit Soda gefällt auf SW)

Die durch Sättigung von weitporigem Silicagel mit Nickelnitrat und nachfolgender Fällung des Nickels mit Soda resultierenden Katalysatoren, wie sie bereits im Kapitel über die Katalysatorherstellung besprochen worden sind, zeigten gegenüber den Katalysatoren der N-Serie einen wesentlichen Unterschied. Die Katalysatoren der N-Serie konnten ohne bedeutende Reoxydation durch Luftsauerstoff über längere Zeit gelagert werden. Hingegen wiesen diejenigen der C-Serie eine derartige Aktivität auf, dass beim Umfüllen und Lagern in kürzester Zeit eine weitgehende Reoxydation stattfand. Die analytisch ermittelten Nickel-Nickeloxyd-Verhältnisse erreichten in jedem Fall einen Grenzwert von 1:9. Der pyrophore Charakter des Nickels auf den Katalysatoren der C-Serie ist wohl auf die Herstellungsart zurückzuführen. Durch die Fällung des Nickels mit Soda resultiert eine feine molekulare Verteilung des Nickel-Carbonates über die Oberfläche des Trägermaterials. Demgegenüber wurden die Katalysatoren der N-Serie durch Sättigung des Trägermaterials mit Nickelnitratlösung hergestellt. Durch die anschliessende Trocknung des Katalysators ist es möglich, dass beispielsweise das Nickelsalz auskristallisiert und demzufolge eine schlechtere Verteilung auf dem Träger resultiert.

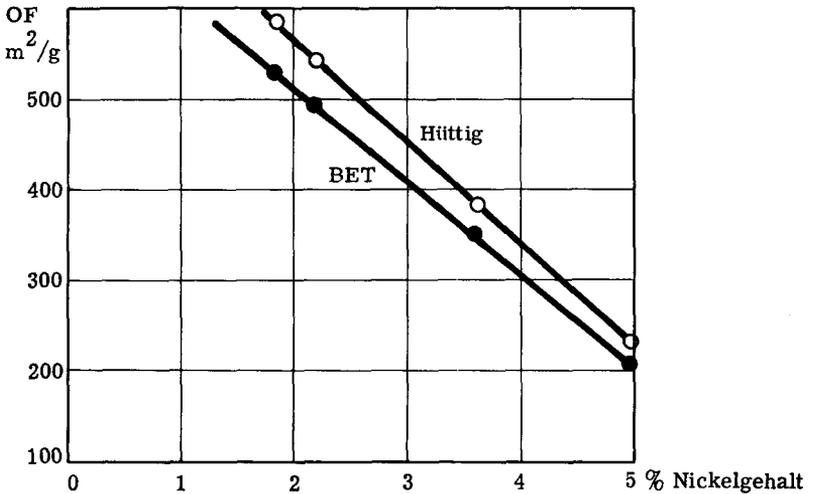
Anhand des Katalysators C-340 wurde untersucht, in welchem Masse die Struktur des Katalysators durch die partielle Oxydation von Nickel zu Nickeloxyd verändert wird. Der vollständig reduzierte Katalysator wies eine spezifische Oberfläche von  $452 \text{ m}^2/\text{g}$  auf, während derselbe an der Luft oxydierte Katalysator mit einem Nickel-Nickeloxyd-Verhältnis von 1:6 eine spezifische Oberfläche von  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  ergab. Andererseits wurde vermutet, dass die zur Fällung des Nickels verwendete Sodalösung einen gewissen Einfluss auf die Mikrostruktur des Silicagels ausübt. Es zeigte sich bei entsprechenden Untersuchungen, dass für weitporiges Silicagel, welches mit 0,1 n Sodalösung gesättigt und während 1 Std. bei  $500^\circ\text{C}$  getempert wurde, eine Oberflächenverminderung von  $546 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $328 \text{ m}^2/\text{g}$  resultierte. Demgegenüber wies das mit 2 n Sodalösung getränkte und mit Wasser salzfrei gewaschene Silicagel eine Oberflächenverminderung von  $546 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $227 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

An diesen Resultaten fällt auf, dass die Oberflächenverminderung bei dem mit 2 n Sodalösung behandelten und salzfrei gewaschenen Silicagel grösser ist, als bei dem mit 0,1 n Sodalösung getränkten und ungewaschenen Silicagel. Dieser Effekt ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Silicagel einen Teil der Sodalösung in den Poren chemisorbiert, der nicht auswaschbar ist. Der pH-Wert der 2 n Sodalösung

beträgt 9,5, wogegen 0,1 n Sodalösung einen pH-Wert von 8 aufweist. Die Resultate zeigen somit, dass die Oberflächenveränderung offenbar eine Folge der Basizität der Sättigungslösung ist. Dies ist insofern plausibel, als Silicagele gegen Alkalien unbeständig sind.

**Tabelle 14** Spezifische Oberfläche verschiedener Katalysatoren der C-Serie

Katalysator	Nickelgehalt %	OF BET m <sup>2</sup> /g	OF Hüttig m <sup>2</sup> /g	Flächenbedeckung %
C 440	1,82	532	586	4,4
C 340	2,18	490	547	5,4
C 420	3,61	352	389	13,2
C 520	4,94	202	227	31,2



**Fig. 16** Spezifische Oberflächen der Katalysatoren der C-Serie in Abhängigkeit vom Nickelgehalt

Aus Figur 16 kann entnommen werden, dass im untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit zwischen spezifischer Oberfläche und dem Nickelgehalt festzu-

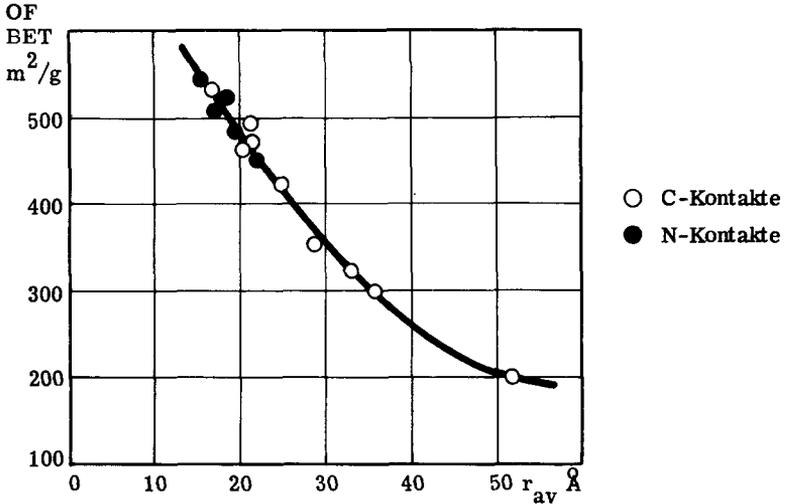
stellen ist. Im Gegensatz zu den Katalysatoren der N-Serie ergaben schon Nickelgehalte von 1% eine bedeutende Oberflächenverringering. Dieser Befund lässt sich wie folgt erklären:

Bei der Katalysatorherstellung wird das Nickel als basisches Carbonat auf dem Silicagel ausgefällt. Bekanntlich sind nun aber Silicate in Gegenwart von Carbonaten bei erhöhter Temperatur unbeständig. Es ist durchaus möglich, dass demzufolge das verhältnismässig unstarile Silicagel unter den Temperungsbedingungen (Temperatur = 500°C) durch das Nickel-Carbonat angegriffen wird und dadurch eine Strukturänderung eintritt. Zusätzlich muss bei grösseren Nickelgehalten eine Strukturänderung durch Verstopfungseffekte in Betracht gezogen werden wie bei den Katalysatoren der N-Serie.

Tabelle 15 und Figur 16 zeigen die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom mittleren Porenradius. Die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom häufigsten Porenradius kann dagegen nicht genau erfasst werden, da sich die Porenverteilungskurven bei vielen Kontakten als sehr flach erweisen und die Lage der Maxima aus diesem Grunde nicht präzis festgelegt werden kann.

Tabelle 15 Mittlere Porenradien nach EMMETT und DE WITT berechnet und spezifische Oberflächen der Katalysatoren der C-Serie

Katalysator	mittlerer Porenradius $r_{av}$ $\frac{Q}{A}$ Å	OF BET $m^2/g$
C 540	30,8	461
C 440	27,0	532
C 340	31,8	490
C 320	31,7	469
C 420	38,8	352
C 520	61,6	202
C 505	34,9	424
C 405	45,8	299
C 305	42,9	325



**Fig. 17** Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom mittleren Porenradius für die Katalysatoren der N- und C-Serie

Bei der Betrachtung von Figur 17 fällt auf, dass sowohl die Messwerte der Katalysatoren der C-Serie als auch diejenigen der N-Serie auf die gleiche Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom mittleren Porenradius und somit vom Nickelgehalt hinweisen. Die Tatsache, wonach die Abhängigkeit des mittleren Porenradius von der spezifischen Oberfläche für die Katalysatoren der C- und der N-Serie ein und dieselbe ist, beweist, dass bei annähernd gleichem Porenvolumen die spezifische Oberfläche nur vom Anteil der feinsten Mikroporen abhängt. Dass dies so sein muss, wurde schon auf Seite 73 mit einer algebraischen Ableitung (Gleichung LI) gezeigt. Ausserdem sind die vorliegenden Resultate ein Beweis dafür, dass das Nickel ungeachtet der Herstellungsart des Katalysators in ähnlicher Weise auf dem Katalysatorträger deponiert wird.

### 3. Katalysatoren der K-Serie (Nickelnitrat auf Kieselgur)

Betrachtet man die Messwerte von Tabelle 10, so fällt auf, dass bei der Herstellung von Katalysatoren mit Kieselgur als Träger mehr Nickel aus Nickelnitratlösungen adsorbiert wird als beim Silicagel. Zur Herstellung der Katalysatoren der K-Serie wurden aber Sättigungslösungen von gleicher Nickelsalzkonzentration verwendet wie für die Katalysatoren mit Silicagel als Träger. Die analytisch ermittelten Nickelgehalte der K-Serie variieren zwischen 10 und 30%, während sie beim Silicagel höchstens 10% erreichen. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Saugfähigkeit des Silicagels geringer ist als diejenige der Kieselgur, da das Porenvolumen des Silicagels wesentlich kleiner ist, als das Zwischenkornvolumen der Kieselgur. An den Katalysatoren der K-Serie wurden wiederum ähnlichen Untersuchungen angestellt wie an den Katalysatoren mit Silicagel als Trägermaterial.

Tabelle 16 Spezifische Oberfläche der Katalysatoren der K-Serie

Katalysator	Nickelgehalt %	OF BET m <sup>2</sup> /g	OF HUETTIG m <sup>2</sup> /g
K 520	11,6	36,05	39,0
K 405	16,4	28,28	31,48
K 420	22,0	16,28	17,39
K 440	25,3	16,94	17,99
K 320	30,7	9,93	10,38
K 540	34,8	11,81	12,94

In Tabelle 16 und Figur 18 sind die Strukturdaten der Katalysatoren der K-Serie zusammengefasst. Die spezifischen Oberflächen dieser Katalysatoren wurde nach den Methoden von BET und HUETTIG (Gleichungen V und VI) bestimmt. Da während der Messungen gewisse Streuwerte auftraten, die durch sehr kleine Adsorptionsvolumina bedingt waren, wurde sowohl für die Auswertung der Oberfläche nach BET wie auch nach Hüttig die statistische Berechnung der graphischen Auswertung vorgezogen.

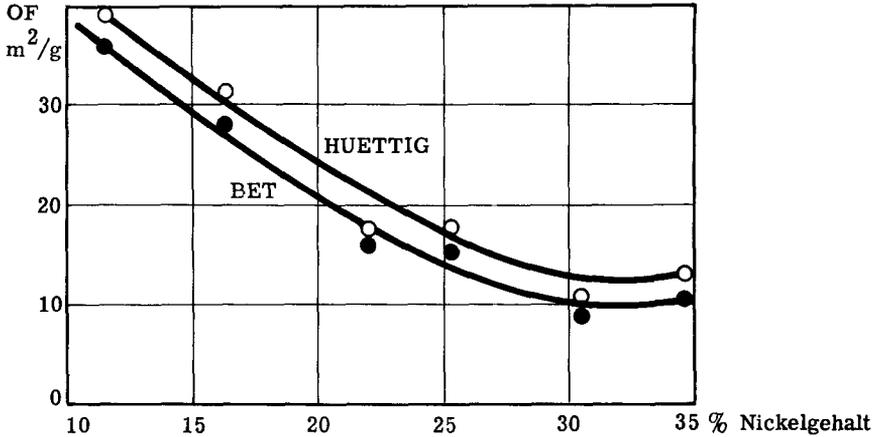


Fig. 18 Spezifische Oberfläche der Katalysatoren der K-Serie in Abhängigkeit vom Nickelgehalt

Auch bei den Kontakten der K-Serie kann mit zunehmendem Nickelgehalt eine Verminderung der Oberfläche festgestellt werden. Die prozentuale Verminderung ist jedoch viel kleiner, als bei den Katalysatoren der C-Serie. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auf diesem Trägermaterial vorwiegend nur Makroporen vorhanden sind und aus diesem Grund eine Oberflächenverminderung zufolge Verstopfung weit weniger in Betracht zu ziehen ist als beim Silicagel. Die Porenradien der Katalysatortabletten bewegen sich zwischen 1000 und 3500 Å.

