

Zusammenfassung

Bufalin (III) wurde durch 12 β -Hydroxylierung mit Kulturen von *Fusarium lini* (BOLLEY) in 12 β -Hydroxybufalin (V) übergeführt, dessen Konstitution durch Abbau zum bekannten 3 β ,12 β -Diacetoxy-14-hydroxy-5 β ,14 β -ätiansäure-methylester (VII) bewiesen wurde. 3-Dehydro-bufalin (= Bufalon) (VIII) lieferte beim Umsatz mit *F. lini* 3-Dehydro-12 β -hydroxy-bufalin (IX) sowie ein Mischkristallisat von 2 weiteren, nicht identifizierten Stoffen. IX wurde auch aus V durch katalytische Dehydrierung mit O₂ und Pt bereitet. NaBH₄-Reduktion von IX ergab 3-Epi-bufalin (XII), das mikrobiologisch nicht gebildet wurde.

Organisch-chemische Anstalt der Universität, Basel

49. Über die Kohlenoxyd-Hydrierung an Rutheniumkatalysatoren

3. Mitteilung

Kohlenoxyd-Hydrierung zwischen 100 und 2000 at¹⁾

von P. Guyer, D. Thomas und A. Guyer

(24. I. 59)

Im Rahmen von Studien über die Kohlenoxyd-Hydrierung nach FISCHER-TROPSCH gelang es, durch Wahl von ganz reinem, mit Wasserstoff vorbehandeltem Ruthenium die Synthese so zu lenken, dass fast ausschliesslich feste, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe anfielen²⁾, und es konnte ein Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur eines Rutheniumkatalysators, wie sie mit Hilfe der Tieftemperatur-Stickstoffadsorptions-Methode bestimmt wird, und seiner Selektivität nachgewiesen werden³⁾. Für die Synthese hochmolekularer Produkte sind grosse Poren von Vorteil. Mit der dadurch bedingten Oberflächenverminderung war jedoch eine beträchtliche Erniedrigung des Gasumsatzes verbunden.

Während bereits aus den Versuchen von PICHLER⁴⁾ bekannt war, dass eine Erhöhung des Druckes und der damit verbundenen Verlängerung der Verweilzeit bei der Hydrierung eine Steigerung des Gasumsatzes und des prozentualen Anteils an Festparaffin zur Folge hat, wurde bisher noch nie der spezifische Einfluss des Druckes allein, d. h. unter Konstanthaltung der Kontaktzeit, auf Umsatz und Selektivität untersucht; PICHLER hatte immer gleiche Endgasgeschwindigkeit, und bei Steigerung des Druckes somit längere Verweilzeit.

In der hier referierten Arbeit wurden nun Untersuchungen über die kontinuierliche Kohlenoxyd-Hydrierung an Ruthenium bei 100 bis max. 2000 at durchgeführt, die dazu beitragen sollten, unter Beachtung der gegenseitigen Wechselwirkungen den spezifischen Einfluss von Druck, Temperatur und Verweilzeit auf den Synthese-

¹⁾ Vortrag an der Sommersversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft in Glarus am 13./14. September 1958 (gekürzte Fassung).

²⁾ A. GUYER, P. GUYER, F. SCHNEIDER & H. R. MARFURT, *Helv.* **38**, 798 (1955).

³⁾ A. GUYER, J. JUTZ & P. GUYER, *Helv.* **38**, 971 (1955).

⁴⁾ H. PICHLER & H. BUFFLEB, *Brennstoff-Chemie* **21**, 257 (1940).

verlauf in Richtung zu festen Paraffinen aufzuklären. Fig. 1 zeigt nun, dass mit Erhöhung des Druckes von 100 auf 1000 at der Umsatz auch bei Konstanthaltung der Verweilzeit einen Anstieg auf nahezu das Vierfache aufweist, und zwar bei allen gemessenen Temperaturen.

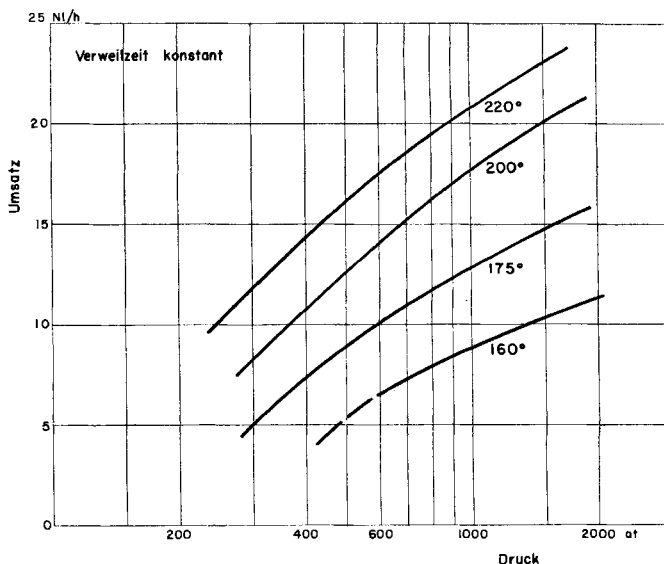


Fig. 1. Umsatz in Funktion von Druck und Temperatur

Die Selektivität hingegen wird durch den Druck entgegen den bisherigen Ansichten praktisch nicht beeinflusst, wohingegen die Temperatur die ausschlaggebende Rolle spielt (Fig. 2).

