

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN XLV

UNTERSUCHUNGEN MIT RANEY-NICKEL-KATALYSATOREN XVII

Untersuchung von mit Bor promovierten Raney-Nickel-Katalysatoren

Von

Z. CSÚRÖS, J. PETRÓ und J. HEISZMAN

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 2. August, 1966)

Einleitung

Die Anwendung von Bor und Borverbindungen als Katalysatoren oder Komponenten von Katalysatoren ist schon seit längerer Zeit bekannt. So wurden beispielsweise zur Hydrierung von Fetten auch Borverbindungen enthaltende Ni-Katalysatoren verwendet [1]. In neuerer Zeit sind einige Mitteilungen über die Herstellung und die katalytischen Eigenheiten von Nickelborid-Katalysatoren erschienen [2, 3, 4]. Gießt man nach diesen Mitteilungen in die wäßrige Lösung eines Nickelsalzes tropfenweise eine Kalium-Bor-Hydrid-Lösung, dann scheidet sich ein amorpher schwarzer Niederschlag von Ni_2B Zusammensetzung aus, der sich als Katalysator sowohl in flüssigen als auch in Dampfphasen eignet. Seine Aktivität erreicht, ja übersteigt in einzelnen Fällen sogar die des Raney-Nickels (im weiteren einfach Ni_r). Indes stehen heute noch viel zu wenige Angaben zur Verfügung, als daß man sich über den Anwendungsbereich sowie über die Vor- und Nachteile dieser Katalysatoren ein fundiertes Urteil bilden könnte. Die Katalysatoren dieser Art sind nicht pyrophor, sie haben also eine besonders für die industrielle Anwendung äußerst vorteilhafte Eigenschaft, ein Umstand, der für sich allein ein in Einzelheiten gehendes Studium begründet erscheinen läßt.

Es sollte hierbei die Frage geklärt werden, ob Skelett-Nickel-Borid-Katalysatoren aluminothermisch hergestellt werden können. Aus diesem Grunde prüften wir die Voraussetzungen der Herstellung und die katalytischen Eigenschaften jener Katalysatoren, die sich durch die alkalische Auslaugung der erhaltenen Legierungen gewinnen lassen.

Literatur

MOISSAN [5] und GIEBELHAUSEN [6] haben Ni-Verbindungen mit einem Bor Gehalt zwischen 0–23 Gew. % untersucht und die Existenz folgender vier stöchiometrischer Verbindungen nachgewiesen:

Ni_2B	(8,56 Gew.% Bor)
Ni_3B_2	(12,5 Gew.% Bor)
NiB	(15,8 Gew.% Bor)
Ni_2B_3	(21,8 Gew.% Bor)

Im untersuchten Konzentrationsbereich existieren außerdem mehrere Eutektika.

Im weiteren haben ANDERSEN und KIESSLING [7] das obige Bild weiter ergänzt. Auf röntgenographischem Wege haben sie auch die Existenz von Ni_3B mit 5,8 Gew. % Borgehalt nachgewiesen. KOLOMIZEW [8] entdeckte das 26,9 Gew. % Bor enthaltende Borid (NiB_2 -Zusammensetzung), das härteste unter allen Boriden.

Die erwähnten Forscher haben die einzelnen Boride im elektrischen Ofen durch Verschmelzung der Komponenten hergestellt. KIEFFER und SCHWARZKOPF [9] geben in ihrer zusammenfassenden Arbeit über Hartmetalle folgende Verfahren zur Herstellung von Boriden (für nichtkatalytische Zwecke) an:

1. Verschmelzung von Metallen mit Bor
 $\text{Me} + \text{B} \rightarrow \text{MeB}$
2. Reduktion von Metalloxyden mit Kohle
 $\text{MeO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow \text{MeB} + \text{CO}$
3. Elektrolyse des Schmelzproduktes
 $\text{MeO} + \text{alkalisches Borat} + \text{Alkali Fluorid} \rightarrow$
 $\text{MeB} + \text{alkalisches Borid} + \text{alkalisches Fluorid}$
4. Reduktion der Halogeniden in der Dampfphase
 $\text{Me-Halogenide} + \text{B-Halogenide} + \text{H}_2 \rightarrow$
 $\text{MeB} + \text{Wasserstoff-Halogenide}$
5. Borkarbid-Verfahren
 $\text{Me}(\text{MeO}, \text{MeH}, \text{MeC}) + \text{B}_2\text{C} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MeB} + \text{CO}$
6. Borhydrid-Verfahren
 $\text{KBH}_4 + \text{Me-Halogenide} \rightarrow \text{MeB}$
7. Aluminothermisches Verfahren
 $\text{MeO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{MeB} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Katalysatoren werden nur nach den Verfahren unter Punkt 6 hergestellt. In der Literatur fanden wir keine Mitteilung über die aluminothermische Herstellung von Borid-Katalysatoren. Die Industrie hat ein Interesse für Boride, in erster Linie weil sie hartes und feuerfestes Material darstellen. Für dieses Gebiet kommen Nickel-Boride nicht in Frage.

Nach einem Hinweis in der Literatur [11] kann auf aluminothermischem Wege aus B_2O_3 mit Aluminium kein elementares (amorphes) Bor hergestellt werden, vielmehr entsteht Aluminiumborid in AlB_{12} -Zusammensetzung (sogenanntes kristallisiertes Bor).

Mit der aluminothermischen Herstellung von Nickelboriden (für nichtkatalytische Zwecke) befaßt sich ein Patent [10], das die Darstellung reines Nickelborids zum Gegenstand hat. Im Hinblick auf das erwähnte Anfallen von AlB_{12} wird ein Überschuß von B_2O_3 empfohlen das am Ende in Salzsäure gelöst wird.

Versuchsmethodik

1. Aktivität

Unsere Modellverbindungen (Eugenol, Nitrobenzol, Benzilcyanid, Acetophenon) hydrierten wir unter atmosphärischem Druck bei Zimmertemperatur in absolutem Alkohol. Die Reaktionsmischung hatte ein Gesamtvolumen von 14 ml, enthielt ein Substrat in einer Menge, die einer Wasserstoffaufnahme von 0,01 Mol (244 ml unter atmosphärischem Druck und bei Zimmertemperatur) entspricht und einen in absolutem Alkohol gelagerten Katalysator von 1 ml (mit kalibrierter Meßpipette (Stechheber) gemessen). Unter Aktivität soll hier (nach einer willkürlichen Definition) die aus dem Gasfassungsraum (bei 1 at Druck und 0 °C) in 1 Minute aufgenommene H₂-Menge in ml verstanden werden, wobei diese aus der gradlinigen Strecke der Zeitkurve ermittelt wird. Wir bezeichnen sie mit A. Da sich das Substrat am Katalysator absorbierte bzw. auch mit dem während der »Oxydation« des Katalysators entstehenden Wasserstoff zu reagieren vermag (siehe weiter unten), was ohne meßbare Volumverminderung abläuft, ist die auf diese Weise gemessene Aktivität nur eine scheinbare. Diese letztere H₂-Menge entspricht ungefähr 0–30% der berechneten H₂-Aufnahme (siehe auch die Tafel VII). Bei den Versuchen benutzten wir einen Schüttelapparat (140 Schwingungen/Minute). Die übrigen Einzelheiten entsprechen den in einer früheren Publikation [13] beschriebenen.