In Tabelle 17 sind die Strukturdaten der Katalysatoren der K-Serie, wie Porenradien, Porenvolumina und spezifische Oberfläche zusammengestellt. Figur 19 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom häufigsten Porenradius für die Katalysatoren der K-Serie. Die Oberflächenverminderung bei steigendem Porenradius wird bei diesen Katalysatoren relativ klein, da vorwiegend nur Makroporen vorhanden sind, die einen relativ kleinen Anteil zur Gesamtoberfläche beitragen.

Tabelle 17 Strukturdaten der Katalysatoren der K-Serie

Katalysator	Porenradius $\text{\AA}$	Porenvolumen $\text{cm}^3/\text{g}$	OF BET $\text{m}^2/\text{g}$
K 540	1800	0,704	11,81
K 440	1400	0,710	16,96
K 340	1900	0,741	16,34
K 520	1500	0,616	
K 420	2200	0,819	16,28
K 320	2400	0,853	9,93
K 505	3500	1,153	10,40
K 405	1900	0,653	
K 305	900	0,596	13,41
Kieselgur	2400	0,807	21,51

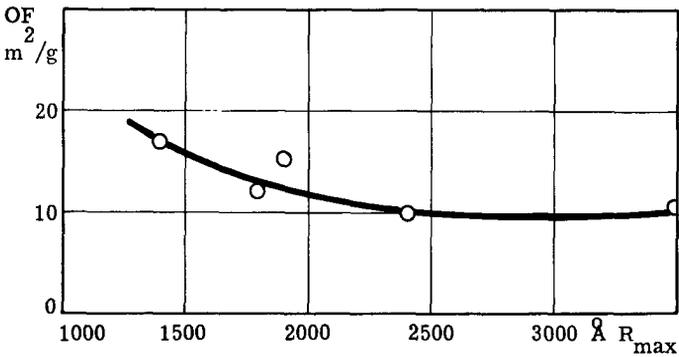


Fig. 19 Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom häufigsten Porenradius für die Katalysatoren der K-Serie

In der nachfolgenden Figur 20 wurden die Porenvolumina gegen die mittleren Porenradien für die Katalysatoren der K-Serie aufgezeichnet.

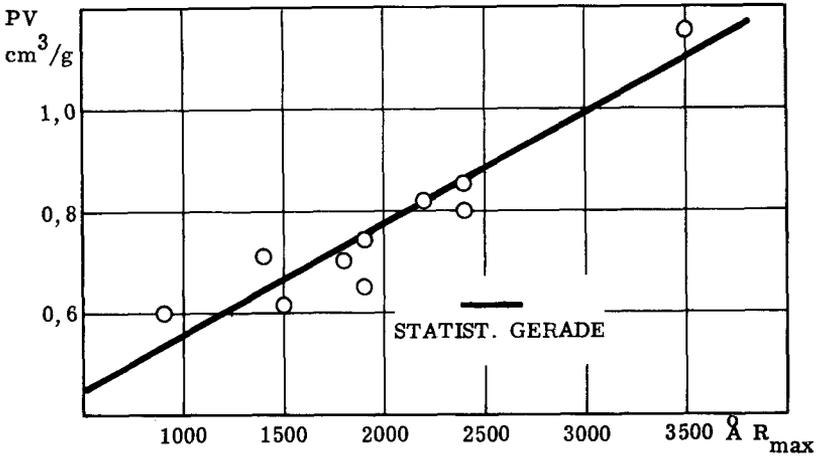


Fig. 20 Porenvolumen in Abhängigkeit vom häufigsten Porenradius

Die Messwerte lassen sich durch folgende lineare Beziehung darstellen:

$$PV \text{ in cm}^3/\text{g} = 2,169 \cdot 10^{-4} \cdot R(\text{Å}) + 0,334 \quad \text{LII}$$

Aehnliche Ueberlegungen, wie sie bei der Diskussion des Zusammenhangs zwischen Oberfläche und Porenradius angestellt wurden, lassen sich auch für den Zusammenhang zwischen Porenvolumen und Porenradius bei annähernd konstanter Oberfläche (ca.  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ) machen.

Die Oberflächen der Katalysatoren der K-Serie sind erwiesenermassen von gleicher Grössenordnung und es werden wiederum streng zylindrische Poren angenommen. Für die Abhängigkeit des Porenradius' vom Porenvolumen ergeben sich in diesem Sinne folgende Zusammenhänge:

$$PV_1 \neq PV_2 ; \quad OF_1 = OF_2$$

$$n_1 \neq n_2 ; \quad r_1 \neq r_2 ; \quad h_1 \neq h_2$$

$$PV_1 = r_1^2 \cdot \pi \cdot h_1 \cdot n_1 \quad PV_2 = r_2^2 \cdot \pi \cdot h_2 \cdot n_2$$

$$OF_1 = 2 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot h_1 \cdot n_1 = OF_2 = 2 \cdot \pi \cdot r_2 \cdot h_2 \cdot n_2$$

$$r_1 = \frac{r_2 \cdot h_2 \cdot n_2}{h_1 \cdot n_1}$$

$$\frac{PV_1}{PV_2} = \frac{h_1 \cdot n_1}{h_2 \cdot n_2} \cdot \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 = \frac{h_1 \cdot n_1}{h_2 \cdot n_2} \cdot \frac{r_2 \cdot h_2 \cdot n_2}{h_1 \cdot n_1 \cdot r_2} \cdot \frac{r_1}{r_2} = \frac{r_1}{r_2} \quad \text{LIII}$$

Darin sind:      PV = Porenvolumen                      r = Porenradius  
                     OF = spezifische Oberfläche              h = Porenhöhe  
                     n = Anzahl Poren

Aus dieser Ableitung wird ersichtlich, dass das Porenvolumen und der Porenradius sich proportional zueinander verhalten, wie dies auch anhand des Experimentes belegt worden ist. Dabei wird wieder die Annahme streng zylindrischer Poren sowie einer annähernd konstanten Oberfläche gemacht.

#### 4. Diskussion der Strukturuntersuchungen

Aus den vorangehenden Resultaten wird ersichtlich, dass je nach Art der Herstellung verschiedene Effekte bezüglich der Katalysatoren-Mikrostruktur auftreten.

Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren der N-Serie bleibt bis zu einem Nickelgehalt von ca. 5% konstant. Bei höheren Nickelgehalten nimmt die Oberfläche rasch ab. Diese Oberflächenverminderung ist aus Gründen, wie sie bereits diskutiert worden sind, auf Porenverstopfungseffekte zurückzuführen.

Die Katalysatoren der C-Serie zeigen schon bei Nickelgehalten von 1% und mehr eine starke Oberflächenverringernng. Es wurde aber auch gefunden, dass die Basizität des Sättigungssalzes bei den vorliegenden Temperungsbedingungen die Silicagelstruktur verändert und eine Oberflächenverminderung bewirkt.

Gegenüber den Katalysatoren der N- und C-Serie weisen diejenigen, die Kieselgur als Trägermaterial haben, nur noch eine relativ kleine Verminderung der Oberfläche mit steigendem Nickelgehalt auf. Die Oberfläche dieses Trägers ist a priori schon relativ klein und das "Porenvolumen" ist zur Hauptsache durch die Zwischenkornabstände gegeben. Um dieses Zwischenkornvolumen aufzufüllen, braucht es erhebliche Mengen Nickel, wie sie bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren niemals vorkommen. Somit ist es leicht verständlich, dass die Oberflächenverminderung mit zunehmendem Nickelgehalt für diese Katalysator-Serie nur noch gering ist.

Ausser dem Einfluss des Nickelgehaltes auf die spezifische Oberfläche der Katalysatoren untersuchte man auch denselben Einfluss auf die Porenradien und auf das Porenvolumen.

Bei den Katalysatoren der N-Serie fällt auf, dass der häufigste Porenradius bis zu einem Nickelgehalt von 10% konstant bleibt. Demgegenüber werden die mittleren Porenradien, nach EMMETT und DE WITT berechnet, mit steigendem Nickelgehalt grösser. Aus diesem Befund kann folgender Schluss gezogen werden: Durch die Nickelablagerung auf dem Silicagel werden hauptsächlich Mikroporen aufgefüllt, die kleiner als der häufigste Porenradius  $R_{\max}$  ( $34 \text{ \AA}$ ) sind. Diese Mikroporen bewirken noch keine merkliche Veränderung des Gesamtporenvolumens, hingegen verursachen sie eine bedeutende Verminderung der spezifischen Oberfläche. Der mittlere Porenradius wird somit bei steigendem Nickelgehalt grössere Werte annehmen, während der häufigste Porenradius annähernd konstant bleibt.

Auch die Katalysatoren der C-Serie zeigen bei steigendem Nickelgehalt keine merkliche Verkleinerung des Porenvolumens. Die häufigsten Porenradien und sogar die mittleren Porenradien nach EMMETT und DE WITT werden aber mit steigendem Nickelgehalt grösser. Es konnte gezeigt werden, dass diese Effekte nicht bloss dem variablen Nickelgehalt zuzuschreiben sind. Vielmehr wird die Eigenstruktur des Trägermaterials durch basische Salze bei den Temperungsbedingungen von  $500^{\circ}\text{C}$  verändert. Aus diesen Untersuchungen geht somit hervor, dass das intermediär auftretende basische Nickel-Carbonat die gesamte Porenstruktur beeinflusst. Dies wird durch die sehr flachen Porenverteilungskurven, die in manchen Fällen ein genaues Bestimmen des häufigsten Porenradius' verunmöglichen, bestätigt.

Die Katalysatorserie mit verpresster Kieselgur als Träger (K-Serie) zeigt Porenradien zwischen 1000 und  $3500 \text{ \AA}$ . Die Porenvolumina variieren im Bereich

zwischen 0,5 und 1,1 cm<sup>3</sup>/g. Auf diesen Kontakten ist das Nickel über das gesamte Porenvolumen verteilt. Das Experiment zeigt, dass absolut gesehen durch die Nickelablagerung die spezifische Oberfläche nicht stark beeinflusst wird. Demgegenüber erfahren die Porenradien und die Porenvolumina, bzw. die Zwischenkornvolumina eine gewisse Veränderung.

Aus den vorliegenden Resultaten lassen sich ferner folgende Schlüsse ziehen: Oberfläche und Porenradius sind für grossoberflächige Trägermaterialien eng miteinander verknüpft. Es konnte rechnerisch gezeigt werden, dass sich die Oberfläche und der mittlere Porenradius bei konstantem Porenvolumen umgekehrt proportional zueinander verhalten. Demgegenüber zeigen die Porenvolumina und die Porenradien bei annähernd konstanter Oberfläche ein proportionales Verhalten.

## E) Katalytische Untersuchungen

### 1. Einleitung

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und bezüglich ihrer Struktur charakterisierten Katalysatoren wurden in der Folge auf ihre Aktivität untersucht. Ziel und Zweck dieser Untersuchungen war, die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren nach Möglichkeit in einen Zusammenhang mit ihrer Mikrostruktur zu bringen. Als Testreaktion wurde die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan verwendet.

Erfahrungsgemäss sind derartige Untersuchungen sehr langwierig, was sich speziell bei der Entwicklung und Prüfung neuer Katalysatoren unangenehm auswirkt. Aus diesem Grund wurde vorerst eine vereinfachte Versuchsanordnung angestrebt, die eine katalytische Prüfung von Katalysatoren mit einem Minimum an Zeit- und Arbeitsaufwand ermöglichen soll. Im speziellen wurde versucht, mit der vereinfachten Versuchsanordnung folgendes Ziel zu erreichen:

Vereinfachung und Verkürzung der Aktivitätsprüfung von Katalysatoren

Ermittlung der wichtigsten katalytischen Kenngrössen, wie Ausbeute und Aktivierungsenergie

Experimentelle Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von Katalysatoren und Ueberprüfung der Uebertragbarkeit der Messresultate auf Versuche in einer Laboratoriumsapparatur

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde ein Mikroreaktor gebaut, der mit einem Gaschromatographen<sup>1)</sup> gekoppelt war. Dadurch wurde erreicht, dass die Analyse der Reaktionsprodukte laufend in der Form eines Gaschromatogramms erhalten wurde. Allerdings musste bei der Beurteilung der Messergebnisse berücksichtigt werden, dass diese Art von katalytischer Untersuchung doch wesentlich von der üblichen Methodik abweicht, indem einerseits Wasserstoff kontinuierlich den Reaktor durchströmte und andererseits das Benzol als weitere Reaktionskomponente nur chargenweise aufgegeben wurde. Die Versuchsdauer hing praktisch nur von der Retentionszeit der Chromatographier-Säule ab. Durch Variation des Kontaktvolumens im Reaktor und der Gasgeschwindigkeit konnte die Kontaktzeit nach freier Wahl variiert werden.

