

TITLE PAGE

6. Mehrstoffkatalysatoren.

Catalytic substances, which -
apart from the catalyst proper -
also contain either activators
or stabilisers or both.

Frame Nos. 548 - 551

Mehrstoffkatalysatoren.

Schuster¹⁾ bezeichnet einen Mehrstoffkatalysator als einen Katalysator, der neben dem eigentlich wirksamen Stoff andere Stoffe enthält, die entweder als Aktivatoren oder als Stabilisatoren gelten.

Die Grenzen zwischen Einstoff- und Mehrstoffkatalysatoren sind aber nach Schwab²⁾ fließend. Schon einfache chemische Verbindungen wie FeO kann man als Stoffe von latenter dualer katalytischer Fähigkeit ansprechen. Auch Mittasch³⁾ betrachtet einen Katalysator, der zwei Elemente enthält, wie z.B. die Sulfidkatalysatoren, wie überhaupt jeden aus zwei oder mehr Atomarten bestehenden Katalysator als Mehrstoffkatalysator im theoretischen Sinn.

Unter ähnlichen Gesichtspunkten setzt Willstätter⁴⁾ die Hydrierung mit Pt in Beziehung zur Mehrstoffkatalyse, weil Sauerstoff zugegen sein muss, und Taylor⁵⁾ nimmt an, dass bei der CH_3OH -Synthese das ZnO als ein Mischkatalysator aus Zn- und O-Ionen wirkt. Bei Katalysatoren mit Ionengittern⁶⁾, wie z.B. Oxyden, Halogeniden, Sulfaten kann das Ionengitter als zweifacher Katalysator betrachtet werden; dabei wird die Oberfläche als aus Metall und negativen Ionen bestehend angesehen. Jeder Ionenart kann eine bestimmte spezifische katalytische Aktivität zugeschrieben werden. Den Metallionen sind Prozesse der Hydrierung und Dehydrierung zuzuschreiben, den Oxydionen dagegen Hydratation und Dehydratation.

Ausgesprochenen Mehrstoffkatalyse-Charakter besitzen heterogene und homogene Systeme, in denen verschiedene Elemente, Verbindungen oder Ionen in beliebigem Mengenverhältnis überadditiv zusammenwirken⁷⁾.

Die Erscheinung des Katalysators im Katalysator, das heisst des verstärkten Katalysators oder Mischkatalysators wurde bewusst entdeckt und systematisch untersucht und klassifiziert von Mittasch⁸⁾.

Unter Mehrstoff- oder Mischkatalysatoren versteht er einen aus zwei oder mehr Bestandteilen so zusammengesetzten Stoff, dass aus während der Katalyse bestehende Mengenverhältnis dieser Bestandteile von vornherein bei der Herstellung des Katalysators innerhalb gewisser Grenzen willkürlich bestimmbar ist. Hierdurch werden die Fälle ausgeschlossen, wo bei der Katalyse selbst aus dem reagierenden System Atomarten in nicht vorausbestimmender Weise an den Katalysator abgegeben werden. Es wird in dieser Definition die oft schwierige Abgrenzung gegenüber Katalysatoren auf Trägern und besonders gegenüber Einstoff-Katalysatoren berücksichtigt.

Das Mengenverhältnis kann in weitesten Grenzen schwanken von Kombinationen aus Grundkatalysator und Aktivatorsubstanz in geringer bis verschwindender Menge bis zur Aufbringung geringer bis kleinster Mengen Katalysator auf eine Hilfssubstanz (Träger), wobei aber

- 1) Schuster, Brennstoffchemie 14(1933) 310
- 2) Schwab, Handbuch der Katalyse, 1941, I. Band: Allgemeines u. Gaskatalyse
- 3) Mittasch, Z. Elektrochemie 36 (1930) 573
- 4) Willstätter, Österr. Chem. Ztg. 32(1939) 107
- 5) Taylor, Kintziakowski, Am. Soc. 49(1927) 2468
- 6) Taylor, Ztschr. Elektrochemie 25(1929) 543
- 7) Schwab, Handbuch der Katalyse, 1941, I. Band: Allg. u. Gaskatalyse
- 8) Mittasch, 1. Veröff. über Mehrstoffkatalysatoren: Vortrag Mittasch in d. deutsch. Chem. Ges. 1925. u. 52(1926) 13.

die Trägersubstanz in Bezug auf Geschwindigkeit und Richtung des Prozesses mitbestimmend sein kann.