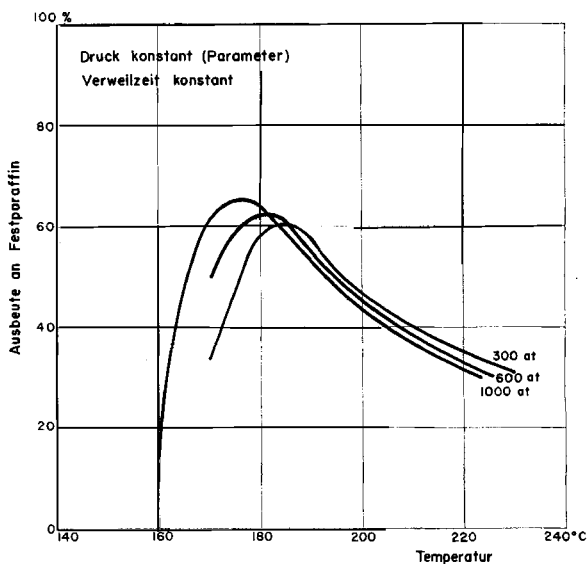


Fig. 2. Ausbeute an Festparaffinen in Funktion der Temperatur bei verschiedenen Drucken

Eine bedeutende Zunahme an Festparaffin kann mit sinkender Temperatur festgestellt werden mit einem deutlichen Maximum, dessen Lage durch den Druck beeinflusst wird. Bei Unterschreitung dieser Temperatur bricht die Katalyse ab, die Hydrierung verläuft nur noch unvollständig. Bei höherem Druck ist auch bei Konstanthaltung der gemessenen Temperatur infolge des viel höheren Umsatzes und der stark exothermen Reaktionswärme die effektive Temperatur im Innern des Katalysators etwas höher, und dies dürfte die Erklärung sein, warum mit steigendem Druck ein kleiner Rückgang an Festparaffin festgestellt werden kann.

Eine Drucksteigerung erlaubt hingegen, die gemessene Reaktionstemperatur bedeutend zu senken, ohne dass hiedurch der Umsatz verringert wird oder die Synthese unvollständig verlaufen würde. Die Temperatursenkung bewirkt aber eine Erhöhung des Hartparaffin-Anteiles.

Fig. 3 zeigt den Einfluss der Drucksteigerung auf die Selektivität unter gleichzeitiger Senkung der Temperatur, so dass der Umsatz konstant bleibt. Bei dem angegebenen Umsatz von 11,5 Nl Synthesegas/h und 3 g Rutheniumkatalysator auf Kupferträger kann die Ausbeute an Festparaffin durch Erhöhung des Druckes von 200 auf 1000 at von 35 auf 65% gesteigert werden.

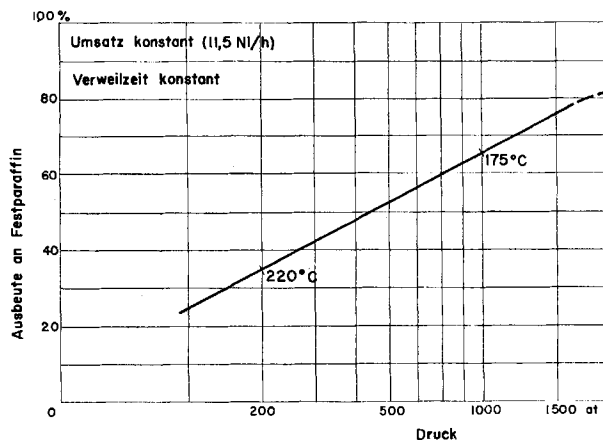


Fig. 3. Ausbeute an schwerflüchtigen Produkten in Funktion des Druckes bei konstanter Kontaktzeit und konstantem Umsatz

Apparatives: Es wurde eine Apparatur aufgebaut, die gestattete, Hydrierungen unter Drucken bis 2000 at durchzuführen und hiebei die Anfangs- und End-Gasmengen genau zu messen.

Die Apparatur war so voll automatisiert, dass sie praktisch während eines Versuches, der je nach Umsatz 6–20 Tage dauerte, ohne Aufsicht Tag und Nacht durchgehend in Betrieb gehalten werden konnte.