2. Messung der Reduktionsfähigkeit des Katalysators

Unpromovierte und promovierte Skelett-Nickel-Katalysatoren reduzieren auch in sich selbst (ohne äußere H₂-Quelle). In gleichen Mengen, unter identischen Verhältnissen sind sie je nach dem chemischen Aufbau der zu reduzierenden (organischen oder anorganischen) Verbindungen imstande, mehr oder weniger große Mengen zu reduzieren. Früheren Zeiten schrieb man diese Reduktionsfähigkeit ausschließlich dem während der Herstellung des Katalysators von diesem sorbierten Aktiven (reaktionsfähigen) Wasserstoff zu (chemische Reduktion). Aus den jüngeren Versuchen zur Klarstellung der Rolle des im Raney-Nickel verbliebenen metallischen Aluminiums stellte sich heraus, daß sich neben der genannten Hydrierung auch eine elektrochemische Reduktion abspielen kann, in deren Verlauf sich das im Katalysator verbliebene metallische Al und eventuell auch das Ni zu oxydieren vermag. Der Umfang dieses irreversiblen und für die Funktion (Lebensdauer, Aktivität usw.) des Katalysators schädlichen Prozesses hängt von den oxydierenden Eigenschaften der zu reduzierenden Verbindung und von den Reaktionsbedingungen (wie Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel) ab. Einzelheiten hierüber finden sich in der Publikation von NAGY und Mitarb. (14).

Im Sinne des Gesagten verstehen wir also unter der Reduktionsfähigkeit des Katalysators die vollständige (d. h. die chemische und elektrochemische) Reduktionsfähigkeit von 1 ml eines Katalysators in Normal-H₂-ml ausgedrückt und auf p-Chinon bezogen, sofern die Messung in der beschriebenen Weise [13] erfolgt. Die Bezeichnung ist V_0 .

3. Messen des Katalysatorpotentials

Die Meßmethode stimmt mit der in der Mitteilung [12] beschriebenen überein, mit dem Unterschied, daß zur Messung des Potentials als Bezugselektrode eine Ag/AgCl-Elektrode benützt wurde. Die Potenzialwerte hängen

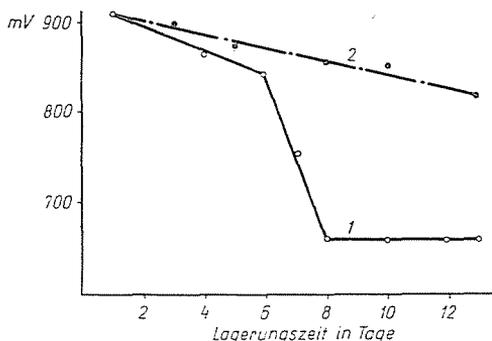


Abb. 1. Die zeitabhängige Änderung des Potentials des Ni_V. 1. Mit in 0,01 HCl gelagerter Elektrode. 2. mit zu jeder einzelnen Messung frisch hergestellter Elektrode

von der Art der Vorbereitung (Abb. 1) der Bezugselektrode ab. Bei einer Messung mit einer in 0,01 n HCl gelagerten Elektrode sank das Potential des Katalysators in 8 Tagen um 240 mV; unter gleichen Umständen betrug jedoch der Abfall nur 45 mV, wenn wir uns einer vor jeder Messung aufgefrischten Elektrode bedienten. Dies beweist, daß die Ag/AgCl-Elektrode nach der Herstellung altert, daß also vor jeder einzelnen Messung eine neue AgCl-Schicht ausgebildet werden muß.

Hier sei festgehalten, daß im elektrochemischen Sinne unter Versuchsbedingungen von einem wohl definierten Potential keine Rede sein kann. Der Grund hierfür liegt u. a. auch in der Instabilität und Oxydierbarkeit der Raney-Ni-Katalysatoren.

Mehrjährige Erfahrungen von SOKOLSKI und Mitarb. [15] und auch unsere eigenen Beobachtungen haben gezeigt, daß die Messung des Potentials des Katalysators (unabhängig von der Reaktion und während derselben) trotz seiner irreversiblen Veränderungen eine nützliche Methode ist, da sie wertvolle Anhaltspunkte über die Richtung der Änderungen an dem in flüssiger Phase wirksamen Katalysator, über die für den Katalysator bestmög-

chen Umstände, über den Fortschritt des Reaktionsgeschehens usw. bietet. Unter diesen Faktoren gibt es mehrere, deren Kontrolle in einer fortlaufenden Reaktion unerlässlich ist. All dies begründet die eingehende Prüfung des Themas.

Eigene Untersuchungen

Die Herstellung von Skelett-Katalysatoren muß — wenn man die aluminothermische Reduktion auf Oxyde ($\text{NiO} + \text{B}_2\text{O}_3$) bezieht — mit einem Aluminiumüberschuß enden. In diesem Zusammenhang waren wir bemüht, folgende Fragen zu beantworten:

1. Können Nickelboride aluminothermisch mit einem Aluminiumüberschuß hergestellt, d. h. kann die Ausgangslegierung des Skelett-Katalysators angefertigt werden?

2. Inwieweit ist die auf die Legierung bezogene Ausbeute vom Aluminiumüberschuß abhängig?

3. Mit welchem Ausgangsverhältnis Ni/B läßt sich die beste Ausbeute erzielen?

4. Aus welcher Ausgangszusammensetzung entsteht eine zur Herstellung eines aktiven Katalysators geeignete Legierung?

5. Läßt sich die Schlacke von der Legierung mit einfachen mechanischen Mitteln abtrennen?

Die Herstellung der Legierungen und ihre Trennung von der Schlacke stimmt mit der in einer früheren Publikation [13] beschriebenen überein. Ein Unterschied besteht insofern, als wir bei der Herstellung von Boriden zum Anzünden der Mischung eine Peroxyd-Zündkirsche benützten.

Wir gingen von der Voraussetzung aus, daß, der eingemessenen Ni und B Menge entsprechend, nur ein einziges Nickelborid stöchiometrischer Zusammensetzung entsteht. Wir wollten Boride der Zusammensetzung Ni_2B , Ni_3B , NiB , Ni_2B_3 und NiB_2 herstellen. Die Legierungen sollten eine von ihrem Aluminiumgehalt abhängige Bezeichnung erhalten, am Beispiel des NiB also: NiB20, NiB60, NiB80. (Die Bezeichnung NiB40 würde demnach bedeuten, daß die geplante Legierung 40% Aluminium enthält und daß der fertige Katalysator von der Zusammensetzung NiB ist). Im Hinblick auf die fünf Boride würde das 20 Legierungen bedeuten.

Vorerst wurden die Legierungen mit geringerem Borgehalt hergestellt. Bereits bei der Herstellung der ersten Legierungsserie zeigten sich erhebliche Schwierigkeiten, da die Vehemenz der Reaktion mit wachsendem Aluminiumgehalt zunehmend schwand. Je nach dem Borgehalt gibt es einen gewissen Aluminiumgehalt, oberhalb dessen die Ausbeute stark abnimmt, und gibt es einen anderen Al-Gehalt, von dem an die Reaktion gar nicht mehr anzuregen ist. Demzufolge waren die Al-Gehalte statt der geplanten 20, 40, 60 und 80

Gew. % in den Ni_3B -, Ni_3B_2 - und NiB -Serien mit 20, 40, 50 und 60 Gew. %, in der Serie Ni_2B_3 mit 20, 30, 40 Gew. % und zuletzt in der NiB_2 -Serie mit 20, 30 Gew. % begrenzt. Statt der geplanten 20 Legierungen konnten wir daher nur 17 herstellen.