---

1) Typ "Fractovap" Modell B, Carlo Erba, Milano.

Die nachfolgend beschriebene Apparatur gestattet in ihrer definitiven Form eine einfache Durchführung der katalytischen Testversuche sowie eine gute Reproduzierbarkeit der Resultate.

## 2. Apparatur

In Figur 21 ist das Schema der Apparatur dargestellt. Aus einer Stahlflasche (1) gelangt der Wasserstoff, der zugleich als Trägergas im Gaschromatographen verwendet wird, über die Detektorzelle (2) bis zum Dreiweghahn (4a). Normalerweise strömt der Wasserstoff dann über den Dreiweghahn (4b), durch den mit warmem Wasser thermostatierten Kühler über den Dreiweghahn (4c) und wieder durch einen beheizten Kühler bis zum Reaktionsrohr (7). Dieses enthält die Katalysatorprobe und wird durch einen elektrischen Ofen geheizt. Das Reaktionsrohr (7) weist einen Durchmesser von 6 mm auf und hat eine Länge von 15 cm. Die Reaktionstemperatur kann mit einem Kontaktmillivoltregler konstant gehalten werden. Nachdem das Trägergas, d. h. der Wasserstoff das Reaktionsrohr (7) durchströmt hat, gelangt es in den analysierenden Teil der Apparatur, nämlich in den Gaschromatographen (3). Die Trennsäule wird im Gaschromatographen mit einem Luftthermostaten auf der gewünschten Temperatur gehalten. Der Wasserstoff strömt weiter durch die Detektorzelle (2) des Gaschromatographen und die darin erzeugten Wärmeinhaltsschwankungen werden durch den Millivoltstreiber laufend registriert, welcher somit gleich die Analysenresultate auf das Registrierpapier überträgt. Nach dem Detektor (2) strömt der Wasserstoff über einen Kugelbettströmungsmesser (10) in den Abzug (13).

An dieser Stelle sei auf die Methodik der Benzoleinführung in das Reaktorsystem hingewiesen. Die einfachste Art wäre zweifellos die Einspritzung des Benzols mit Hilfe einer Injektionspritze. Vorversuche haben aber gezeigt, dass bei Anwendung dieser Methodik eine ungenügende Durchmischung von Benzol und Wasserstoff erzielt wird und das Benzol als "Pfropfen" durch das System strömt. Dies führte zu sehr schlecht reproduzierbaren Messwerten.

Um eine gute Durchmischung zu erreichen, musste hier eine andere Art der Benzoldosierung angewendet werden. Zu diesem Zweck wurde ein Wasserstoff-Benzol-Gemisch bereits vor der Einschleusung hergestellt und dazu wie folgt verfahren:

Die Dreiweghähnen (4a, 4b und 4c) werden so gestellt, dass sich das Gas in der mit thiophenfreiem Benzol gefüllten Waschflasche (6), die mit einem thermostatierten

Wasserbad (5) auf der gewünschten Sättigungstemperatur gehalten wird, mit Benzoldampf sättigt und durch den Hahn (4b und 4c) und das Nadelventil (8) entweicht. Mit dem Ventil (8) kann am Manometer (9) der gewünschte Einfülldruck eingestellt werden. Nach einer bestimmten Sättigungs- und Ausspülzeit von ca. 1 Minute werden die Dreiweghähne wieder in die ursprüngliche Normalstellung gebracht, so dass das Benzol-Wasserstoffgemisch mit definierter Zusammensetzung und reproduzierbarem Volumen aus dem Teilstück zwischen den Dreiweghähnen (4b und 4c) im Kühler (7) als Pfropfen in den Reaktor (7) geleitet wird. Das Einschleusvolumen beträgt jeweils  $14 \text{ cm}^3$  Benzol-Wasserstoffgemisch.

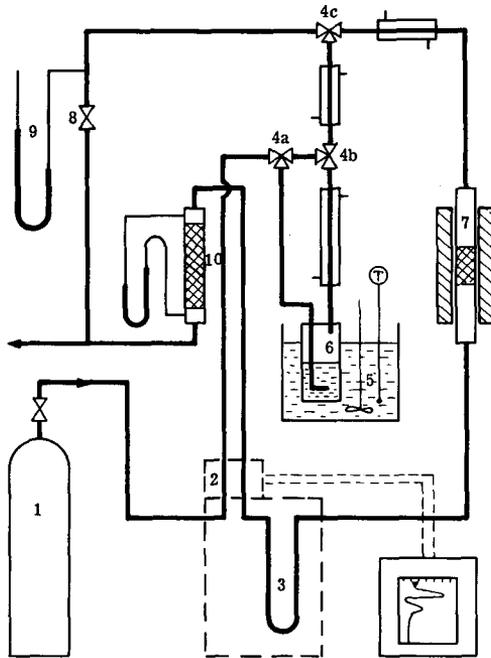


Fig. 21 Schema der Apparatur

- |   |                                 |    |                          |
|---|---------------------------------|----|--------------------------|
| 1 | Stahlflasche mit Wasserstoffgas | 6  | Benzolvorlage            |
| 2 | Detektorzelle                   | 7  | Reaktionsrohr            |
| 3 | Trennsäule                      | 8  | Regulierventil           |
| 4 | Dreiweghähne                    | 9  | Manometer                |
| 5 | Thermostatierbad mit Rührer     | 10 | Kugelbettströmungsmesser |

### a) Durchführung der Versuche

Die katalytischen Testversuche wurden nach dieser Methodik in der eben beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Sättigungstemperatur des Benzols betrug  $35^{\circ}\text{C}$ , d. h. das Benzol stand unter einem Dampfdruck von 150 Torr. Der Einfülldruck am Manometer (9) wurde mit dem Ventil (8) immer so eingestellt, dass ein totaler Einfülldruck von 770 Torr erhalten wurde. Unter diesen Bedingungen resultierte ein praktisches Verhältnis von Benzol zu Wasserstoff von 1 : 4, 13. Das stöchiometrische Verhältnis würde demgegenüber 1 : 3 betragen; es wurde somit mit ca. 30% Ueberschuss an Wasserstoff gearbeitet. Es muss beachtet werden, dass bei der verwendeten Anordnung auch der als Trägergas verwendete Wasserstoff zufolge Durchmischung eine Hydrierwirkung ausüben konnte. Bei den relativ kleinen Strömungsgeschwindigkeiten und den verhältnismässig grossen Rohrquerschnitten wurde jedoch noch im laminaren Gebiet (modifizierte Reynolds'sche Zahl ca.  $1,7 \cdot 10^{-1}$ ) gearbeitet, so dass angenommen werden kann, dass das Benzol-Wasserstoff-Gemisch nahezu als Pfropfen durch die Leitung gestossen wird.

Die gaschromatographische Analyse wurde mittels einer Didecylphthalatsäule von 6 mm Durchmesser und 2 m Länge bei einer Temperatur von  $60^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnten die beiden im Reaktionsgemisch auftretenden Komponenten Benzol und Cyclohexan gut getrennt werden.

Die Volumengeschwindigkeiten des Wasserstoffs betragen 1, 5; 3 und 4, 5 l/h, was bei Katalysatoreinwaagen von ca. 0, 5 g und einem Schüttgewicht von  $0,58\text{g/cm}^3$  Kontaktzeiten von 0, 6 bis 2 Sekunden ergab. Nachdem es sich zeigte, dass bei verschiedenen Katalysatoren schon bei  $180^{\circ}\text{C}$  eine 100-%ige Ausbeute an Cyclohexan erreicht wurde, setzte man die Reaktionstemperaturen auf  $126^{\circ}\text{C}$  bis  $175^{\circ}\text{C}$  fest, damit der Einfluss der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit auf die Ausbeute bestimmt werden konnte.

Der Druck in der Apparatur variierte für die verschiedenen Wasserstoffgeschwindigkeiten im Bereiche von 0, 4 bis 0, 86 atü. Am Schluss jeder Versuchsserie, deren Resultate zur Berechnung der katalytischen Kenngrössen der Kontakte verwendet wurden, führte man Reproduktionsversuche durch. Diese stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den entsprechenden Versuchen überein.

Als Sicherheitsmassnahme wurde die Apparatur mindestens einmal pro Tag auf ihre Dichtigkeit geprüft.

### 3. Thermodynamische Versuche

Es wurde versucht, die Temperaturschwankungen im Katalysatorbett des Reaktors festzustellen. Ein Millivoltschreiber registrierte fortlaufend bei jedem Versuch die Temperaturerhöhung, die mit einem im Katalysatorbett untergebrachten Thermoelement gemessen wurde. Auch bei relativ grossen Umsätzen (Hydrierungswärme gemäss Gleichung XV = - 47,5 kcal/Mol) konnte nur eine kleine Temperaturerhöhung um wenige Grade gemessen werden und zwar nur während maximal zwei bis drei Sekunden.

Man kann also behaupten, dass der Mikroreaktor dank seiner kleinen Ausmasse eine beinahe isotherme Arbeitsweise ermöglicht. Dass dies für das Korninnere wahrscheinlich nicht ganz zutrifft, konnte später anhand von thermodynamischen Versuchen abgeschätzt werden. Um eine genügend präzise Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexan zu erhalten, mussten die Reaktionstemperaturen mit der berechneten Katalysatorbettermwärmung infolge der freiwerdenden Hydrierungswärme korrigiert werden, wie das an nachfolgendem kleinem Beispiel unter Annahme adiabatischer Verhältnisse gezeigt wird.

Nehmen wir für unser Beispiel ähnliche Daten an, wie sie in den Versuchen vorgekommen sind: Die Katalysatoreinwaage beträgt 0,5 g. Es wurden  $10^{-4}$  Mol Benzol hydriert (Tabelle 19). Die spezifische Wärme des Katalysators soll die gleiche sein, wie für weitporiges Silicagel, also 0,32 cal/g. Grad. Mit diesen Daten erhalten wir eine Reaktionswärme von 4,75 cal oder eine Erwärmung des Katalysatorbettes um  $29,6^{\circ}\text{C}$ . Die höchste registrierte Temperaturerhöhung im Katalysatorbett betrug jedoch nur  $4^{\circ}\text{C}$ . Aus dieser Berechnung muss geschlossen werden, dass die experimentell gemessene Temperaturerhöhung erheblich unter den berechneten Werten liegt.

An einem Katalysator der C-Serie, nämlich C 505, wurde der Temperatureinfluss auf die Ausbeute an Cyclohexan studiert. Das Ziel, das dabei angestrebt wurde, war die experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

Zuerst wurden nach der Gleichung XXXIV die theoretischen Ausbeuten berechnet. Man führte diese Versuche mit einem konstanten Wasserstoffstrom von 1,5 l/h durch, was bei der verwendeten Katalysatoreinwaage eine Kontaktzeit von 2,71 Sekunden ergab. Entsprechend diesem Wasserstoffstrom herrschte in der Apparatur ein Druck von 0,4 atü. Innerhalb der Versuchsreihe erhöhte man in 10 Versuchen die Temperatur derart, dass sie das Temperaturintervall von  $160^{\circ}$  bis  $260^{\circ}\text{C}$  umfasste.

Den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, dass die Ausbeute an Cyclohexan bei 200°C ein Maximum durchläuft, um dann langsam abzusinken und sich der theoretischen Ausbeutekurve anzugleichen.