Das Mischgas der Zusammensetzung $2 \text{H}_2 + \text{CO}$ wird auf 3000 at periodisch in eine Vorratsflasche (1) komprimiert. Von hier gelangt es über ein automatisches Druckreduzierventil (4) in die Synthese-Apparatur.

Die Gasmenge wird bis 1000 at mit Hilfe eines registrierenden Gasmengenmessers (7) bestimmt, oberhalb 1000 at durch zeitliche Druckabnahme in einem thermostatierten Kleinbehälter (2).

Der Druck der Apparatur wird über eine Druckmesszelle (6) auf einem Kompensations-schreiber kontrolliert.

Eisencarbonylspuren werden mittels eines Aktivkohlefilters (8) entfernt.

Der Synthese-Ofen (9) enthielt 3 g Ruthenium auf 10 ml Kupfergranulat und war mit einer elektrischen Heizung mit Feinstregulierung versehen.

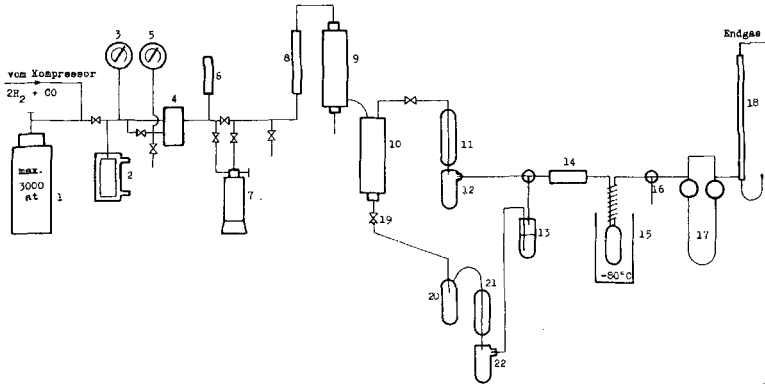


Fig. 4. Apparatur zur kontinuierlichen Hydrierung von CO (2000 at)

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| 1 Gasvorrat | 12 Vorlage |
| 2 thermostatiertes Vorratsgefäß | 13 Blasenähler |
| 3 Manometer (Primärdruck) | 14 Trockenturm |
| 4 Reduzierventil | 15 Kühlspirale |
| 5 Manometer (Hilfsdruck) | 16 Gasentnahme für Analysen |
| 6 Messzelle für Druckschreiber | 17 Strömungsmesser |
| 7 Gasmengenmesser (1000 at) | 18 Endgas-Geschwindigkeitsmessbürette |
| 8 Aktivkohlefilter | 19 Produktentablass |
| 9 Synthese-Ofen | 20 Produktenvorlage |
| 10 Druckvorlage | 21 Kühler |
| 11 Kühler | 22 Vorlage |

Die gasförmigen und kondensierten Syntheseprodukte gelangen in den Druckabscheider (10). Das Gas wird entspannt, gekühlt (11), getrocknet (14) und tiefgekühlt (15), wobei entstehende gasförmige Kohlenwasserstoffe auskondensiert werden. Der Rest an umgesetztem $\text{CO} + \text{H}_2$ enthält nur sehr kleine Mengen CH_4 und CO_2 , so dass die Endgasmenge hier direkt bestimmt werden kann (17, 18). Die kondensierten Kohlenwasserstoffe werden bei 150° abgelassen (19), vom mitgerissenen Gas befreit und anschliessend mittels Destillationsanalyse in schwer- und leichtflüchtige Produkte (-80° bis $+250^\circ$) aufgetrennt.

Zusammenfassung

Während durch die Veröffentlichungen von PICHLER & BUFFLEB bekannt war, dass eine Erhöhung des Druckes und der damit verbundenen Verlängerung der Verweilzeit bei der Hydrierung von Kohlenoxyd nach FISCHER-TROPSCH eine Steigerung des Gasumsatzes und des Festparaffin-Anteiles zur Folge hat, wurde erstmals der spezifische Einfluss des Druckes allein auf Umsatz und Selektivität, unabhängig bzw. unter Konstanthaltung der Kontaktzeit, im Druckbereich von 100–2000 at untersucht. Eine vollautomatische Kleinanlage diente für die meist ca. 100 Std. dauernden Versuche.

Es konnte hiebei nachgewiesen werden, dass mit zunehmendem Druck auch bei Konstanthaltung der Verweilzeit der Umsatz praktisch linear zunimmt. Die Selektivität, d. h. die prozentuale Produktverteilung, ist hingegen im Gebiet von 200 bis 2000 at vom Druck praktisch unabhängig. Die Anwendung von hohen Drucken gestattet jedoch ein Arbeiten bei tieferen Temperaturen mit guten Umsätzen und ermöglicht damit eine Verschiebung der Selektivität in Richtung auf Festparaffine.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich