

Aktivierte Adsorption von Wasserstoff an Kohle und ihr Einfluss auf die katalytische Wirksamkeit der Kohle

Von *R. Burstein* und *P. Kaschtanoff*

Um die chemischen Eigenschaften von an Kohle bei hoher Temperatur adsorbiertem Wasserstoff aufzuklären, haben wir die Reaktionen der para-ortho-Umwandlung des Wasserstoffs und der Äthylenhydrierung untersucht.

Bei diesen Versuchen wurde die Kohle bei 950°C entgast. In den Fällen, in denen sie vorher mit Luft in Berührung war, dauerte die Entgasung 48 Stunden; handelte es sich dagegen um die Entfernung von aktiviert-adsorbiertem Wasserstoff von der Oberfläche, so dauerte die Entgasung 12—15 Stunden.

Para-ortho-Wasserstoff-Umwandlung

Wie Bonhoeffer, Farkas und Harteck¹ zeigten, sind auf der Kohlenoberfläche zwei verschiedene Umwandlungsreaktionen der einen Wasserstoff-Modifikation in die andere möglich: die eine verläuft bei niedrigen Temperaturen und die andere bei hohen. Der erste Vorgang wurde von diesen Verfassern als monomolekulare Umwandlung des Wasserstoffs in der Oberflächenschicht betrachtet, die ähnlich verläuft wie die Umwandlung in Gegenwart von paramagnetischen Stoffen, und dies führt zu der Vermutung, dass die Oberfläche der Kohle paramagnetische Zentren enthält. Der zweite Vorgang geht nach der Ansicht der genannten Forscher über aktivierte Adsorption von Wasserstoff an Kohle. Die Kurve, die die Temperaturabhängigkeit der para-ortho-Umwandlung wiedergibt, hat dieselbe Form wie die Adsorptionsisobare.

Harkness und Emmett² wie auch Rummel³ zeigten,

¹ Bonhoeffer, Farkas u. Harteck, Z. physik. Chem., Abt. B, **21**, 225 (1933).

² Harkness u. Emmett, J. Amer. chem. Soc. **56**, 3496 (1933).

³ Rummel, Z. physik. Chem., Abt. A, **167**, 221 (1933).

dass der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Wasserstoff die Aktivität des Katalysators in Bezug auf die ortho-para-Umwandlung des Wasserstoffs bei 90° K vermindert.

Wir haben die Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit der para-ortho-Wasserstoff-Umwandlung von der im Gebiete der aktivierten Adsorption adsorbierten Gasmenge untersucht. Diese Versuche wurden wie folgt ausgeführt. Nach der Entgasung wurde die im Gefäss befindliche Kohle bis zur Temperatur der Wasserstoffadsorption abgekühlt und schliesslich nach der Adsorption einer bestimmten Gasmenge auf Zimmertemperatur abgekühlt.

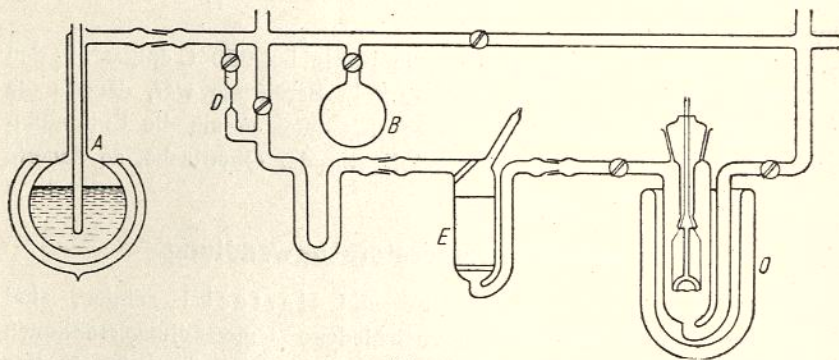


Abb. 1.