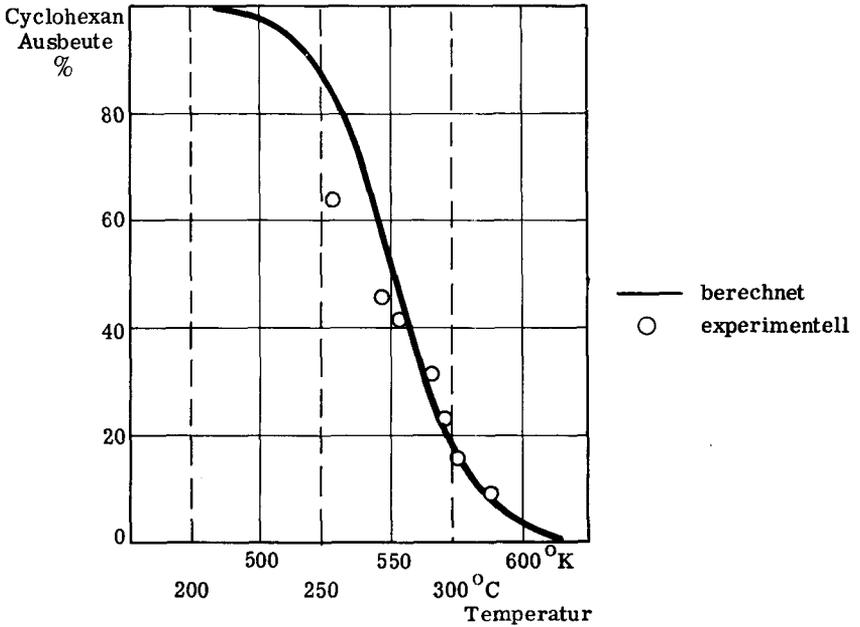
Aus diesen gemessenen Ausbeuten lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten berechnen. Die Reaktionstemperatur der einzelnen Versuche muss aber um die berechnete Temperaturerhöhung korrigiert werden, die infolge der Hydrierungswärme entstanden ist. Diese sehr kurzzeitige Temperaturerhöhung genügt um das Gleichgewicht zu beeinflussen. Die Tabelle 18 zeigt die berechneten theoretischen Ausbeuten für die gegebenen Daten:

$$p = 0,4 \text{ atü} \quad \text{Wasserstoffüberschuss} = 1 \text{ H}_2$$

In Figur 22 sind die theoretischen Ausbeuten an Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur und die gemessenen Ausbeuten für den Katalysator C 505 dargestellt.

Tabelle 18 Theoretische Gleichgewichtsausbeuten für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan ( $p = 1,4 \text{ at}$ )

Ausbeute in %	log Kp	$1/T \cdot 10^3$	T °K
1	- 2,14	1,62	617
10	- 1,08	1,72	583
20	- 0,70	1,75	572
30	- 0,44	1,77	564
40	- 0,22	1,79	558
50	0	1,81	552
60	+ 0,23	1,83	546
70	+ 0,48	1,85	539
80	+ 0,80	1,88	531
90	+ 1,26	1,92	520
95	+ 1,66	1,96	510
99	+ 3,34	2,11	474



**Fig. 22** Gleichgewichtsausbeuten und experimentelle Ausbeuten für den Katalysator C 505 in Abhängigkeit von der Temperatur

In Tabelle 19 sind die mit Hilfe des Mikroreaktors gemessenen Cyclohexanausbeuten aufgeführt. Diese gemessenen Ausbeuten sind in Figur 22 in Abhängigkeit von den korrigierten Reaktionstemperaturen aufgezeichnet. Als Basis zur Berechnung der Temperaturerhöhung infolge der Reaktionswärme nahm man für den Katalysator die gleiche spezifische Wärme von 0,315 cal/g. Grad an, wie für das reine Trägermaterial. Die Temperatur im Reaktionsrohr wurde mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen, das zuvor in einem Oelbad im interessanten Temperaturgebiet mit einem Präzisionsthermometer verglichen und geeicht wurde.

Tabelle 19 Thermodynamische Gleichgewichtsversuche an Katalysator C 505

Versuch No.	Cyclohexan Ausbeute %	Cyclohexan Mol · 10 <sup>5</sup>	$\Delta H$ cal · 10 <sup>2</sup>	$\Delta t$ berechnet °C	T <sub>Reaktion</sub> °C	T <sub>total</sub> °C
G 251	44,7	9,087	452	28,7	244	272,7
G 252	41,7	6,292	313	19,9	260	279,9
G 253	31,4	4,844	241	15,3	277	292,3
G 254	23,2	3,689	184	11,7	286	297,7
G 255	16,0	2,146	120	7,6	294	301,6
G 256	12,0	1,990	99	6,3	300	306,3
G 257	9,4	1,325	66	4,2	311	315,2
G 259	63,2	9,000	448	28,5	226	254,5

Aus der vorangehenden Tabelle 19 kann man ersehen, dass die Erwärmung auf dem Kontaktkorn während der Einstellung des Gleichgewichtes doch beträchtliche Werte annimmt. Will man diese Versuche später auf grössere Apparaturen übertragen, so muss man für eine gute Abführung der entstehenden Reaktionswärme sorgen, da sonst eine sehr starke Erwärmung des Katalysatorbettes erfolgen kann.

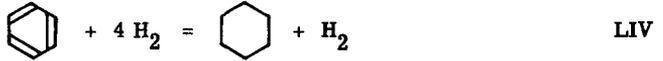
Die Trägheit der üblichen Thermoelemente verunmöglicht es, diese Temperaturschwankungen aufzuzeichnen, da die Temperaturspitzen nur während einer äusserst kurzen Zeitspanne auftreten.

#### 4. Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Die Feststellung, dass die gemessenen Cyclohexanausbeuten nur wenig um die theoretische Ausbeutekurve streuen, besagt, dass im Reaktor Gleichgewichtsbedingungen herrschen. Damit wird die Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten gegeben.

Als Grundlage zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den gemessenen Ausbeuten diene wiederum die Methode von H. ULLICH und W. JOST (50).

An dieser Stelle sei nochmals die Beziehung für die spezielle Reaktion



gegeben. Sie lautet:

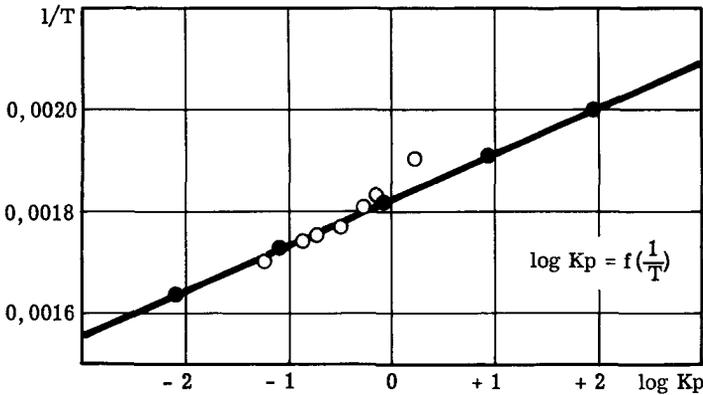
$$K_p = \frac{1}{p^3} \cdot \frac{y(5-3y)^3}{(1-y)(4-3y)^3} \quad \text{LV}$$

Aus dieser Gleichung wurden die dekadischen Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten bei den entsprechenden Temperaturen berechnet und in die Tabelle 20 eingetragen.

**Tabelle 20** Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Versuch No.	Temperatur °C	Temperatur °K	1/T · 10 <sup>3</sup>	y	log K <sub>p</sub>
G 251	273	546	1,83	0,447	- 0,10
G 252	280	553	1,81	0,417	- 0,18
G 253	293	566	1,77	0,314	- 0,40
G 254	298	571	1,75	0,232	- 0,61
G 255	301	574	1,74	0,160	- 0,82
G 257	316	589	1,70	0,094	- 1,11

In der nachfolgenden Figur 23 sind die dekadischen Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur dargestellt.



**Fig. 23** Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur aus den thermodynamischen Versuchen am Katalysator C 505

● berechnet      ○ experimentell

Betrachtet man Figur 23, so fällt auf, dass die experimentell bestimmten Werte nur sehr wenig von der theoretisch berechneten Geraden abweichen. Die Abweichungen sind so klein, dass sie durch Experimentalfehler begründet sein können, d. h. durch mangelnde Temperaturkontrolle und kleine Fehler beim Ausplanimetrieren der Gaschromatogramme. So lassen sich auch diejenigen experimentell ermittelten Werte erklären, welche in Figur 22 oberhalb der theoretischen Ausbeutekurve und damit in einem theoretisch unmöglichen Gebiet liegen.

Die Werte der Tabelle 20 erlauben eine Berechnung der statistischen Regressionsgeraden für die experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Die Sicherheit für die Regressionsgerade liegt auf Grund des Korrelationskoeffizienten über 99,9%. Als Vergleich seien die aus den experimentellen Werten und die auf Grund der Bildungswärmen berechneten Geraden nebeneinander gestellt.

Experimentell bestimmte Gerade:

$$1/T \cdot 10^3 = 1,810 + 0,0953 \cdot \log K_p \quad \text{LVI}$$

Auf Grund der Bildungsenergien berechnete Gerade:

$$1/T \cdot 10^3 = 1,821 + 0,0894 \cdot \log K_p \quad \text{LVII}$$

Diese beiden Gleichungen zeigen eine ganz minime Abweichung von nur Bruchteilen von Prozenten voneinander.

Es war somit möglich, mit der vereinfachten Versuchsanordnung thermodynamische Versuche mit relativ grosser Genauigkeit durchzuführen. Die gute Uebereinstimmung der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten mit derjenigen, die sich aus den thermodynamischen Werten berechnen lässt, beweist das zuverlässige Arbeiten des Mikroreaktors.

#### 5. Bestimmung des Druckeinflusses auf den Umsatz

Die Durchführung der katalytischen Versuche mit unmittelbarer gaschromatographischer Analyse ergab bei steigender Gasgeschwindigkeit auch eine gewisse Drucksteigerung, die durch den Druckabfall an der Trennsäule apparativ bedingt war.

Um eine kinetische Auswertung der katalytischen Versuche zu ermöglichen, war es notwendig, die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu kennen. Zu diesem mit dem Katalysator N 405 durchgeführten Vorversuchen ist zu bemerken, dass schliesslich eine lineare Abhängigkeit zwischen Druck und Umsatzsteigerung resultierte.

Die in Tabelle 21 zusammengefassten Resultate sind das Ergebnis von fünf katalytischen Versuchen bei einer Temperatur von  $173^{\circ}\text{C}$  und einer Kontaktzeit von 1,62 Sekunden mit variierenden Drucken von 1,38 bis 1,80 at. Zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Gasgeschwindigkeit waren, bedingt durch den Druckabfall in der Trennsäule, variable Trägergasdrücke im entsprechenden Druckbereich erforderlich.

Tabelle 21 Druckversuche mit Katalysator N 405

Versuch No.	Temperatur °C	Druck ata	V <sub>Gas</sub> l/h	Cyclohexan Ausbeute %	Benzol %	τ sec
P 26138	173	1,38	1,8	50,4	49,6	1,62
P 26152	173	1,52	1,8	55,0	45,0	1,62
P 26160	173	1,60	1,8	57,0	43,0	1,62
P 26170	173	1,70	1,8	61,4	38,6	1,62
P 26180	173	1,80	1,8	63,5	36,5	1,62

Der genaue Druck im Gaschromatographen wurde mit einem Feinmess-Manometer gemessen. Ein Nadelventil am Ausgang der Apparatur erlaubte die langsame Drucksteigerung bei gleichbleibender Gasgeschwindigkeit.

Die Auswertung der Versuche, die in Tabelle 21 zusammengestellt sind, führte man statistisch aus. Aus der Steigung der Regressionsgeraden, die zu 99,9% gesichert gilt, liess sich eine Umsatzsteigerung von 3,15% pro Druckerhöhung um 0,1 at berechnen.

### 6. Kinetische Versuche

Nachdem die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt worden war, konnte nun bei allen katalytischen Versuchen die auf 1 ata bezogene Benzolrestkonzentration extrapoliert werden. Zur weiteren Berechnung der scheinbaren Aktivierungsenergie wurde die Benzolrestkonzentration in Abhängigkeit der Verweilzeit graphisch dargestellt mit der Temperatur als Parameter. Für je drei verschiedene Benzolrestkonzentrationen wurden die Geschwindigkeiten durch graphisches Differenzieren der Umsatz-Verweilzeit-Kurve ermittelt. Für jede Benzolrestkonzentration erhielt man entsprechend den drei Reaktionstemperaturen drei verschiedene Geschwindigkeiten, deren dekadischer Logarithmus sodann in Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen wurde. Aus der Steigung der resultierenden Geraden liess sich nach **ARRHENIUS** (Gleichung XXXVIII) die scheinbare Aktivierungsenergie bestimmen. Man hat sich auch gefragt, ob Porendiffusionseinflüsse schon eine gewisse Rolle spielen können, jedoch darf diese Annahme offenbar fallengelassen werden. Nach Ansicht von Prof. Dr. **WICKE** (Vortrag an der ETH Zürich im Frühjahr 1961) werden solche Einflüsse erst bemerk-

bar, wenn die Kontaktkörner einen Durchmesser von 0,5 bis 5 mm aufweisen; die verwendete Kornfraktion besass Korndurchmesser von 0,2 bis 0,39 mm.

Die Arrhenius'sche Beziehung in ihrer einfachen Form (Gleichung IXL) erlaubt es, die Aktivierungsenergie der Reaktion zu bestimmen. In der heterogenen Katalyse wird es aber in den wenigsten Fällen möglich sein, die wahren Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln. Man muss sich mit den scheinbaren Konstanten der Totalreaktion zufrieden geben, da das entsprechende Zeitgesetz im allgemeinen viel zu kompliziert ist, und oft nicht einmal der geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit Sicherheit bekannt ist. Die Arrhenius'sche Gleichung ergibt in diesen Fällen die scheinbare und nicht die effektive Aktivierungsenergie. Jene genügt aber meist, um für eine Reaktion Vergleiche zwischen den einzelnen Katalysatoren zu ziehen.

Im folgenden wurde versucht, die nach der erwähnten Methode ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien in eine Beziehung zu den verschiedenen Strukturdaten der Katalysatoren zu bringen.

Einerseits interessiert der Zusammenhang zwischen scheinbarer Aktivierungsenergie und spezifischer Oberfläche. Es stellt sich die Frage, inwiefern beispielsweise eine Oberflächenvergrößerung die scheinbare Aktivierungsenergie beeinflusst.

Ungeachtet der Messresultate lassen sich diesbezüglich folgende Ueberlegungen anstellen:

Die scheinbare Aktivierungsenergie ist in der Regel eine Funktion der aktiven Komponente. Im vorliegenden Falle ist es z. B. möglich, dass das metallische Nickel mit dem Wasserstoff eine labile Bindung eingeht und diese Bindung erst nach Ueberschreiten eines minimalen Aktivierungspotentials möglich ist.

Die scheinbare Aktivierungsenergie kann sodann auch eine Funktion der Oberfläche des Katalysators sein. Die Absolutgeschwindigkeit wird mit steigender Oberfläche normalerweise grösser. Die Relativgeschwindigkeit bei variabler Temperatur kann aber für verschiedene Oberflächen durchaus konstante Werte annehmen, sofern nicht Diffusionseinflüsse die scheinbare Geschwindigkeitskonstante verfälschen.

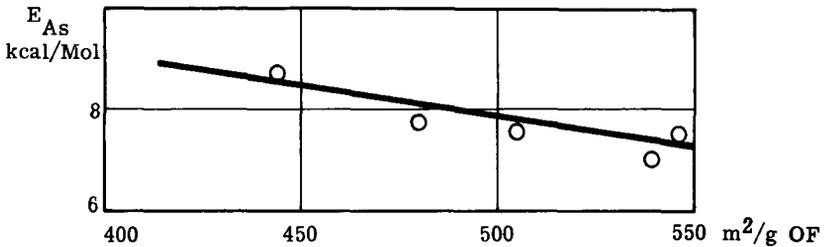
Gemäss Gleichung XL (Seite 39) setzt sich die scheinbare Aktivierungsenergie aus der Adsorptionsenergie und aus der wahren Aktivierungsenergie zusammen. Die Adsorptionsenergie für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan setzt sich aus der Adsorptionsenergie von Benzol vermindert um die Desorptionsenergie von Cyclohexan zusammen. Die Ad-, resp. Desorptionsenergie beträgt ca. den 1 - 1,5-fache Wert der Verdampfungswärme, d. h. für die Totalreaktion überschlagsmässig 300 cal/Mol. Bei variabler Oberfläche kann auch die Kondensationswärme oder Verdampfungswärme auf der Oberfläche variieren und somit auch die scheinbare Aktivierungsenergie.

Zuerst sollen die Katalysatoren der N-Serie, die durch Sättigung von weitporigem Silicagel mit Nickelnitratlösungen erhalten wurden, und die nur einen geringen Nickelgehalt aufweisen, studiert werden.

**Tabelle 22** Scheinbare Aktivierungsenergien und Nickelgehalte sowie spezifische Oberflächen von Katalysatoren der N-Serie

Katalysator	OF BET $m^2/g$	scheinbare Aktivierungsenergie $E_{As}$ kcal/Mol	Nickelgehalt %
N 305	444	8,85	3,2
N 405	480	7,70	2,3
N 520	506	7,56	5,2
N 320	538	7,00	5,8
N 505	545	7,50	2,2

Aus Tabelle 22 und aus der nachfolgenden Figur 24 geht hervor, dass die Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der Oberfläche durch eine Gerade dargestellt werden kann. Diese Regressionsgerade gilt zu 99% gesichert. Andererseits besteht im vorliegenden Fall kein direkter Zusammenhang zwischen Nickelgehalt und spezifischer Oberfläche. Aus diesem Grund wird geschlossen, dass die scheinbare Aktivierungsenergie im wesentlichen durch die Oberflächengröße gegeben ist.



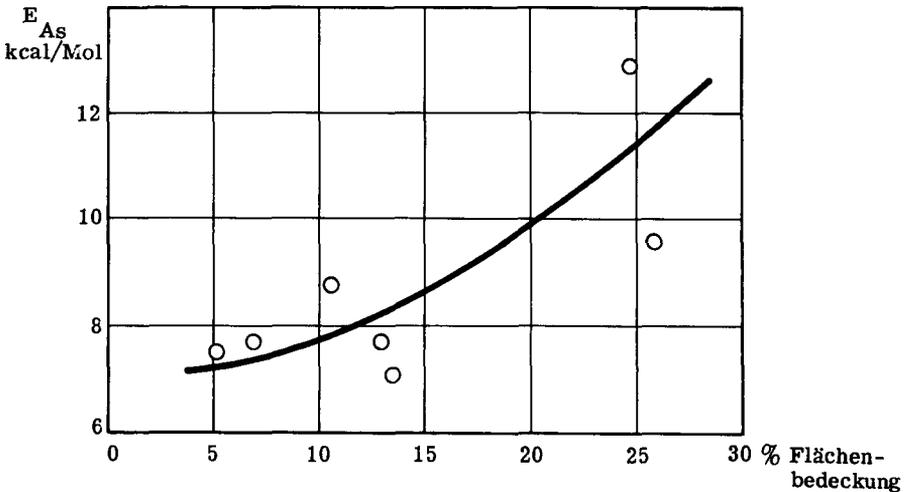
**Fig. 24** Scheinbare Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche für die Katalysatoren der N-Serie

Ein besseres Vergleichsmass als die spezifische Oberfläche oder der Nickelgehalt stellt die Flächenbedeckung dar, da diese Grösse zugleich Oberfläche und Nickelgehalt in sich einschliesst.

Tabelle 23 und Figur 25 zeigen die scheinbare Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Flächenbedeckung.

**Tabelle 23** Aktivierungsenergie bei steigender Flächenbedeckung für die Katalysatoren der N-Serie

Katalysator	Nickelgehalt %	OF BET m <sup>2</sup> /g	Flächen- bedeckung %	E <sub>As</sub> kcal/Mol
N 505	2,2	545	5,2	7,50
N 405	2,3	480	6,5	7,70
N 520	5,2	506	13,2	7,56
N 305	3,4	444	10,4	8,85
N 320	5,8	538	13,6	7,00
N 440	9,7	480	25,9	9,65
N 340	9,1	499	24,1	12,90



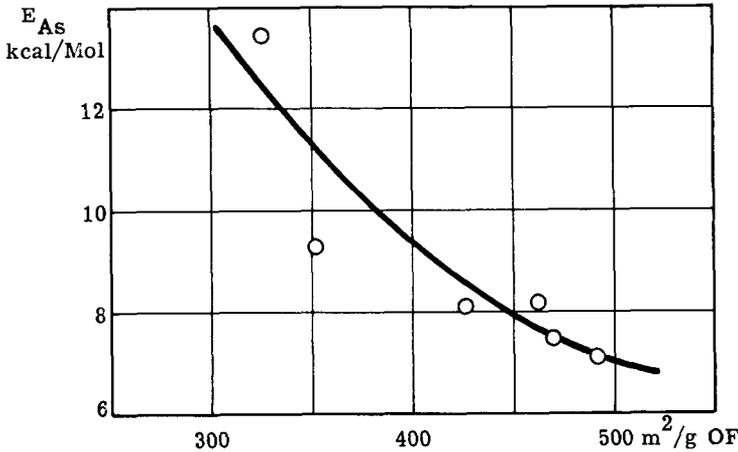
**Fig. 25** Scheinbare Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Flächenbedeckung für die Katalysatoren der N-Serie

Aus den in Tabelle 23 zusammengestellten und in Figur 25 graphisch aufgetragenen Resultaten ergibt sich der Befund, dass die scheinbare Aktivierungsenergie oberhalb einer gewissen Oberflächenbedeckung relativ rasch ansteigt. Bei den Strukturuntersuchungen wurde andererseits festgestellt, dass die spezifische Oberfläche bei einem Nickelgehalt von mehr als 7,5% (vgl. Seite 73) sehr rasch abfällt. Diese Erscheinung wurde mit Verstopfungseffekten erklärt. Derselbe Effekt müsste nun auch für das Verhalten der scheinbaren Aktivierungsenergie gegenüber der Flächenbedeckung verantwortlich sein. Einleitend zu diesem Abschnitt wurde betont, dass die scheinbare Aktivierungsenergie sowohl von der aktiven Komponente als auch von der Adsorptionsenergie, die bei verschiedenen Oberflächen variieren kann, abhängt. Es wird vermutet, dass hauptsächlich die feinere Verteilung der aktiven Komponente auf dem Katalysatorträger bei kleinen Flächenbedeckungen die scheinbare Aktivierungsenergie beeinflusst.

Dieselben Schlüsse, die in Zusammenhang mit den Katalysatoren der N-Serie gezogen wurden, lassen sich auch für die Katalysatoren der C-Serie, die durch Sättigung von weitporigem Silicagel mit Nickelnitratlösung und anschließender Fällung des Nickels mit Sodalösung erhalten wurden, anwenden. Tabelle 24 und Figur 26 sollen dies illustrieren.

**Tabelle 24** Scheinbare Aktivierungsenergien der Katalysatoren der C-Serie

Katalysator	OF BET m <sup>2</sup> /g	scheinbare Aktivierungsenergie kcal/Mol	Nickelgehalt %
C 305	325	13,42	0,646
C 505	424	8,05	0,695
C 420	352	9,25	3,605
C 540	461	8,25	3,230
C 320	469	7,53	2,120
C 340	490	7,13	2,180



**Fig. 26** Scheinbare Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche für die Katalysatoren der C-Serie

Den Versuchsergebnissen, die in den Tabellen 22 und 24 zusammengestellt sind, kann entnommen werden, dass die Aktivierungsenergie stark von der spezifischen Oberfläche der Kontakte abhängt. Ganz besonders bei kleinen Nickelgehalten auf dem Katalysatorträger übt die Oberflächenentwicklung, die durch die Feinporenstruktur gegeben ist, einen grösseren Einfluss auf die Aktivierungsenergie aus als die Nickelkonzentration und die Herstellungsart des Katalysators auf dem Träger.

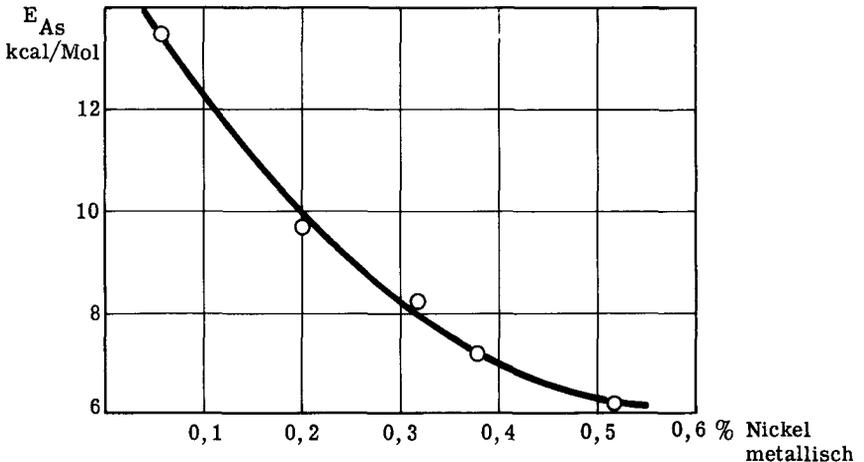
Es lässt sich die Hypothese aufstellen, dass die Aktivierungsenergie für druckabhängige Reaktionen und speziell für kleine Konzentrationen der aktiven Komponente nur von der Oberflächenentwicklung abhängt.

Die Katalysatoren der C-Serie wurden nach der Reduktion durch den Luftsauerstoff jeweils sofort reoxydiert. Das Verhältnis von metallischem Nickel zu Nickeloxyd war etwa 1:9. Diese Luftoxydation ging jedoch auch nach längerer Aufbewahrung der Kontakte nicht mehr weiter. Aus diesem Grund wiesen die Katalysatoren der C-Serie sehr geringe Gehalte an metallischem Nickel auf. Somit war es möglich, auch die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Nickelgehalt für sehr kleine Nickelgehalte zu studieren.

In Tabelle 25 und Figur 27 sind die Messwerte für die scheinbare Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom metallischen Nickelgehalt der Katalysatoren der C-Serie zusammengestellt.

**Tabelle 25** Scheinbare Aktivierungsenergien und Nickelgehalte der Katalysatoren der C-Serie

Katalysator	scheinbare Aktivierungsenergie $E_{As}$ kcal/Mol	metallischer Nickelgehalt %
C 305	13,42	0,060
C 440	9,60	0,198
C 540	8,25	0,319
C 340	7,13	0,379
C 405	6,05	0,430



**Fig. 27** Scheinbare Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom metallischen Nickelgehalt für die Katalysatoren der C-Serie

Aus Fig. 27 geht hervor, dass die scheinbare Aktivierungsenergie zunächst bei steigendem Nickelgehalt abnimmt. Bei einem Gehalt an metallischem Nickel von ca. 0,5% erreicht die scheinbare Aktivierungsenergie einen konstanten Wert von ungefähr 6 kcal/Mol, der nur wenig variiert, bedingt durch die Änderung der Adsorptionsenergie bei verschiedenen Oberflächen. Vergleicht man die vorliegenden Resultate mit Fig. 25 (Seite 100), in welcher die Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der Flächenbedeckung dargestellt ist, so wird ersichtlich, dass

von einer Flächenbedeckung von 15% an die scheinbare Aktivierungsenergie wieder grössere Werte annimmt. Aus diesem Befund kann geschlossen werden, dass die scheinbare Aktivierungsenergie zunächst eine Funktion der aktiven Komponente ist. Befindet sich auf einem Katalysatorträger ein gewisses Minimum an aktiver Komponente, so beginnt auch die Mikrostruktur die scheinbare Aktivierungsenergie zu beeinflussen.

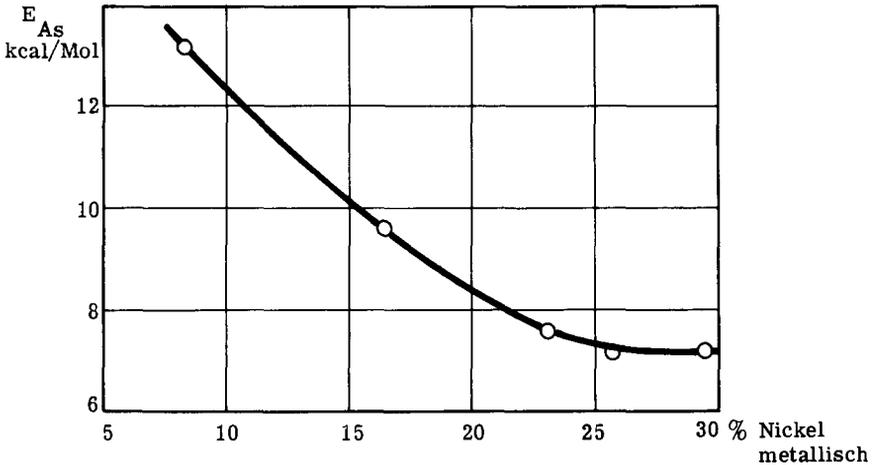
Diese Ueberlegungen wurden schon zu Beginn des Abschnittes über die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie gemacht (Seite 98) und haben sich durch die vorliegenden Resultate bestätigt.

Die Katalysatoren der K-Serie mit Kieselgur als Träger zeigen eine niedrige spezifische Oberfläche, jedoch einen relativ hohen Gehalt an Nickel. Es ist nun interessant, bei Kontakten, die eine sehr kleine spezifische Oberfläche aufweisen, die Beziehung zwischen scheinbarer Aktivierungsenergie und metallischem Nickelgehalt zu untersuchen.

In Tabelle 26 und Figur 28 sind die Messwerte für die Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie vom metallischen Nickelgehalt für die Katalysatoren der K-Serie zusammengestellt.

Tabelle 26 Scheinbare Aktivierungsenergien und Nickelgehalte der Katalysatoren der K-Serie

Katalysator	scheinbare Aktivierungsenergie $E_{As}$ kcal/Mol	metallischer Nickelgehalt %
K 520	13,20	8,2
K 420	9,87	16,2
K 320	7,54	23,0
K 440	7,11	25,4
K 340	5,58	31,5



**Fig. 28** Scheinbare Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom metallischen Nickelgehalt für die Katalysatoren der K-Serie

Aus Tabelle 26 und Figur 28 geht hervor, dass nur noch das metallische Nickel einen Einfluss auf die scheinbare Aktivierungsenergie ausübt. Die Oberfläche dieser Katalysatoren dient mit ihren durchschnittlich  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  hauptsächlich zur besseren Verteilung der aktiven Komponente und zur Auflockerung, wird aber die scheinbare Aktivierungsenergie nicht spürbar beeinflussen. Es kann somit angenommen werden, dass bei dieser Katalysatorserie, bei der die Oberfläche keine grosse Rolle spielt, durch Anhäufung von Nickel eine grössere Anzahl aktiver Zentren entsteht, welche die scheinbare Aktivierungsenergie herabsetzt. Die Aktivierungsenergie ist also nur noch von der Nickelkonzentration des Katalysators abhängig.

## 7. Diskussion der katalytischen Untersuchungen

Ziel und Zweck der vorangehend beschriebenen Untersuchungen bestanden vorerst in einer Vereinfachung der Messmethodik zur Aktivitätsuntersuchung von Katalysatoren. Es wurde ein Mikroreaktor gebaut, der es erlaubte, mit einer grossen Ersparnis an Zeit- und Arbeitsaufwand katalytische Untersuchungen an Katalysatoren durchzuführen. Mit der beschriebenen vereinfachten Versuchsanordnung gelang es in der Folge, als katalytische Kenngrösse die scheinbare Aktivierungsenergie zu berechnen. Ausserdem liessen sich für alle Katalysatoren Umsatz-Verweilzeit-Kurven bei verschiedenen Temperaturen aufstellen, sodass der Einfluss der Kontaktzeit und der Temperatur auf die Ausbeute bestimmt werden konnte. Verschiedene Resultate, die mit Hilfe des Mikroreaktors erhalten wurden, verwendete man zum Vergleich von analogen Hydrierversuchen auf einer herkömmlichen Laboratoriumsapparatur.

Zuerst wurde die vereinfachte Versuchsanordnung auf ihr isothermes Arbeiten geprüft. Die Versuche zeigten, dass trotz der stark exothermen Hydrierungsreaktion die Temperatur im Katalysatorbett nur während äusserst kurzer Zeit um maximal  $4^{\circ}\text{C}$  stieg. Bei der Berechnung der Katalysatorbettemwärmung für adiabatische Verhältnisse erhielt man aber unter sonst gleichen Bedingungen Temperaturschwankungen bis zu  $30^{\circ}\text{C}$ . Somit konnte gezeigt werden, dass der Mikroreaktor einigermaßen isotherm arbeitet, was besonders die thermodynamische und katalytische Auswertung der Resultate vereinfacht.

Nachdem es sich gezeigt hat, dass der Mikroreaktor annähernd isotherm arbeitet, wurde versucht, dies mit thermodynamischen Versuchen noch zu bestätigen. Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei welcher unter Konstanzhaltung der Kontaktzeit und des Wasserstoffüberschusses die Reaktionstemperatur von Versuch zu Versuch bis in ein Temperaturgebiet gesteigert wurde, bei welchem Cyclohexan über dem gleichen Katalysator wieder dehydriert wird. Die erhaltenen Versuchsergebnisse verglich man in der Folge mit den theoretisch berechneten Gleichgewichtsausbeuten. Die Feststellung, dass die experimentell bestimmten Werte nur wenig um die theoretische Ausbeutekurve streuen, führte dazu, die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten zu ermitteln. Die auf Grund experimenteller Messwerte berechnete Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ergab eine hervorragende Übereinstimmung mit derjenigen, die sich aus den thermodynamischen Daten berechnen liess.

Die nachfolgende Untersuchung der Druckabhängigkeit der Ausbeute ermöglichte es in der Folge, alle Versuchsergebnisse auf einen einheitlichen Druck von 1 ata zu extrapolieren, um die experimentell bestimmten Werte in kinetischer Hinsicht auszuwerten. Aus den Messwerten resultierte eine lineare Ausbeutesteigerung bei zunehmendem Druck im Druckintervall, das durch die Drucksteigerung infolge des Druckabfalls in der Trennsäule des Gaschromatographen bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten apparativ bedingt war.

Mit Hilfe der Ausbeute-Kontaktzeit-Kurven bei verschiedenen Temperaturen, die nun für alle Katalysatoren aufgestellt werden konnten, berechnete man die scheinbaren Aktivierungsenergien und verglich sie mit den Strukturdaten der einzelnen Katalysatoren. Den vorliegenden Resultaten konnte entnommen werden, dass die scheinbare Aktivierungsenergie sowohl durch die Konzentration der aktiven Komponenten auf dem Katalysator als auch durch die Mikrostruktur beeinflusst wird. Interessant erscheint die Tatsache, dass die scheinbare Aktivierungsenergie mit zunehmender Flächenbedeckung, einer Grösse, die sowohl den Nickelgehalt als auch die spezifische Oberfläche eines Katalysators beinhaltet, zunimmt. Insbesondere von einem Flächenbedeckungsgrad von 15% an beobachtet man eine deutliche Erhöhung der Aktivierungsenergie. Vergleicht man diesen Befund mit den Strukturuntersuchungen, so findet man folgende Analogie: Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren nimmt bei zunehmendem Nickelgehalt ebenfalls von einem Flächenbedeckungsgrad von 15% an stark ab. Es lässt sich daraus folgern, dass auch die Oberfläche oder die Mikrostruktur der Katalysatoren bei kleinen Nickelgehalten einen Einfluss auf die Aktivierungsenergie ausüben.

Für alle Katalysatoren bewegen sich die scheinbaren Aktivierungsenergien zwischen den in der Literatur angegebenen Werten von 6 - 12 kcal/Mol. Dies bestätigt wiederum, dass der Mikroreaktor vernünftige Werte liefert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die neue vereinfachte Versuchsanordnung brauchbare Messwerte liefert. Es ist mit ihr möglich, die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Der Mikroreaktor erlaubt es, mit einer erheblichen Zeit- und Arbeitersparnis Ausbeute-Kontaktzeitkurven für Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen aufzustellen, mit deren Hilfe die scheinbare Aktivierungsenergie berechnet werden kann. Schliesslich konnte gezeigt werden, dass die scheinbare Aktivierungsenergie nicht nur eine Funktion der katalytisch aktiven Komponente, sondern auch der Oberfläche ist.

## 8. Vergleichende katalytische Versuche auf einer herkömmlichen Hydrierungsapparatur

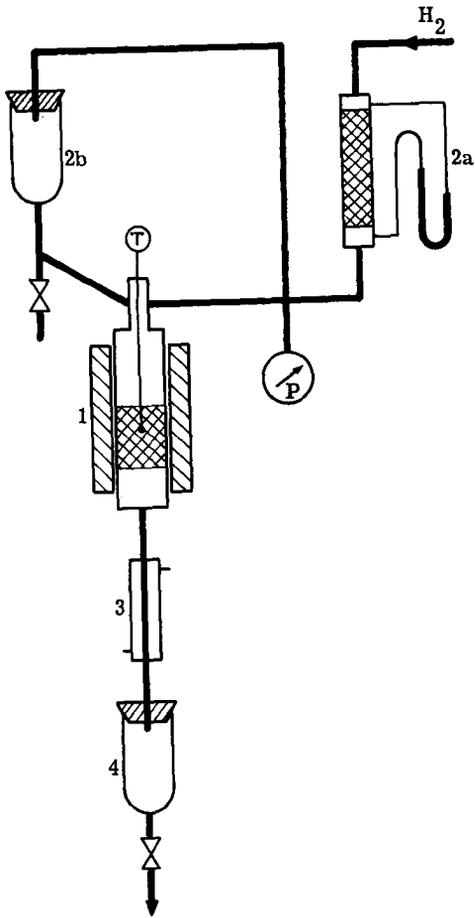
Nachdem katalytische Untersuchungen mit Hilfe der vereinfachten Versuchsanordnung durchgeführt worden sind, wurden mit denselben Katalysatoren analoge Hydrierversuche in einer Laboratoriumsapparatur ausgeführt. Ziel und Zweck dieser Untersuchungen war, durch Vergleich der beiden Methoden gewisse Aehnlichkeiten der Messresultate festzustellen.

Die für diese Versuche verwendete Hydrierapparatur war in der herkömmlichen Art aufgebaut. Figur 29 (Seite 109) zeigt das Fliessbild der Apparatur.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus den Dosiervorrichtungen für Wasserstoff und Benzol, dem Reaktor und einer Vorrichtung zur Kondensation und Entnahme der Reaktionsprodukte.

Die Dosierung des Wasserstoffs erfolgt mit Hilfe eines Kugelbettströmungsmessers (2a), diejenige des Benzols mit einer Zutropfvorrichtung (2b), in welcher die Zuflussgeschwindigkeit des thiophenfreien Benzols mit einem geeichten Tropfenzähler gemessen und mit einem Quetschhahn eingestellt wird. Die Wasserstoffgeschwindigkeiten variierten zwischen 50 und 200 l/h; um ein Verhältnis von Wasserstoff zu Benzol von 4:1 zu erhalten, liess man diesem Wert entsprechend 30 bis 160 ml/h thiophenfreies Benzol zutropfen.

Das Benzol-Wasserstoff-Gemisch gelangte nun in das Katalyserohr (1) von einem Durchmesser von 21 mm. Dieses Katalyserohr wurde jeweils mit 10 bis 20 g Katalysator versehen. Die Reaktionstemperatur wurde direkt im Katalysatorbett mit einem Thermoelement gemessen, das über ein Kontaktmillivolt-Regler die Temperatur im Katalyseofen (1) konstant hielt. An einem Feinmessmanometer konnte während den Versuchen jeweils der Druck abgelesen werden.



**Fig. 29** Fließbild der Laboratoriumsapparatur

- 1 Katalyserohr mit Katalyseofen
- 2 Gas- und Benzoldosierung
- 3 Kühler
- 4 Auffanggefäß

Aus dem Katalyserohr (1) gelangt das Reaktionsgemisch in einen Kühler (3), in welchem die Produkte kondensiert werden, und dann in das gekühlte Auffanggefäß (4). Von dort erfolgte dann die Probeentnahme zur Analyse. Aus Vorversuchen zeigte es sich, dass das Reaktionsgleichgewicht nach zwei Stunden eingestellt war. Somit konnte jeweils erstmals nach 150 Minuten eine Probe des Reaktionsgemisches analysiert werden. Die Analysen führte man mit Hilfe der Brechungsindizes durch. Diese Art der Analyse erwies sich als praktisch und auch genau, da die Brechungsindizes der beiden auftretenden Komponenten Benzol und Cyclohexan relativ weit, nämlich um 0,075 auseinander liegen. Somit konnten die Analysen mit einer Genauigkeit von 0,5% durchgeführt werden.

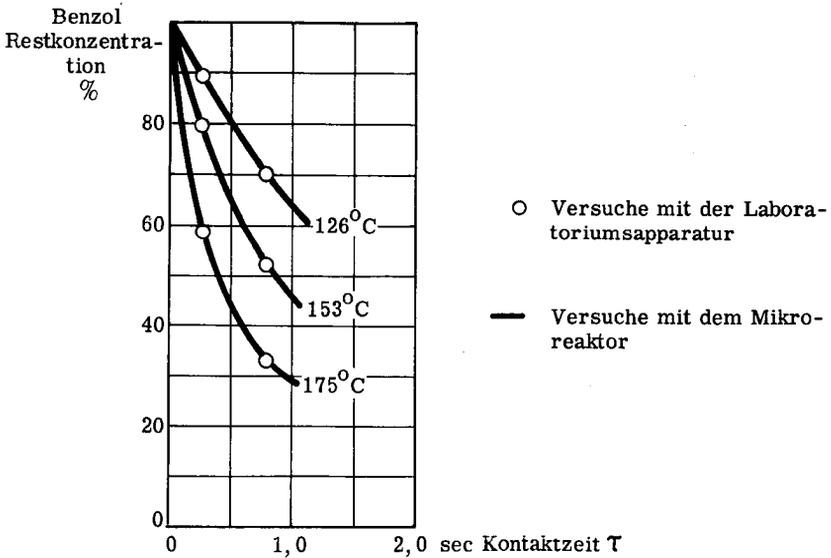
Auf der beschriebenen Laboratoriumsapparatur führte man Hydrierversuche mit den Katalysatoren K 440, N 420 und C 505 durch. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Benzol wählte man gleich wie bei den Versuchen mit dem Mikroreaktor, nämlich 4:1. Auch die Reaktionstemperaturen von 126°C, 153°C und 175°C wurden beibehalten.

Die vorliegenden Untersuchungen unterscheiden sich von denjenigen im Mikroreaktor insofern, dass in der Laboratoriumsapparatur die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan kontinuierlich durchgeführt wird, während dieselbe Hydrierung im Mikroreaktor chargenweise erfolgt.

Die Messwerte der vergleichenden katalytischen Untersuchungen mit Hilfe der Laboratoriumsapparatur sind in den folgenden Tabellen 28, 29 und 30 zusammengestellt. Die Figuren 30, 31 und 32, die diesen Tabellen entsprechen, zeigen die Benzolrestkonzentration in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei variabler Temperatur sowohl für die Messwerte der Laboratoriumsapparatur als auch für diejenigen des Mikroreaktors. Den vorliegenden Resultaten kann entnommen werden, dass beide Apparaturen, d.h. die Laboratoriumsapparatur und der Mikroreaktor innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Abhängigkeit der Ausbeute von der Kontaktzeit bei variabler Temperatur ergeben. Die scheinbaren Aktivierungsenergien, welche aus diesen Ausbeute-Kontaktzeit-Kurven berechnet werden, ergeben für beide Apparaturen ebenfalls die gleichen Werte, wie dies in den nachfolgenden Figuren 30, 31 und 32 dargestellt ist.

**Tabelle 28** Benzolrestkonzentration und Cyclohexanausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Kontaktzeit (Katalysator K 440)

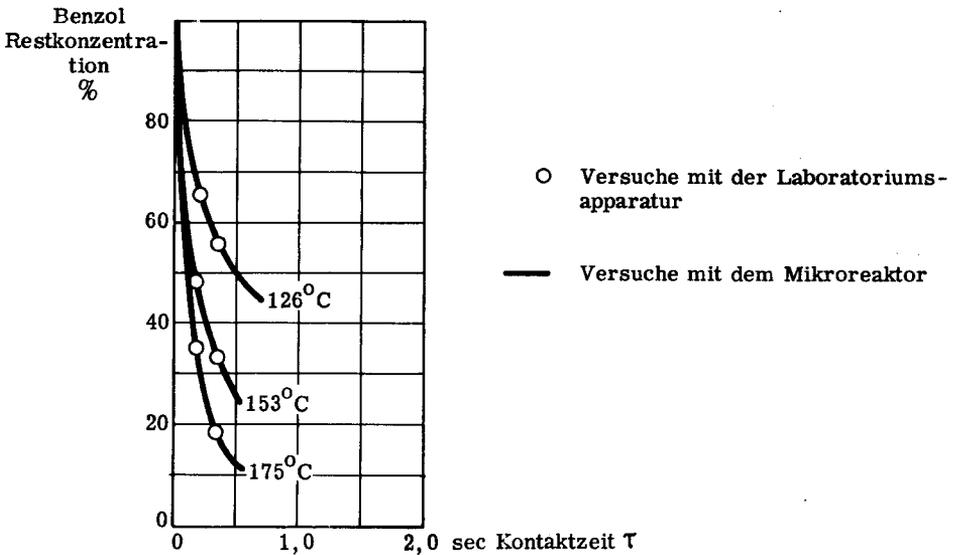
Versuch	Temperatur °C	$V_{\text{Gas}}$ cm <sup>3</sup> /sec	$\tau$ sec	$n_{\text{D 21}}$	Benzol- Restkonzentration %	Cyclo- hexan %
L 44101	126	53,0	0,3	1,4925	89,0	11,0
L 44121	153	53,0	0,3	1,4850	79,0	21,0
L 44141	175	53,0	0,3	1,4705	59,0	41,0
L 44102	126	19,9	0,8	1,4785	70,0	30,0
L 44122	153	19,9	0,8	1,4650	52,0	48,0
L 44142	175	19,9	0,8	1,4505	32,5	67,5



**Fig. 30** Abhängigkeit der Benzol-Restkonzentration von der Kontaktzeit bei variabler Temperatur für Katalysator K 440

**Tabelle 29** Benzolrestkonzentration und Cyclohexanausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Kontaktzeit (Katalysator N 420)

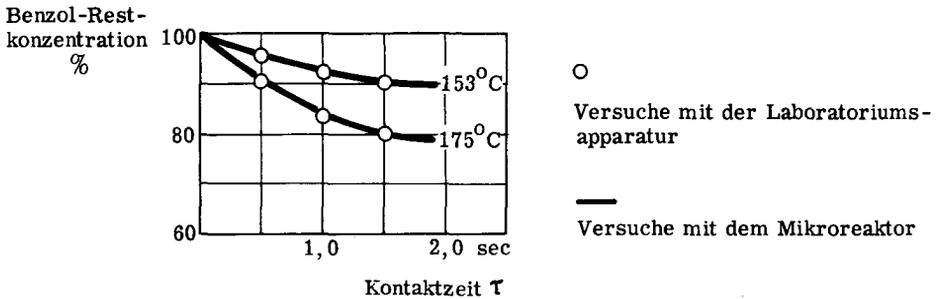
Versuch	Temperatur °C	$V_{\text{Gas}}$ cm <sup>3</sup> /sec	$\tau$ sec	$n_{\text{D 21}}$	Benzol - Restkonzentration %	Cyclohexan %
L 20101	126	23,6	0,7	1,4680	56,0	44,0
L 20121	153	23,6	0,7	1,4510	34,0	66,0
L 20141	175	23,6	0,7	1,4385	17,0	83,0
L 20102	126	41,2	0,4	1,4745	65,0	35,0
L 20122	153	41,2	0,4	1,4620	48,0	52,0
L 20142	175	41,2	0,4	1,4525	35,0	65,0
L 20141 R	175	23,6	0,7	1,4400	19,0	81,0



**Fig. 31** Abhängigkeit der Benzol-Restkonzentration von der Kontaktzeit bei variabler Temperatur für Katalysator N 420

**Tabelle 30** Benzolrestkonzentration und Cyclohexan ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Kontaktzeit (Katalysator C 505)

Versuch	Temperatur °C	$V_{\text{Gas}}$ cm <sup>3</sup> /sec	$\tau$ sec	$n_D$ 21	Benzol - Restkonzentration %	Cyclo- hexan %
L 25101	126	42,7	0,5	1,5010	100	0
L 25121	153	42,7	0,5	1,4975	95	5
L 25141	175	42,7	0,5	1,4935	90	10
L 25122	153	21,4	1,0	1,4950	92	8
L 25142	175	21,4	1,0	1,4880	83	17
L 25123	153	14,2	1,5	1,4935	90	10
L 25143	175	14,2	1,5	1,4860	80	20
L 25122R	153	21,4	1,0	1,4955	93	7



**Fig. 32** Abhängigkeit der Benzol-Restkonzentration von der Kontaktzeit bei variabler Temperatur für Katalysator C 505

## 9. Diskussion der katalytischen Untersuchungen mit Hilfe der Laboratoriumsapparatur

Ziel und Zweck der katalytischen Untersuchungen unter Verwendung einer Laboratoriumsapparatur bestanden vorerst darin, bei der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan die Ausbeute in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und von der Temperatur zu bestimmen. Auf Grund dieser Messresultate war es in der Folge möglich, die scheinbare Aktivierungsenergie zu berechnen.

Die Versuche wurden so angeordnet, dass die Reaktionsbedingungen im Mikroreaktor wie in der Laboratoriumsapparatur ein und dieselben waren, ausgenommen natürlich die Art der Benzoldosierung.

Es stellte sich nun grundsätzlich die Frage in welcher Beziehung bei derartigen Vergleichsmessungen Unterschiede zu erwarten sind.

Bei der kontinuierlichen Hydrierung wird sich zweifellos vorerst eine zeitliche Veränderung der Katalysatoraktivität ergeben, bis der Katalysator eingefahren ist, bzw. sich stabilisiert hat. Diese Einfahrperiode wird in den meisten Fällen eine Aktivitätsabnahme zur Folge haben.

Demgegenüber sind derartige Effekte bei der chargenweisen Beschickung, wie dies für den Mikroreaktor der Fall war, nicht zu erwarten. Aus dieser Sicht müssten sich folgerichtig unter sonst gleichen Bedingungen in der Laboratoriumsapparatur niedrigere Werte für die Cyclohexanausbeuten ergeben. Die experimentellen Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass in beiden Versuchsanordnungen gleichwertige Ausbeuten resultierten. Diese Tatsache kann sich unter Umständen durch Temperatureffekte erklären. Es ist zu erwarten, dass eine vorgegebene Temperatur im Mikroreaktor besser eingehalten werden kann als in der Laboratoriumsapparatur zufolge des geringeren Benzolumsatzes. Dadurch ist es denkbar, dass in der Laboratoriumsapparatur die effektive Reaktionstemperatur als Folge der kontinuierlichen Beschickung um einige °C höher liegt und damit die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Ausbeuten an Cyclohexan erhöht werden. Dieser Effekt würde somit der Aktivitätsabnahme des Katalysators entgegenwirken.