Die Ursache der Erscheinung des Mischkatalysators lässt sich nach Schwab¹⁾ durch Untersuchung der Aktivierungswärme begründen. Wo die Wirksamkeit der Bestandteile des Mischkatalysators additiv ist, da ist die Aktivierungswärme normal und unverändert. Das gleiche ist der Fall, wo ein Zuschlag zum Katalysator nur die Wärmeschädigung verhindert (strukturelle Verstärkung). Wo aber eine Wirkungsteigerung über den ungeschädigten Zustand hinaus zu verzeichnen ist, da ist die Aktivierungswärme deutlich kleiner als an jeder der Komponenten. Man spricht dann von Synergie. Die Erniedrigung der Aktivierungswärme bedeutet das Auftreten neuer Zentren durch Zusammenwirken der Phasen in einer Phasengrenze. Wo der Zuschlag nur zur Verhinderung der Sinterung gemacht wird, keine verringerte Aktivierungswärme.

Ob diese Art des Zusammenwirkens, wie sie an heterogenen Gemengen auftritt, auch bei homogenen Mischkristallen vorliegt, ist ungewiss, da sich gleichzeitig mit der Zusammensetzung der Gitterabstand, die chemische Natur des Katalysators, Teilchengrösse und anderes grundlegend ändert. Bei topochemisch entstandenen Mischkristallen kann ausserdem an den Korngrenzen von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung eine gewöhnliche Synergie wie bei heterogenen Systemen vorliegen.

Nach Balandin, Rubinstein²⁾ liegen die aktiven Stellen eines Mischkatalysators in den Grenzflächen der Komponenten. Diese Eigenschaft ist die gleiche wie in der Theorie der Kristallecken von Taylor³⁾ und der topochemischen Theorie von Schwab, Pietsch⁴⁾.

gen. Henkels

- 1) Schwab, Ztschr. Elektrochemie 44 (1938) 521.
- 2) Balandin, Rubinstein, Am. Soc. 57 (1935) 1143.
- 3) Taylor, J. phys. Chem. 30 (1926) 145.
- 4) Schwab, Pietsch, Ztschr. physik. Chem. (B) 1 (1928) 385.

Literaturbeitrag zum Katalysatorvortrag.

Aus "Les Grands Problemes actuels de la Chimie de la Houille"
von E. Mertens und J. Massinon, Lüttich 1941
(S. 178-179)

Gasphasenhydrierung: Als Katalysatoren werden die Elemente der 6. Gruppe insbesondere Molybdän und Wolfram verwendet. Diese Katalysatoren sind nicht nur sehr widerstandsfähig gegen Vergiftung durch Schwefel, sie werden sogar durch Schwefelzugabe bzw. durch Zugabe anderer Metalloide aktiviert. Man hat festgestellt, daß die Anwesenheit freien Schwefelwasserstoffs die Aktivität von Molybdänoxid erhöht.

Das Molybdäntrisulfid ist katalytisch aktiver als das Oxyd oder das Disulfid. Unter der Bedingung der destruktiven Hydrierung ist das Molybdäntrisulfid nicht stabil, wenn nicht ein gewisser H_2S -Partialdruck aufrechterhalten wird, bei dessen Unterschreiten es sich zu Disulfid zersetzt. Um diese Zersetzung zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, hydrierfähige Produkte mit 1-10 % S zuzugeben. Man kann auch dem Wasserstoff eine gewisse Schwefelwasserstoffmenge zusetzen. Mit Hilfe solcher Zusätze kann man die Aktivität des Katalysators während eines Jahres aufrechterhalten.

Röntgen- und thermomagnetische Untersuchungen haben über die physikalische Struktur des Katalysators folgendes ergeben:

Die Umwandlung des Molybdäntrisulfids in das Disulfid ist begleitet von einer tiefgreifenden Strukturänderung des Katalysators. Das Trisulfid ist mikrokristallin, während das daraus durch Erhitzen erhaltene Disulfid vollendet ausgebildete Kristalle aufweist. Um die Aktivitätsverminderung durch diese Kristallisation zu vermeiden, hat man durch Zugabe gewisser Körper versucht, den feinverteilten Zustand zu stabilisieren. Dabei haben sich Chromoxyd, Aluminiumoxyd und Silizium als inaktiv erwiesen, während Phosphor-molybdäat die Aktivität stark erhöht.

gez. Rank

24434