Die Herstellung eines 47 $\%$ -igen Gemisches von para-Wasserstoff geschah mittels Adsorption des Wasserstoffs an der im Kolben A befindlichen Kohle (Abb. 1). Beim Verdampfen wurde dieses Gemisch im Kolben B gesammelt. Zur Messung der Konzentration des para-Wasserstoffs benutzten wir nach Bonhoeffer⁴ die Widerstandsänderung eines Fadens, welche infolge des Unterschiedes in den spezifischen Wärmen zwischen gewöhnlichem Wasserstoff und an para-Wasserstoff angereichertem Wasserstoff auftritt. Diese Messungen wurden im Gefäss C ausgeführt, in dem ein Faden von 6—7 μ Durchmesser aufgespannt war. Zur Kontrolle des Fadens wurden vor und nach jedem Versuch Messungen an gewöhnlichem Wasserstoff und am 47 $\%$ -igen Gemisch angestellt. Nach Prüfung des Fadens

⁴ Bonhoeffer u. Harteck, Z. physik. Chem., Abt. B, 4, 113 (1929).

leitete man den Wasserstoff durch die Kapillare *D* in das Gefäß *E*, worin sich die untersuchte Kohle befand. Dabei wurden die Menge des durchgeleiteten Wasserstoffs und die Zeit, während welcher der Wasserstoff das Reaktionsgefäß passierte, bestimmt.

Diese Versuche zeigten, dass die Geschwindigkeit der para-ortho-Wasserstoff-Umwandlung bei Zunahme der bei hoher Temperatur adsorbierten Gasmenge fällt, wobei die der halben Umwandlungszeit reziproke Grösse $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ mit steigender adsorbierter Wasserstoffmenge linear abnimmt. In Abb. 2 ist auf der Abszissenachse die pro Gramm Kohle bei verschiedenen Temperaturen adsorbierte Wasserstoffmenge und auf der Ordinatenachse die $\frac{1}{\tau}$ pro-

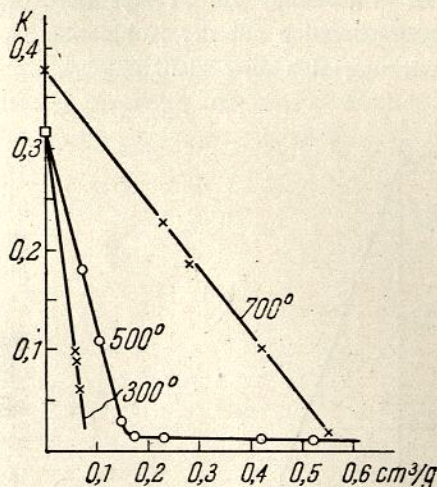


Abb. 2.

portionale Grösse K aufgetragen. Dieselbe Gesetzmässigkeit gilt im Falle der Adsorption bei 300, 500 und 700°C *.

Bei Adsorption von 0,17 ccm Wasserstoff pro g Kohle (bei 500°C), ist die Reaktionsgeschwindigkeit 30—40 mal geringer als an reiner Kohle. Die in diesem Falle adsorbierte Wasserstoffmenge entspricht der Bedeckung von weniger als dem tausendsten Teile der Oberfläche. Eine weitere Zunahme der adsorbierten Wasserstoffmenge bleibt praktisch ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die vergiftende Wirkung des Wasserstoffs nimmt mit steigender Temperatur der Adsorption ab; so ergeben 0,067 ccm adsorbierten H₂ pro g Kohle bei 300, 500 bzw. 800°C eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 5,5; 1,7 bzw. 1,1-fache im Vergleich mit reiner Kohle.

* Die Versuche wurden mit einem und demselben Kohlepräparat ausgeführt, aber zur Zeit der Durchführung der Versuche mit Wasserstoff, der bei 700°C adsorbiert worden war, hatte sich die Aktivität der reinen Kohlenoberfläche etwas erhöht.

Die Verminderung der Umwandlungsgeschwindigkeit in Gegenwart von adsorbiertem Gas ist offenbar so zu deuten, dass die aktiven Zentren, an welchen die Umwandlung vor sich geht, während des Prozesses der aktivierten Adsorption durch Wasserstoff besetzt werden. Bei Erhöhung der Temperatur der Wasserstoffadsorption werden wahrscheinlich auf der Kohlenoberfläche neue Zentren wirksam, deren Wirkung sich aber nicht äussert, wenn die Umwandlung bei Zimmer-

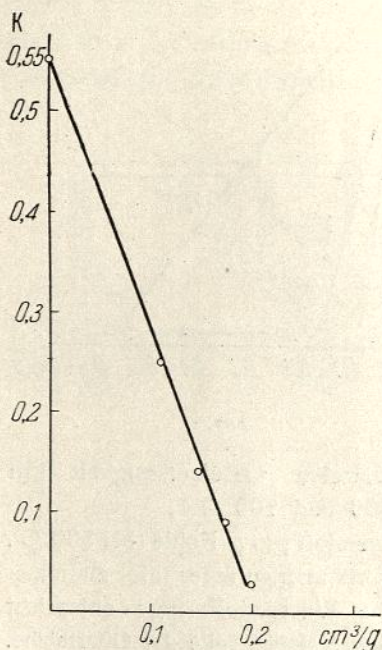


Abb. 3.

temperatur durchgeführt wird. Der bei hoher Temperatur adsorbierte Wasserstoff verteilt sich zwischen alle aktiven Zentren, die bei der gegebenen Temperatur vorhanden sind.

Somit kann die Wasserstoffmenge, deren Adsorption bei verschiedenen Temperaturen zur Vergiftung der Oberfläche erforderlich ist, als Mass der Anzahl aktiver Stellen dienen, die am Vorgang der aktivierten Adsorption bei den betreffenden Temperaturen teilnehmen.

Die vergiftende Wirkung des bei hoher Temperatur adsorbierten Wasserstoffs äussert sich, auch wenn die Umwandlung bei -80°C vollzogen wird, wobei der Effekt ungefähr derselbe ist wie bei Zimmertemperatur. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei -80°

von der adsorbierten Menge ist in Abb. 3 dargestellt. Eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet man auch, wenn die para-ortho-Umwandlung bei 300°C vor sich geht. Diese Messungen werden durch den Umstand erschwert, dass eine Vergiftung der Kohle durch den Wasserstoff auftritt, der während der Reaktion zusätzlich adsorbiert wird.

[Die Umwandlung wurde im Laufe der letzten Monaten bei 300°C sowohl mit reiner Kohle als auch mit Kohle angeführt, auf welcher früher verschiedene Mengen von Wasserstoff (bei 300°C) adsorbiert

Damit eine etwaige Vergiftung die Beobachtungen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht störe, wurde bei diesen Versuchen ein rascher Wasserstoffstrom durch die Kohle geleitet (2—4 Min.) und die Halbwertszeit aus den Resultaten berechnet. Man bekommt dabei eine Kurve, die der bei der Temperatur der flüssigen Luft erhaltenen sehr ähnlich aussieht. Aus diesen Versuchen folgt, dass bei vergifteter Kohle die Reaktionsgeschwindigkeit viel stärker von der Temperatur beeinflusst wird als bei reiner. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei 300 und 20° ist 1,6 für eine reine Kohlenoberfläche und ca. 11—12 für eine vergiftete.

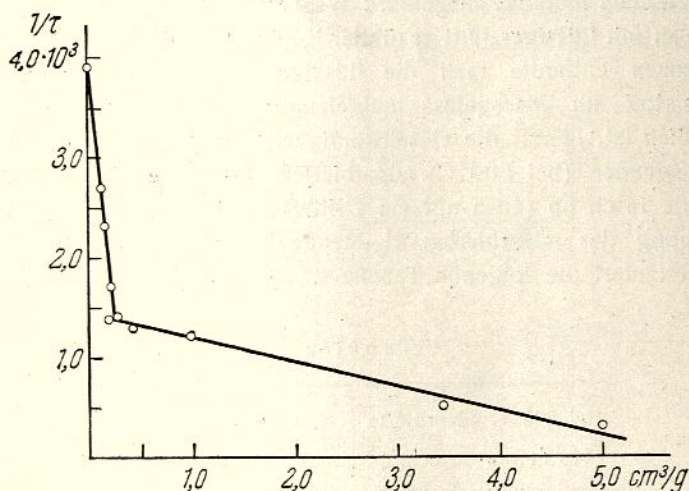


Abb. 4.

Gewöhnlich wird angenommen, dass die para-ortho-Umwandlung bei hohen Temperaturen über ein Zwischenstadium der aktivierten Adsorption verläuft. Unsere Versuche zeigen, dass das Zwischenstadium, das der katalytischen Reaktion zugrunde liegt, jedenfalls nicht identisch ist mit der Art der Adsorption, die durch Adsorptionsversuche der Beobachtung zugänglich gemacht wird. Wenn die Hochtemperaturumwandlung tatsächlich mit einem Zerfall in Atome verbunden ist, so muss man annehmen, dass die gebildeten Atome schon weiter reagieren, bevor sie ihre Überschussenergie abgegeben haben und in einen festeren Bindungszustand übergegangen sind, welcher die Vergiftung der Oberfläche bewirkt.

Die von uns beobachteten Änderungen der katalytischen Aktivität in Gegenwart von aktiviert-adsorbiertem Gas können nicht durch Änderung der van der Waalsschen Adsorption erklärt werden, weil unsere Versuche zeigten, dass die letztere durch geringe Mengen (0,17 ccm/g) von aktiviert-adsorbiertem Wasserstoff praktisch nicht beeinflusst wird.

Schliesslich wurden noch einige Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt. Sie zeigten, dass die vergiftende Wirkung des aktiviert-adsorbierten Wasserstoffs bei -183°C denselben Charakter hat, wie bei anderen Temperaturen. Die Versuche wurden nach der statischen Methode ausgeführt: Wasserstoff (~ 8 ccm pro g Kohle) wurde an mit flüssiger Luft gekühlter Kohle adsorbiert; nach bestimmten Zeiträumen entfernte man die flüssige Luft, wobei der desorbierte Wasserstoff im Messgefäss aufgefangen wurde. Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, nimmt die Geschwindigkeit der para-ortho-Umwandlung bei steigender (bei 500°C) adsorbierter H_2 -Menge bis 0,19 ccm pro g Kohle rasch ab (etwa auf ein Drittel) und nimmt dann bei weiterer Steigerung der adsorbierten H_2 -Menge langsamer ab. Diese Erscheinung erläutert die folgende Tabelle 1.

Tabelle 1

Bei 500°C adsorbierte H_2 -Menge in ccm/g	Halbwerts- zeit in sec	$\frac{1}{\tau} \cdot 10^3$
Reine Kohle	258	3,9
"	255	3,9
0,09	336	2,7
0,13	435	2,3
0,18	600	1,7
0,19	720	1,4
0,25	720	1,4
0,40	780	1,3
0,97	840	1,2
3,44	1 920	0,5
5,00	2 910	0,3

Aus unseren Versuchen kann man schliessen, dass eine geringe Anzahl von aktiven Stellen auf der Kohlenoberfläche auftritt, welche in erster Linie vergiftet werden und für die Reaktion der para-orhto-Umwandlung bei Zimmertemperatur und -80°C entscheidend sind, wobei die Anzahl dieser Stellen bei allen Temperaturen ungefähr gleich bleibt. Bei Erniedrigung der Temperatur wächst die Wirksamkeit anderer in grösser Zahl vorhandener aktiver Stellen, die durch den aktiviert-adsorbierten Wasserstoff ebenfalls vergiftet werden.

Hydrierung von Äthylen

Diese Versuche wurden mit zwei Kohlenarten, — aschenfreier aktivierter Kohle und einer Kohle mit einem Platingehalt von $0,2\%$ — ausgeführt.

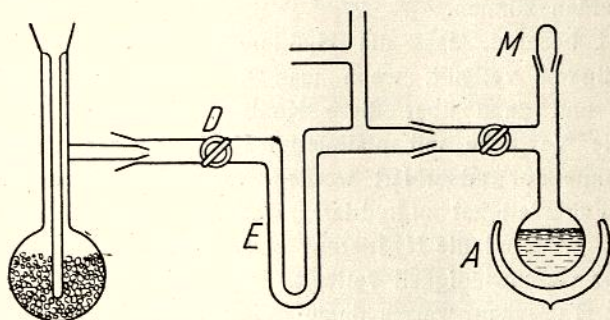


Abb. 5.

Die Entgasung der Kohle und die Adsorption des Wasserstoffs geschahen wie oben beschrieben. Die Adsorption des Wasserstoffs wurde bei 300°C vollzogen. Nach der Adsorption des Wasserstoffs wurde an der abgekühlten Kohle eine äquivalente Menge von Äthylen adsorbiert. Zur Herstellung des Äthylens benutzten wir die Zersetzung von Äthylenbromid an verkupferten Zink; das erhaltene Äthylen wurde mit Wasser gewaschen, dann durch eine Falle mit fester Kohlensäure geleitet und schliesslich mehrmals bei der Temperatur der flüssigen Luft fraktioniert. Die Bestimmung des Äthylens und des entstandenen Äthans geschah durch Absorption dieser Gase mit Hilfe von Brom. Das Äthylen und Äthan wurden in dem U-Rohr *E* (Abb. 5), das in flüssige Luft getaucht war, kondensiert, der Hahn *D* geschlossen und nach dem Verdampfen der Gase aus der Falle der Druck gemes-

sen. Sodann kondensierte man das Äthylen und das Äthan mit Hilfe von flüssiger Luft im Kolben A, wo sich eine titrierte Bromlösung befand. Vor der Kondensation des Äthylens und des Äthans wurde der Kolben A evakuiert. Nun nahm man den Kolben A aus der Apparatur heraus und bestimmte das Äthylen durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung (Zugabe der Lösung durch den Schliff M); die Äthanmenge ergab sich aus der Differenz.

Die Kohle, an welcher Wasserstoff bei hoher Temperatur und Äthylen bei Zimmertemperatur adsorbiert waren, liess man 20 Stunden stehen.

Die Versuche zeigten, dass das gesamte Äthylen auch noch nach so langer Verweilzeit der beiden Gase an der Kohlenoberfläche bei Zimmertemperatur und sodann der Wasserstoff bei 800°C in Freiheit gesetzt werden können.

Es ist bekannt, dass die Hydrierung des Äthylens mit grosser Geschwindigkeit verläuft, wenn man an platinierter Kohle Äthylen adsorbiert und dann über diese Kohle Wasserstoff leitet. Dagegen zeigten die Versuche mit platinierter Kohle, an der Wasserstoff bei hoher Temperatur adsorbiert worden war, dass dieser Wasserstoff nicht die Fähigkeit hat zu hydrieren, weder bei Zimmertemperatur noch bei 250°C während die Hydrierung eines Gemisches von $C_2H_4 + H_2$ mit grosser Geschwindigkeit verläuft.

Diese Tatsachen weisen darauf hin, dass die bei der aktivierten Adsorption gebildeten Wasserstoffatome durch die Kohlenoberfläche zu fest gebunden werden, um an der Reaktion der Hydrierung teilnehmen zu können.

Karpow-Institut für Physikalische Chemie,
Abteilung für Oberflächenerscheinungen.
Moskau.