Zudem hat es sich auch gezeigt, dass die anfängliche Ausbeute bis zur Stabilisierung der Reaktion um höchstens 10% abnahm. Dadurch erscheint eine Kompensation durch eine Temperaturerhöhung durchaus im Bereich der Möglichkeit zu liegen.

Auf Grund der vorliegenden Messungen kann diesbezüglich nicht eine einwandfreie Beurteilung der Vergleichbarkeit gegeben werden. Hierzu wäre es nötig, analoge Versuche an einer Vielzahl von Katalysatoren vorzunehmen. Trotzdem darf aus den vorliegenden Untersuchungen geschlossen werden, dass bei der Charakterisierung der Katalysatoraktivität die neue Methode Anwendung finden kann, indem eine Vorselektion jedenfalls gewährleistet werden kann und damit bereits eine erhebliche Einsparung an Zeit- und Arbeitsaufwand resultiert.

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden an verschiedenen Nickel-Katalysatoren systematische Strukturuntersuchungen durchgeführt, mit dem Ziel, Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur, Herstellungsart und katalytischer Aktivität von Katalysatoren zu studieren.
2. Zur Bestimmung der Mikrostruktur von Katalysatoren und porösen Stoffen im allgemeinen mit Hilfe der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption wurde eine automatische Sorptionsapparatur entwickelt und gebaut.
3. Mit dieser Apparatur wurde bezweckt, eine objektive Messtechnik zu ermöglichen sowie die Auswertung nach den üblichen Methoden zu vereinfachen um den Arbeitsaufwand zur Strukturbestimmung auf ein Minimum zu reduzieren.
4. Die automatische Sorptionsapparatur wurde in der Folge auf Empfindlichkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit geprüft, und die resultierenden Messwerte wurden sodann mit denjenigen der üblichen handbetriebenen Apparaturen verglichen.
5. Im weiteren wurden Nickel-Katalysatoren hergestellt, wobei diesen weitporiges Silicagel und Kieselgur als Trägermaterialien zugrunde gelegt wurden. Die Katalysatoren unterschieden sich hinsichtlich ihrer Herstellungsart und der Herstellungsbedingungen.
6. Die Katalysatoren wurden mit Hilfe der automatischen Sorptionsapparatur und der Quecksilber-Druckpenetrationsmethode hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung charakterisiert.
7. Es wurden sodann die resultierenden Strukturdaten in Beziehung zur Herstellungsart und zu den Herstellungsbedingungen gebracht, wobei verschiedene Zusammenhänge zwischen Nickelgehalt und Mikrostruktur gefunden wurden.
8. Die verschiedenen Katalysatoren wurden in der Folge am Beispiel der katalytischen Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan experimentell auf ihre katalytische Aktivität geprüft.

9. Zu diesem Zweck wurde eine vereinfachte gaschromatographische Versuchsanordnung gebaut, die es erlaubte, die Testreaktionen rasch und methodisch einfach durchzuführen. Mit dieser Anordnung war es möglich, die Benzolhydrierung in Abhängigkeit von der Kontaktzeit, der Temperatur und dem Druck zu studieren.
10. Die resultierenden Messwerte ermöglichten die Charakterisierung der Katalysatoren in Bezug auf die scheinbare Aktivierungsenergie sowie eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan.
11. Zu Vergleichszwecken wurden analoge Hydrierversuche mit Hilfe einer üblichen Laboratoriumsapparatur durchgeführt und dabei eine weitgehende Uebereinstimmung der Messergebnisse mit denjenigen der vereinfachten Versuchsanordnung festgestellt.
12. Die katalytischen Untersuchungen wurden in Beziehung zu den Strukturdaten und der Herstellungsart der Katalysatoren gesetzt und dabei gewisse Zusammenhänge zwischen scheinbarer Aktivierungsenergie und Oberfläche gefunden.

LITERATURVERZEICHNIS

(1) Th. de Saussure,	Gilberts Ann.	<u>47</u> , 113	(1814)
(2) J. Hunter,	J. chem. Soc.	<u>6</u> , 186	(1868)
	J. chem. Soc.	<u>8</u> , 73	(1870)
	Chem. News	<u>23</u> , 93	(1871)
	Chem. News	<u>25</u> , 284	(1872)
(3) P. Chappuis	Ann. Physik.	<u>8</u> , 1	(1879)
	Ann. Physik.	<u>12</u> , 161	(1881)
	Ann. Physik.	<u>19</u> , 21	(1883)
(4) B. Boedecker,	J. Landwirtsch.	<u>7</u> , 48	(1859)
(5) G. C. Schmidt,	Z. phys. Ch.	<u>15</u> , 56	(1894)
(6) W. Ostwald,	Grundriss der allg. Chemie	552	(1909)
(7) H. Freundlich,	Z. phys. Ch.	<u>57</u> , 385	(1907)
(8) S. Arrhenius,	Med. Nobelinst.	<u>2</u> , Nr. 7	(1911)
(9) D. Reichinstein,	Z. Elektrochem.	<u>21</u> , 371	(1915)
(10) M. Polanyi,	Z. Elektrochem.	<u>26</u> , 370	(1920)
(11) J. Langmuir,	J. Amer. chem. Soc.	<u>46</u> , 136	(1918)
(12) M. Volmer,	Z. phys. Ch.	<u>115</u> , 253	(1925)
(13) S. Brunauer, P. H. Emmett,	E. Teller,		
	J. Amer. chem. Soc.	<u>60</u> , 309	(1938)
(14) G. F. Hüttig,	Mh. Chem.	<u>78</u> , 177	(1948)
(15) W. D. Harkins, G. Jura,	J. Amer. chem. Soc.	<u>66</u> , 919, 1366	(1944)
(16) B. List,	Diss. ETH, Zürich		(1953)
(17) A. Ross,	J. Phys. and Colloid Chem.	<u>53</u> , 383	(1949)
(18) R. Zsigmondy,	Z. anorg. allg. Chem.	<u>71</u> , 356	(1911)
(19) J. S. Anderson,	Z. phys. Ch.	<u>88</u> , 191	(1914)
(20) A. G. Foster,	Trans. Farad. Soc.	<u>28</u> , 645	(1932)
(21) W. Thomson,	Phil. Mag. (4)	<u>42</u> , 448	(1871)
(22) A. Wheeler,	Presentation at Catalysis Symposia, Gibson Island, AAAS Conferences (June 1945, June 1946)		
(23) A. G. Foster,	Trans. Farad. Soc. Discussions	<u>3</u>	(1948)
(24) C. G. Shull,	J. Amer. chem. Soc.	<u>70</u> , 1405	(1948)
(25) P. H. Emmett, T. W. De Witt,	J. Amer. chem. Soc.	<u>65</u> , 1253	(1943)
(26) A. Guyer, B. Böhlen, A. Guyer,	Helv.	<u>42</u> , 2103	(1959)
(27) P. H. Emmett,	Catalysis	<u>3</u> , 56	(1955)

- (28) A. B. Lamb, A. S. Coolidge, J. Amer. chem. Soc. 42, 1146 (1920)
- (29) N. Agliardi, atti acad. sci. fis. nat. Torino 77, 82 (1941)
- (30) O. Beeck, A. W. Ritchie, Discussions Faraday Soc. 8, 159 (1950)
- (31) C. Herbo, J. chim. Phys. 47, 454 (1950)
- (32) I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. 17, 607 (1921)
- (33) A. Pullmani, R. Daudel, Compt. rend. 221, 298 (1945)
- (34) E. K. Rideal, Proc. Camb. Soc. 35, 130 (1938)
- (35) E. K. Rideal, Chem. and Ind. 62, 735 (1943)
- (36) G. F. Schoorel, A. J. Tulleners, H. I. Waterman, J. Inst. Petrol. Technol. 18, 179 (1932)
- (37) O. M. Poltorak, Zhur. Fiz. Khim. 29, 1650 (1955)
- (38) R. K. Greenhalgh, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 35, 520 (1939)
- (39) J. Nicolay, R. Martin, J. C. Jungers, Bull. soc. chim. Belg. 57, 555 (1948)
- (40) O. Beeck Discussions Faraday Soc. 8, 118 (1950)
- (41) A. A. Balandin, Z. physik. Chem. B2, 289 (1929)
- (42) D. D. Eley, M. Polanyi, Trans. Faraday. Soc. 35, 906 (1939)
- (43) R. Truffault, Bull. Soc. Chim. (5) 2, 244 (1935)
- (44) O. Hougen, K. Watson, Chem. Process Principles 759 (1950)
- (45) J. H. Perry, Chem. Engineers' Handbook 237 (1950)
- (46) S. Glasstone, Textbook of Physical Chemistry 591 (1954)
- (47) National Bureau of Standards, Selected Values of Hydrocarbons (1947)
- (48) H. Ulich, W. Jost, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie 10./11. Auflage (1957)
- (49) D. Stull, F. D. Mayfield, Ind. Eng. Chem. 35, 642 (1943)
- (50) H. Ulich, W. Jost, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie 10./11. Auflage 111 (1957)
- (51) A. A. Alchudshan, A. A. Vvendenskii, J. Gen. Chem. USSR 18, 261 (1948)
- (52) A. Baladin, A. V. Erofeev, J. Gen. Chem. USSR 12, 168 (1942)
- (53) M. K. Dyakova, A. V. Lozovoi, I. G. Stepantseva, J. Inst. Petrol. Tech. 23, 459 (1937)
- (54) C. Herbo, Bull. Soc. chim. Belg. 50, 257 (1941)  
Bull. Soc. chim. Belg. 51, 44 (1942)  
Bull. Soc. chim. Belg. 52, 135 (1943)  
Bull. Soc. chim. Belg. 54, 203 (1945)
- (55) Lohse, Catalytic Chemistry (Chemical Publishing Co. Brooklyn) (1945)

- (56) J. A. Ridgeway, Ind. Eng. Chem. 41, 1082 (1948)
- (57) C. Herbo, I. Prirogrina, P. Outer, J. phys. Chem. 52, 321 (1948)
- (58) A. Baladin, Acta physiochim USSR 22, 81, 101, 338 (1947)
- (59) J. Nicolay, R. Martin, J. C. Jungers, Bull. soc. chim. Belg. 57, 555 (1948)
- (60) H. Ulich, W. Jost, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie 10./11. Auflage 226 (1957)
- (61) E. M. Fredericks, F. R. Brooks, Analitic Chem. 28, 297 (1956)
- (62) G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration 75 (1956)
- (63) Landolt, Börnstein, Roth, Tabellen (5. Auflage) Eg IIa 69 (1930)
- (64) G. Guinier, G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-Rays" John Wiley & Sons Inc., New York, (1955)
- (65) P. Debye, Z. Physik 156, (1959)
- (66) S. Durif, J. Chim. Phys. 54, 633 (1957)
- (67) F. M. Lea, R. W. Nurse J. Soc. chem. Ind. (London) 58, 277 (1939)
- (68) P. C. Carman, P. Malherbe, J. Soc. chem. Ind. (London) 69, 137 (1950)  
J. Appl. Chem. 1, 105 (1951)
- (69) W. D. Harkins, G. Jura, J. Chem. Phys. 11, 431 (1943)
- (70) D. P. Riley, Konferenz über die Feinstruktur von Kohle und Koks (British Coal Utilisation Research Association, London) (1944)
- (71) G. Schay, Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie, Berlin, 113 (1960)
- (72) A. Guyer jr., B. Böhlen, P. Hoch, A. Guyer, Helv. 42, 2672 (1959)
- (73) C. Orr jr., J. M. Dallavalle, Fine Particle Measurements (New York) 164 (1959)
- (74) D. Patterson, R. C. Seymour, J. Sci. Instrum. 32, 50 (1955)
- (75) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie 5, 50, 57, 109 (1909)
- (76) W. Hausmann, Diss. ETH, Zürich (1962)

## LEBENS LAUF

Ich wurde am 20. Dezember 1933 in Zürich geboren. Nach dem Besuch der Primarschule trat ich im Frühjahr 1946 in das Realgymnasium der Kantonsschule Zürich ein, wo ich im Herbst 1952 die Maturitätsprüfung Typus B bestand. Ein Jahr später immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und erwarb im Frühjahr 1957 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seit dem Winter des selben Jahres widmete ich mich im Technisch-Chemischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer der vorliegenden Promotionsarbeit. Während einem Jahr war ich am selben Institut gleichzeitig als Vorlesungsassistent tätig.

Zürich, im Februar 1962