Die heftigste Reaktion wurde beim geringsten Al-Überschuß beobachtet, d. h. bei der Herstellung der NiB_{20} , Ni_3B_{20} , NiB_{20} , Ni_2B_{30} und Ni_2B_{20} Legierungen. Sie lassen sich von der Schlacke leicht trennen und ergeben eine große Ausbeute, wie dies aus Abb. 2 hervorgeht. Mit wachsendem Borgehalt nimmt die Ausbeute im allgemeinen ab.

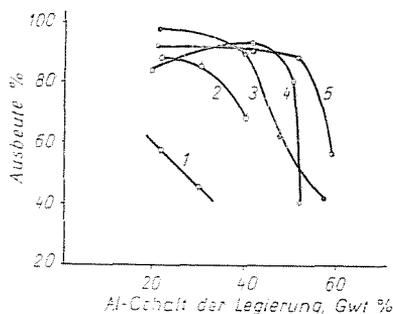


Abb. 2. Ausbeute der Legierungen in Abhängigkeit von ihrem Al-Gehalt. 1. NiB_2 . 2. Ni_2B_3 . 3. NiB . 4. Ni_3B_2 . 5. Ni_2B

Die Zusammensetzung der von ihren Schlacken getrennten Legierungen ist der Tafel I zu entnehmen. Zur Bestimmung wurde aus den entsprechend fein gemahlene Legierungen nach dem Trocknen das Ni und das Al in 12,5%-iger Salzsäure gelöst; der Rest wurde in Königswasser zum Sieden gebracht, wobei sich das B bzw. die Boride lösten. Der in Königswasser unlösliche Rest war Aluminiumoxyd. Aus den Stammlösungen wurden das Nickel, das Aluminium und das Bor je gesondert bestimmt. Auf Grund der Analyseergebnisse konnte bestimmt werden, inwieweit die Zusammensetzung der Legierung von der geplanten abwich, bzw. ob Boride stöchiometrischer Zusammensetzung entstanden waren. Die Boride des Nickels, weiterhin das elementare (amorphe) und das sogenannte kristallisierte Bor (AlB_{12}) lösen sich nämlich weder in verdünnter, noch in gesättigter Salzsäure. Das Nickel und das Aluminium finden sich in der salzsauren Lösung in voller Menge. Wie aus obigen hervorgeht, ist die Lösbarkeit ein Beweis dafür, daß Nickel-Bor-Verbindungen (Borid) mit Aluminiumüberschuß aluminothermisch nicht hergestellt werden können: die Komponenten gehen miteinander nur in physikalische Lösungen ein.

Die Ergebnisse der Analysen der fertigen Katalysatoren sind in der Tafel II zusammengefaßt. Ein Vergleich der hier angeführten Werte mit jenen der Tafel I läßt erkennen, daß in Katalysatoren aus Legierungen mit 20% Al-Gehalt (ausgenommen den mit Ni_2B_{30} bezeichneten Katalysator) praktisch die ganze

Tafel I

Angaben über die Analyse der Ni—B—Al Legierungen

Zeichen der Legierung	Nickel Gew. %			Bor Gew. %				Aluminium Gew.%					
	Vorgefunden			Berechnet	Vorgefunden			Berechnet	Vorgefunden			Berechnet	unlösbar Gew. %
	in HCl	in Königs Wasser	Total		in HCl	in Königs Wasser	Total		in HCl	in Königs Wasser	Total		
NiB ₂ 20	49,5	—	49,5	58,5	—	18,9	18,9	21,5	21,9	—	21,9	20,0	9,7
NiB ₃ 30	43,7	—	43,7	51,2	—	18,2	18,2	18,8	29,4	—	29,4	30,0	8,7
Ni ₃ B ₂ 20	57,0	—	57,0	62,7	—	16,9	16,9	17,3	23,1	—	23,1	20,0	3,0
Ni ₂ B ₃ 30	53,8	—	53,8	54,8	—	14,8	14,8	15,2	30,3	—	30,3	30,0	1,1
Ni ₂ B ₃ 40	46,6	—	46,6	47,0	—	12,7	12,7	13,0	40,0	—	40,0	40,0	0,7
NiB20	66,0	—	66,0	67,6	—	12,3	12,3	12,4	21,0	—	21,0	20,0	0,7
NiB40	48,3	—	48,3	50,7	—	9,1	9,1	9,3	39,6	—	39,6	40,0	3,0
NiB50	—	—	—	42,2	—	7,7	7,7	7,8	47,0	—	47,0	50,0	—
NiB60	20,1	—	20,1	33,8	—	4,7	4,7	6,2	57,2	—	57,2	60,0	18,0
Ni ₃ B ₂ 20	65,3	—	63,3	71,3	—	8,6	8,6	8,7	19,6	—	19,6	20,0	6,5
Ni ₃ B ₂ 40	52,3	—	52,3	53,3	—	5,6	5,6	6,6	41,2	—	41,2	40,0	0,9
Ni ₃ B ₂ 50	44,1	—	44,1	44,5	—	4,4	4,4	5,5	50,6	—	50,6	50,0	0,9
Ni ₃ B ₂ 60	34,6	—	34,6	35,5	—	2,8	2,8	4,4	51,7	—	51,7	60,0	10,9
Ni ₂ B20	72,2	—	72,2	73,2	—	4,1	4,1	6,8	21,2	—	21,2	20,0	2,5
Ni ₂ B20	72,2	—	72,2	73,2	—	4,1	4,1	6,8	21,2	—	21,2	20,0	2,5
Ni ₂ B40	56,6	—	56,6	54,9	—	1,9	1,9	5,1	41,6	—	41,6	40,0	0,0
Ni ₂ B50	47,5	—	47,5	47,8	—	1,4	1,4	4,2	51,0	—	51,0	50,0	0,1
Ni ₂ B60	39,0	—	39,0	36,6	—	1,0	1,0	3,4	59,0	—	59,0	60,0	1,0

Tafel II

Angaben über die Analyse unpromovierter und mit Bor promovierter Ni_v-Katalysatoren

Zeichen des Katalysators	Ni Gew. %	B Gew. %	Al(Met) Gew. %	unlösbar (im Kat) (Gew. %)	Ni/B Molverhältnis
Ni _v	89,5	—	5,7	4,8	—
NiB ₂ 20	49,5	13,7	20,0	16,8	0,66
NiB ₂ 30	52,2	17,2	13,0	17,6	0,55
Ni ₂ B ₃ 20	58,1	12,0	12,7	17,6	0,89
Ni ₂ B ₃ 30	65,4	14,6	12,5	7,5	0,83
Ni ₂ B ₃ 40	54,5	17,9	8,4	10,2	0,56
NiB20	68,8	10,9	20,1	0,2	1,15
NiB40	67,6	12,7	11,6	8,1	0,98
NiB50	70,0	15,0	6,2	8,8	0,86
NiB60	54,6	13,4	5,1	26,9	0,75
Ni ₃ B ₂ 20	66,0	13,1	19,5	1,4	0,93
Ni ₃ B ₂ 40	67,7	9,3	10,9	12,1	1,34
Ni ₃ B ₂ 50	86,2	10,9	5,9	—	1,45
Ni ₃ B ₂ 60	65,1	9,6	5,8	9,5	1,66
Ni ₂ B20	71,8	6,6	20,8	0,8	2,00
Ni ₂ B40	76,1	7,2	12,4	4,3	1,96
Ni ₂ B50	81,5	7,9	6,6	4,0	1,90
Ni ₂ B60	81,1	9,8	5,2	3,9	1,52

Al-Menge vorzufinden ist, ein Beweis dafür, daß die Lauge bei der Herstellung kein Aluminium auslöst (ähnlich liegen die Dinge auch im Falle des 20% Al enthaltenden Ni_v). Die Reduktionsfähigkeit und das Potential dieser Katalysatoren sind wesentlich geringer als die der übrigen. Diese Katalysatoren waren in den geprüften Modellreaktionen inaktiv.

Die Reduktionsfähigkeit (V_0), das Potential (mV) und die Aktivität der hergestellten Katalysatoren gehen aus Tafel III hervor. Die Reduktionsfähigkeit der Katalysatoren (negativ bei Minderung, positiv bei Zunahme) wurde auch nach den einzelnen Reaktionen gemessen. [Die Änderungen (ΔV_0) sind der Tafel VII zu entnehmen.] Aus diesen Angaben wurden unter Berücksichtigung der aus dem Gasraum entnommenen H₂-Mengen die Differenzen zwischen der tatsächlichen und der berechneten H₂-Aufnahme rechnerisch ermittelt. Diese Differenzen finden sich in der Tafel III unter der Bezeichnung ΔH (negativ, wenn die Reaktion nicht vollständig war, positiv, wenn mehr H₂ verbraucht wurde als im voraus berechnet worden war).

Zwischen dem Al-Gehalt der Ausgangslegierung, der Menge der in der aluminothermischen Reaktion gewonnenen Legierung (Abb. 2), der Reduk-

Tafel III

Potential, Reduktionsfähigkeit, Aktivität und ΔH -Werte der unpromovierten und mit Bor promovierten Ni_v-Katalysatoren

Zeichen des Katalysators	Potential mV	V ₀ ml	Aktivität ml H ₂ /min. ΔH , ml							
			Eugenol	Nitrobenzol	Benzylcyanid	Acetophenon	Eugenol	Nitrobenzol	Benzylcyanid	Acetophenon
Ni _v	880	225	18,2	11,2	7,2	6,3	—	—	—	—
NiB ₂ 20	550	51	0,0	0,0	0,0	0,0	-234	-231	-235	-244
NiB ₂ 30	680	177	14,4	10,8	4,6	4,5	+8	-29	+11	+54
Ni ₂ B ₃ 20	680	25	0,2	0,2	0,2	0,1	-214	-222	-237	-226
Ni ₂ B ₃ 30	790	214	14,7	4,6	6,5	6,9	+23	-18	+72	+54
Ni ₂ B ₃ 40	700	236	4,0	1,5	3,0	1,7	+6	—	+30	-48
NiB20	650	26	0,9	0,2	0,2	0,1	-156	-212	-211	-228
NiB40	780	366	19,8	4,3	6,2	4,7	+41	—	+38	—
NiB50	745	334	19,4	8,2	4,4	8,5	-15	+38	+66	+82
NiB60	700	293	20,5	5,5	2,7	6,1	+45	+72	+25	+43
Ni ₃ B ₂ 20	640	29	0,1	0,0	0,0	0,2	-213	-225	-234	-212
Ni ₃ B ₂ 40	725	310	26,5	17,8	7,4	10,0	-83	+23	+72	+65
Ni ₃ B ₂ 50	730	282	19,5	10,6	4,8	4,4	-94	+3	-10	+66
Ni ₃ B ₂ 60	675	242	20,0	11,7	3,0	4,0	+5	-56	+34	-42
Ni ₂ B20	610	49	0,1	0,1	0,1	0,1	—	—	—	—
Ni ₂ B40	800	297	14,3	18,3	6,0	8,0	-117	+23	+49	-81
Ni ₂ B50	770	290	21,1	19,1	5,4	3,2	+9	-11	-24	-39
Ni B60	760	237	19,2	12,0	3,4	3,2	-37	+38	-16	+5

tionsfähigkeit der aus den Legierungen erzeugten Katalysatoren (Abb. 3), ihrem Potential (Abb. 4) und der an den verschiedenen Modell-Verbindungen gemessenen Aktivität (Abb. 5—8) fanden wir einen bestimmten Zusammenhang.

Die Reduktionsfähigkeit der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ausgangslegierungen ist aus Abb. 3 ersichtlich. Mit Ausnahme der 20%-igen ist sie größer als die des Ni_v; innerhalb der Serie haben die 40%-igen die größte Reduktionsfähigkeit. Abb. 4. zeigt die Änderung des Potentials und der Reaktionsfähigkeit, u. zw. gleichfalls in Funktion des Al-Gehaltes der Legierungen. Der ähnliche Verlauf der Kurven deutet auf den Zusammenhang zwischen ihnen hin. Auch Abb. 9 scheint dies zu bestätigen.

Wenn man die Aktivität von Katalysatoren mit 40%-igem Ausgangsgehalt an Al in Abhängigkeit von der Reduktionsfähigkeit prüft, ergibt sich bei einem Wert um V₀ ~ 300 ml ein Maximum (Abb. 10).

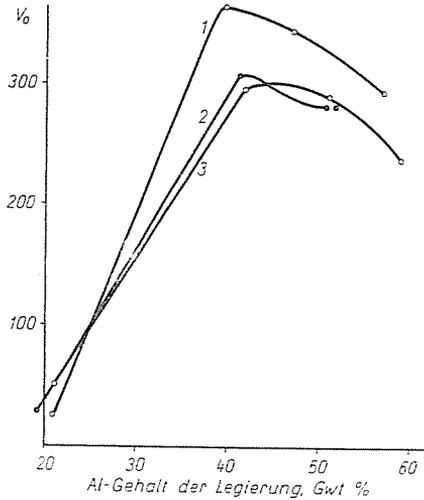


Abb. 3. Änderung der Reduktionsfähigkeit der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ausgangslegierungen. 1. NiB. 2. Ni₃B₂. 3. Ni₂B

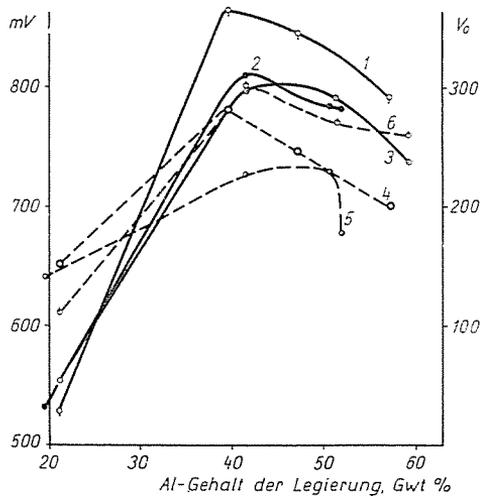


Abb. 4. Potential und Reduktionsfähigkeit der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ausgangslegierungen, Reduktionsfähigkeit: 1 NiB, 2 Ni₃B₂, 3 Ni₂B Potential: 4 NiB, 5 Ni₃B₂, 6 Ni₂B

Die maximale Aktivität der mit NiB, Ni₃B₂ und Ni₂B bezeichneten, aus Legierungen mit 40–50% Al-Gehalt hergestellten Katalysatoren ist an Eugenol (Abb. 5), Nitrobenzol (Abb. 6), Acetophenon (Abb. 7) um etwa 40–50% größer als jene von Ni_V (an Benzolcyanid [Abb. 8] ist die Aktivität an den Maximumstellen gleich hoch oder etwas niedriger als die des Ni_V).

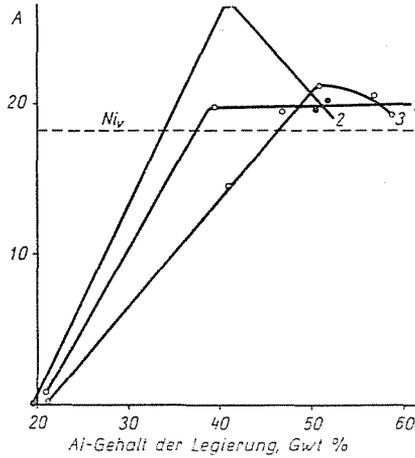


Abb. 5. Die an Eugenol gemessene Aktivität der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ausgangslegierungen. 1 NiB, 2 Ni₃B₂, 3 Ni₂B

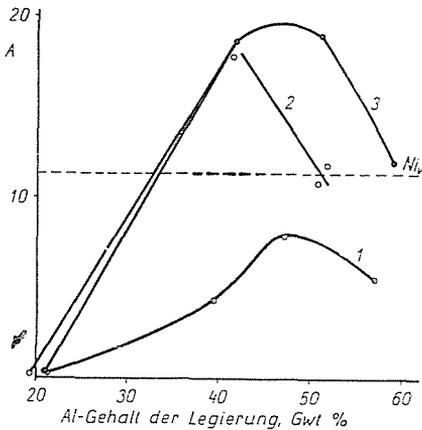


Abb. 6. Die an Nitrobenzol gemessene Aktivität der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ausgangslegierungen. 1 NiB, 2 Ni₃B₂, 3 Ni₂B

Die Aktivität der Legierungen mit 40% Al-Ausgangsgehalt nimmt bis zu einem Molverhältnis Ni/B von 1,34 zu, um von da ab im allgemeinen abzunehmen (Abb. 11).

Nach den Daten der Abbildungen 5, 6, 7, 8, 11 und der Tafel III verfügt unter den geprüften Modellen — mit Ausnahme des Nitrobenzols — der mit Ni₃B₂40 bezeichnete Katalysator über die größte Aktivität. Den mit Ni₃B40 bezeichneten und als optimal befundenen Katalysator stellten wir in größerer Menge her und prüften in parallel geführten Untersuchungen die Änderungen in den katalitischen Eigenschaften bei Lagerung (Alterungsprüfung) bzw. bei

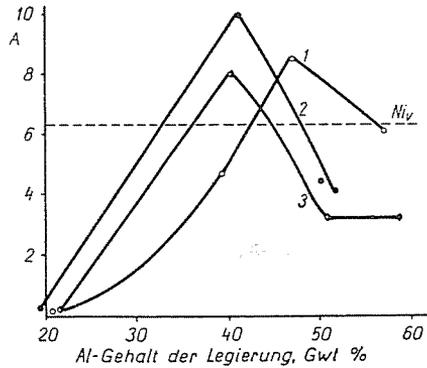


Abb. 7. Die an Acetophenon gemessene Aktivität der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ausgangslegierungen. 1. NiB. 2. Ni₃B₂. 3. Ni₂B

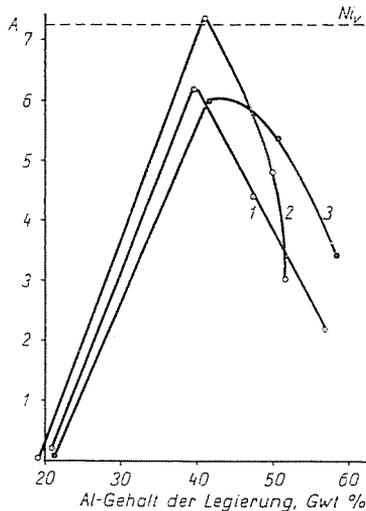


Abb. 8. Die an Benzylcyanid gemessene Aktivität der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ausgangslegierungen

mehrmals hintereinander mit ein und demselben Katalysator ausgeführter Hydrierung die Aktivitätsverringern (Lebensdauerprüfung). Selbst bei Einhaltung der gleichen Herstellungsumstände gelang es uns nicht, den früheren Katalysator herzustellen, wie dies aus den entsprechenden Rubriken der Tafeln V und III hervorgeht. Die erheblichen Abweichungen sind hauptsächlich der aluminothermischen Reaktion zuzuschreiben, die kaum zu beherrschen bzw. zu reproduzieren ist.

Die Ergebnisse der Alterungsprüfung sind in den Tafeln IV und V die Aktivität und der prozentuale Rückgang der V_0 in den Tafeln VIa und b zusammengefaßt. Die entsprechenden Angaben über Ni_V sind aus Abb. 12, diejenigen über $Ni_3B_{2,40}$ aus Abb. 13 ersichtlich.

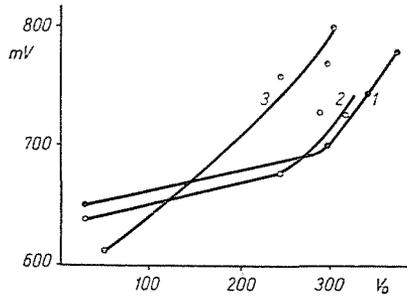


Abb. 9. Potential der Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Reduktionsfähigkeit. 1. NiB. 2. Ni₃B₂. 3. Ni₂B

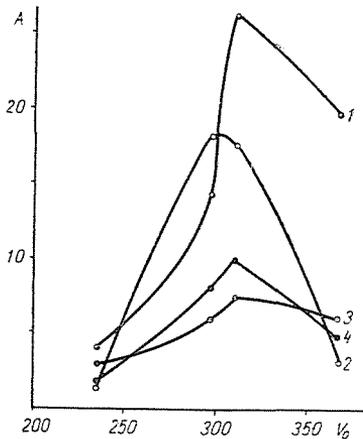


Abb. 10. Aktivität der aus Ausgangslegierungen mit 40% Al-Gehalt hergestellten Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Reduktionsfähigkeit. 1. Eugenol, 2. Nitrobenzol, 3. Benzylcyanid, 4. Acetophenon

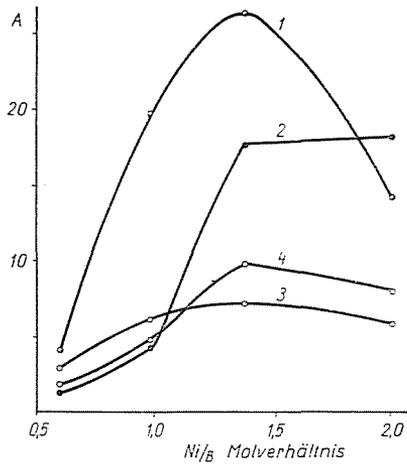


Abb. 11. Aktivität der aus Ausgangslegierungen mit 40% Al-Gehalt hergestellten Katalysatoren in Abhängigkeit vom Molverhältnis Ni/B. 1. Eugenol, 2. Nitrobenzol, 3. Benzylcyanid, 4. Acetophenon

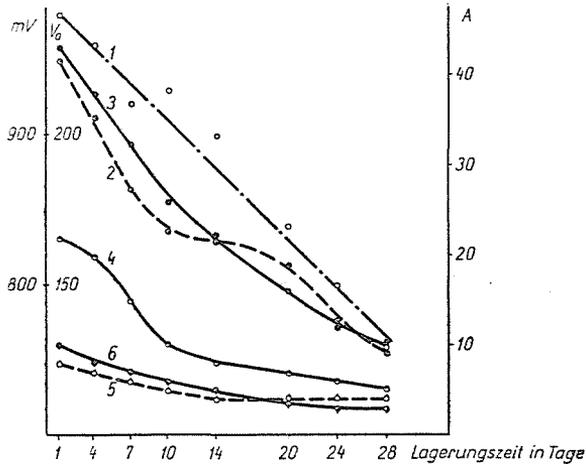


Abb. 12. Prüfung des Alterns eines NiV-Katalysators. 1. Potential, 2. Reduktionsfähigkeit; Aktivität, 3. Eugenol, 4. Nitrobenzol, 5. Acetophenon, 6. Benzylcyanid

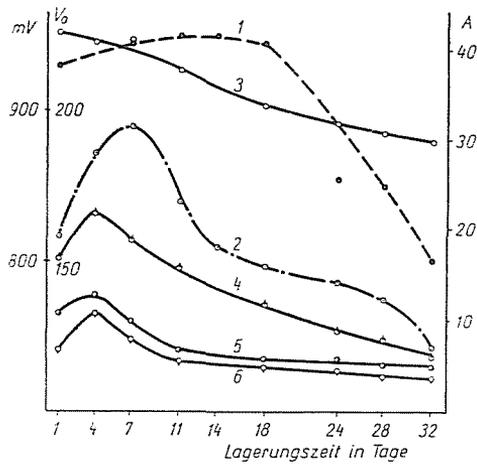


Abb. 13. Prüfung des Alterns eines Ni₃B₂₄₀-Katalysators. 1. Potential, 2. Reduktionsfähigkeit; Aktivität, 3. Eugenol, 4. Nitrobenzol, 5. Acetophenon, 6. Benzylcyanid

Aus den Angaben der Tafeln VIa und b geht deutlich hervor, daß der mit Ni₃B₂₄₀ bezeichnete Katalysator geringere Neigung zum Altern hat als der NiV.

Bei beiden Katalysatoren besteht ein Zusammenhang zwischen Potential, Reduktionsfähigkeit und Aktivität (Abb. 12 und 13), Richtung und Verlauf der entsprechenden Kurven stimmen überein. Interessanterweise nimmt das Potential des mit Ni₃B₂₄₀ bezeichneten Katalysators in den der Herstellung folgenden Tagen langsam zu, um erst nach dem 14. Tag abzunehmen (Abb. 13

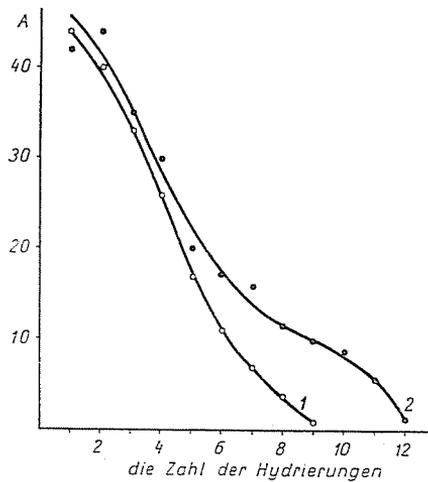


Abb. 14. Prüfung der Lebensdauer des NiV- und des Ni₃B₂40-Katalysators auf Eugenol.
1. NiV, 2. Ni₃B₂40

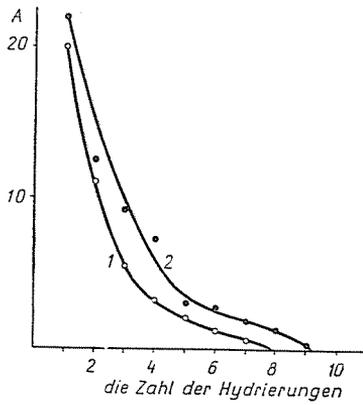


Abb. 15. Prüfung der Lebensdauer der NiV- und Ni₃B₂40-Katalysatoren auf Nitrobenzol.
1. NiV, 2. Ni₃B₂40

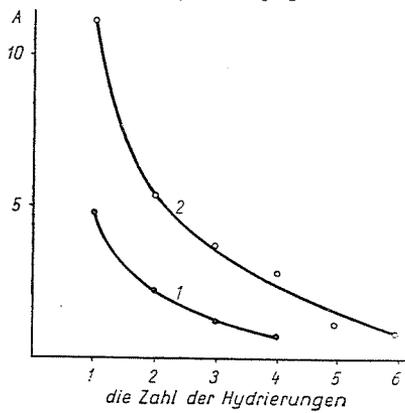


Abb. 16. Prüfung der Lebensdauer der NiV- und Ni₃B₂40-Katalysatoren auf Acetophenon.
1. NiV, 2. Ni₃B₂40

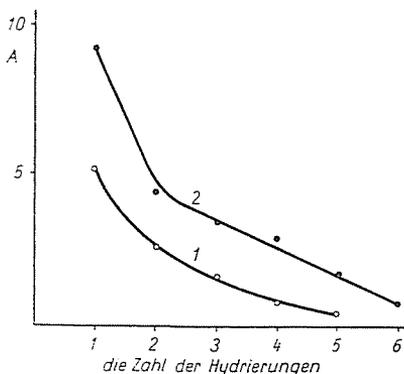


Abb. 17. Prüfung der Lebensdauer des Ni_v- und des Ni₃B₂₄₀-Katalysators auf Benzylcyanid. 1. Ni_v, 2. Ni₃B₂₄₀.

Kurve 1). Der Wert der Reduktionsfähigkeit erreicht sein Maximum am 7. Tag, was ungefähr einer Zunahme der Reduktionsfähigkeit um 40 ml entspricht (Abb. 13, Kurve 2). Ähnlich ändert sich die Aktivität (Abb. 13, Kurve 3—6).

Die Lebensdauer des mit Ni₃B₂₄₀ bezeichneten Katalysators ist bei jeder Modellverbindung länger als die des Ni_v. (Abb. 14, 15, 16 und 17).

Tafel IV

Prüfung des Alterns des Ni_v-Katalysators

Zahl der seit der Herstellung vergangenen Tage:	Potential mV	V ₀ , ml	Aktivität, ml H ₂ /min.				Zusammensetzung		
			auf Eugenol	auf Nitrobenzol	auf Acetophenon	auf Benzylcyanid	Ni	Al Gew. %	unlösbar
1	980	225	43	22	8	10	89,5	5,7	4,8
4	960	206	38	20	7	8			
7	920	182	32	15	6	7			
10	930	168	26	10	5	6			
14	900	165	22	8	4	5			
20	840	157	16	7	4	4			
24	800	138	12	6	4	3			
28	780	128	10	5	4	3			

Bewertung der Versuchsergebnisse

I. Legierungen

In Aluminium gelöste Nickel-Boride auf aluminothermischem Wege herzustellen ist uns nicht gelungen. Das Bor befindet sich in der Legierung, es bildet eine der Komponenten der festen Lösung; entsprechend behebt es die

Tafel V

Prüfung des Alterns des Ni₃B₂40-Katalysators

Zahl der seit der Herstellung vergangenen Tage	Potential mV	V ₀ , ml	Aktivität, ml H ₂ /min.				Zusammensetzung Gew.%			
			auf Eugenol	auf Nitrobenzol	auf Acetophenon	auf Benzylcyanid	Ni	Al	B	unlösbar
1.	930	158	42	17	11	7	81,0	7,5	8,2	3,3
4.	—	186	41	19	8	10				
7.	945	195	41	17	7	8				
11.	950	170	38	16	7	6				
14.	950	155	—	—	—	—				
18.	945	149	34	12	6	5				
24.	855	144	32	9	6	5				
28.	850	138	31	8	5	4				
32.	800	122	30	6	5	4				

Tafel VIa

Prüfung des Alterns der Katalysatoren Ni_v und Ni₃B₂40. Die Abnahme der Aktivität in 28 Tagen in Prozenten

Substrat	Abnahme der Aktivität in Prozenten	
	Ni _v	Ni ₃ B ₂ 40
Eugenol	76,8	26,2
Nitrobenzol	77,2	53,0
Acetophenon	50,0	54,5
Benzylcyanid	70,0	42,8

Tafel VIb

Prüfung des Alterns der Katalysatoren Ni_v und Ni₃B₂40. Die Abnahme der Reduktionsfähigkeit in 28 Tagen

Bezeichnung des Katalysators	V ₀ , ml von der Herstellung gerechnet		V ₀ Abnahme %
	am 1. Tag	am 28. Tag	
Ni _v	225	128	43
Ni ₃ B ₂ 40	158	138	13

Pyrophorität der aus diesen Legierungen hergestellten Katalysatoren nicht, ja vermindert sie auch nicht merklich. (Diese Eigenschaft sollten derartige Katalysatoren den Literaturangaben [1—4] zufolge verlieren, sofern sich Borid bildet.)

Wichtig ist die Bestimmung des optimalen Al-Gehaltes der zur Herstellung von Skelett-Katalysatoren geeigneten Legierungen. Legierungen mit einem unter dem Optimalen liegenden Al-Gehalt lösen sich nämlich in Lauge nur langsam oder gar nicht. (Diese Erfahrung machten wir bei unseren Versuchen mit Legierungen, die 20 und 30 Gew. % Aluminium enthielten.) Hiervon aber hängt die Größe der aus der Legierung frei werdenden Oberfläche des Nickels (bzw. des aktiven Metalls) ab. Oberhalb des Optimums läßt sich dagegen die Legierung zu rasch zerlegen, so daß im fertigen Katalysator weniger metallisches Aluminium zurückbleibt als beim Optimum, was — in Anbetracht seiner Rolle in der Funktion des Katalysators [14] — ebenso von Nachteil ist.

Übrigens setzt die Erhöhung des Gehaltes an Aluminium über das Optimum hinaus auch die Ausbeute herab (Abb. 2).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Aluminiumgehalt der Ausgangs-Legierung — die Umstände der Auslösung des Aluminiums als gegeben vorausgesetzt — mehr oder weniger auch den Gehalt des fertigen Katalysators an metallischem Aluminium bestimmt (vgl. die Tafel I und II).

II. Katalysatoren

1. Reduktionsfähigkeit und Potential

Die aktivsten Katalysatoren erhält man aus Legierungen mit einem Al-Gehalt von 40 Gew. %. Ihr Gehalt an metallischem Aluminium liegt bei etwa 11 Gew. % (NiB 40 : 11,6; Ni₃B₂ 40 : 10,9; Ni₂B 40 : 12,4 Gew. %). Innerhalb der gegebenen Serie haben sie auch die größte Reduktionsfähigkeit, ein Umstand, der auf den Zusammenhang zwischen Aluminiumgehalt und V_0 hindeutet; möglicherweise ist V_0 auch der freien Nickeloberfläche proportional.

Die Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der aus aluminiumhaltigen Legierungen durch Auslösen des Aluminiums hergestellten Skelett-Katalysatoren ist dadurch erschwert, daß die fertigen Katalysatoren nebst wenigem metallischem Aluminium auch Aluminiumoxyd-Hydrate enthalten. Es kann angenommen werden, daß die Aluminiumoxyd-Hydrate einem Teil der Oberfläche des katalytisch aktiven Nickels bedecken bzw. schwer zugänglich machen, der sich beim Altern des Gels ständig ändert. Wenn man annimmt, daß die Reduktionsfähigkeit (bei der es sich im wesentlichen um eine chinonische Oxydation handelt) der katalytisch aktiven Nickeloberfläche proportional, d. h. auch organischen Verbindungen zugänglich ist, dann wäre die Reduktionsfähigkeit geeigneter, mit der katalytischen Aktivität in eine Parallele gestellt zu werden als der Nickelgehalt. Mit anderen Worten: die Reduktions-

fähigkeit wäre der für das Substrat zugänglichen aktiven Oberfläche proportional, was ihren Zusammenhang mit der Aktivität erklären würde.

Ebenso wie bei den übrigen Skelett-Katalysatoren ändert sich das Potential mit der Reduktionsfähigkeit auch bei den borhaltigen im großen ganzen im gleichen Sinne (Abb. 4 und 9).

2. Aktivität, Lebensdauer

Wie bei den übrigen Skelett-Katalysatoren läßt sich auch hier beobachten, daß zwischen Reduktionsfähigkeit und Aktivität des Katalysators ein maximaler Zusammenhang besteht (Abb. 10). Das optimale Molverhältnis Ni/B ist bei der Hydrierung aller Modelle 1,34 (Abb. 11). Die Aktivität des optimal zusammengestellten Katalysators ist bei den verschiedenen Modellen im allgemeinen größer als jene des unpromovierten Ni_v.

Der Einfluß des Bors auf die Aktivität kann in erster Annäherung von zwei Gesichtspunkten aus betrachtet werden. Der Einfluß 1. auf die irreversible Änderung (Oxydation) des Katalysators bzw. auf seine Stabilität; 2. auf die Stärke der Bindung zwischen den Oberflächenatomen des Katalysators und den Teilnehmern an der Reaktion (H₂, Ausgangsmaterial, Zwischen- und Endprodukte). Aus den von uns erzielten Ergebnissen können Schlußfolgerungen nur auf die erste Art von Einflüssen gezogen werden.

Angenommen, daß die Abnahme der Reduktionsfähigkeit während der Reduktion wäre der irreversiblen Oxydation des Katalysators proportional (d. h. ein verhältnismäßiger Teil von ΔV_0 wäre eine elektrochemische Oxydation), dann könnte auf Grund der Tafel VII zu jedem Modell ein Katalysator gefunden werden, in dem ΔV_0 den niedrigsten Wert hat (im Idealfall den Wert Null). Es ist auch klar, daß die Oxydierbarkeit des Katalysators bei gegebenen Modellen je nach der Zusammensetzung (jedoch ohne einfache Gesetzmäßigkeit) innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann. Der am wenigsten oxydierende Katalysator muß jedoch nicht notwendigerweise auch der aktivste sein (vgl. Tafel III). Im gegebenen Fall kann der optimale Katalysator aus einem Kompromiß zwischen den beiden Gesichtspunkten hervorgehen (so z. B. für Nitrobenzol der mit Ni₂B 50 bezeichnete). Im Extremfall wird sich die stärker oxydierend wirkende, ungesättigte Verbindung (z. B. Nitrobenzol) während der beträchtlichen elektrochemischen Oxydation des borhaltigen Katalysators reduzieren (S. z. B. den mit Ni₂B 40 bezeichneten Katalysator der Tafel VII).

Die positiven ΔV_0 -Werte z. B. lassen sich mit der starken Adsorption des Endproduktes am Katalysator erklären (durch Waschen lassen sie sich von der Oberfläche schwer entfernen, bei längerem Wärmen der wäßrigen Lösung von Chinon werden sie desorbiert, wobei sie J₂ verbrauchen, während die aktiven Stellen zerstört werden. Dies scheint der Umstand zu bestätigen,

Tafel VII

Die Änderung der Reduktionsfähigkeit der unpromovierten und der mit Bor promovierten Ni_V-Katalysatoren während der Reaktion

Bezeichnung des Katalysators	ΔV_0			
	Eugenol	Nitrobenzol	Benzyleyanid	Acetophenon
NiB ₂ 20	- 8	-11	- 6	0
NiB ₂ 30	-42	-19	-13	-50
Ni ₂ B ₃ 20	-1	-7	+16	-9
Ni ₂ B ₃ 30	-45	-27	-47	-22
Ni ₂ B ₃ 40	-27	-	-32	-25
NiB20	- 6	-16	-11	- 4
NiB40	-52	-	-39	-
NiB50	- 9	-64	-65	-60
NiB60	-62	-71	-44	-56
Ni ₃ B ₂ 20	-13	-17	- 5	-22
Ni ₃ B ₂ 40	+51	-65	-66	-34
Ni ₃ B ₂ 50	+74	-20	-16	-46
Ni ₃ B ₂ 60	-17	+57	-99	+ 8
Ni ₂ B20	-	-	-	-
Ni ₂ B40	+90	-119	-62	+85
Ni ₂ B50	-29	-11	+48	+36
Ni ₂ B60	+22	-60	+12	-14
Ni _V	-14	-24	-36	+14

daß die Reaktion bei positivem ΔV_0 selbst auf aktiven Katalysatoren nicht vollständig abläuft (vgl. z. B. die in Tafel III und VII für Eugenol angeführten Angaben bei den mit Ni₃B₂40, Ni₃B₂50 und Ni₂B40 bezeichneten Katalysatoren).

Auf Grund ähnlicher Erwägungen kann auch die Wirkung des Bors auf die Lebensdauer des Katalysators betrachtet werden. In unseren Versuchen trat kein wesentlicher Unterschied zwischen den borhaltigen Raney-Nickel- und den unpromovierten Raney-Nickel-Katalysatoren zutage. Entsprechend zeigte sich kein wesentlicher Unterschied in der Lebensdauer.

3. Altern der Katalysatoren

Die Abnahme der Aktivität der als optimal befundenen Katalysatoren während der Lagerung (außer Gebrauch) ist, an verschiedenen Modellen gemessen, geringer als die beim Ni_V, was sich daraus erklärt, daß die gegebene Bor-Menge den Katalysator während des Lagerns unter Alkohol vor Oxydation sichtlich schützt (s. die Tafeln VIIa und b).

Zusammenfassung

1. Aluminothermisch konnten wir keine Al-Legierung mit Nickelborid Gehalt herstellen, wir erhielten vielmehr eine borhältige Al-Legierung, in der das Bor wahrscheinlich in elementarer Form anwesend ist (nicht als Nickel- oder Aluminiumborid).

Wir bestimmten ferner die Zusammensetzung der Legierung, die den am bequemsten und mit der besten Ausbeute herstellbaren bzw. den aktivsten Katalysator liefert. Bei einem Molverhältnis Ni/B = 1,34 enthält sie 40 Gew.% Aluminium.

2. Die katalytischen Eigenschaften des optimalen Katalysators sind jenen des un-promovierten Ni_v ähnlich, d. h. er ist pyrophorisch, altert im Gebrauch ähnlich wie der un-promovierte Ni_v und hat eine etwas größere Aktivität als dieser. Außer Gebrauch nimmt diese Aktivität etwas weniger ab als die des Ni_v.

3. Die katalytischen Eigenschaften der borhaltigen Skelett-Ni Katalysatoren zeigen im Vergleich zum Raney-Ni-Katalysator keine Vorzüge, die ihren Gebrauch oder ihre weitere Prüfung begründen könnten.

Literatur

1. SCHÖNFELD, H.: Die Hydrierung der Fette. Verl. J. Springer, Berlin, 1932.
2. Sowjetisches Patent 127 242 (1960).
3. PAUL, R.—BUISSON, P.—JOSEPH, N.: Ind. Eng. Chem., **44**, 1006 (1952).
4. ADLER, E.—MARTON, J.: Acta Chim. Scand., **15**, 357 (1961).
5. MOISSAN, H.: Nachträge zum elektrischen Ofen. T. Zettel, Hanz, 1900. p. 32.
6. GIEBELHAUSEN, H.: Z. anorg. Chem., **91**, 263 (1915).
7. ANDERSEN, L. H.—KIESSLING, R.: Acta Chim. Scand., **4**, 256 (1950).
8. KOLOMIZEW, T. V.: Izv. Akad. Nauk SSSR, **3**, 33 (1960).
9. KIEFFER, R.—SCHWARZKOPF, P.: Refractory hard metals. Strengflüssige harte Metalle. New York, 1953.
10. D. A. S. 1 028 549.
11. BRAUER, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. F. Enke Verl., Stuttgart, 1954. p. 585.
12. CSÜRÖS, Z.—PETRÓ, J.—HEISZMAN, J.: Katalizátoros vizsgálatok — Untersuchungen mit Katalysatoren XLIV. Periodica Polytechnica. Im Druck.
13. CSÜRÖS, Z.—PETRÓ, J.: Acta Chim. Hung., **29**, 321 (1961).
14. NAGY, F.—CSERHEGYI, A.—HORÁNYI, GY.: Magyar Kémiai Folyóirat, — Ungarische Chemische Zeitschrift, **69**, 245 (1963).
15. SOKOLSKI, D. V.: Hidrogénező katalizátorok elektrokémiai vizsgálata. — Elektrochemische Prüfung von hydrierenden Katalysatoren. Vortrag an der 14.-ten Session des C. I. T. C. E. 1963.

Prof. Dr. Zoltán CSÜRÖS

Dr. József PETRÓ

Dr. József HEISZMAN

Budapest XI. Műegyetem rkp. 3. Ungarn