

Über den Katalysenmechanismus der Oxydation von Kohlenoxyd auf der Hopcaliteoberfläche

I. Die Vergiftung des Hopcalites durch Wasserdampf

Von *N. Schurmowskaja* und *B. Bruns*

Die Erforschung der Abhängigkeit der Giftstoffmenge, die sich auf der Oberfläche des Katalysators befindet, von der Aktivität des letzteren gibt uns wertvolle Kenntnisse über die Oberflächenstruktur. Durch Einführung von immer grösseren Mengen des Giftstoffes (progressive Vergiftung) und Bestimmung der katalytischen Aktivität des Katalysators, können wir die Frage beantworten, welcher Teil der Oberfläche katalytisch aktiv ist und ob dieser Teil in katalytischer Hinsicht homogen ist.

Um derartige Schlussfolgerungen auf Grund der Daten über die progressive Vergiftung über die Oberflächenstruktur des Katalysators zu ziehen, müssen wir annehmen, dass das Adsorptionspotential der einzelnen Teile der Oberfläche bezüglich des Giftstoffes von ihrer katalytischen Aktivität abhängt. Die letztere Annahme stützt sich auf eine Reihe von Beobachtungen, aus denen hervorging, dass oft ganz unbedeutende Mengen des Giftstoffes, die viel geringer sind als zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche nötig wäre, ausreichen, um die Aktivität des Katalysators völlig zu zerstören. Folglich wird der Giftstoff in erster Linie auf den katalytisch aktiven Teilen adsorbiert.

Wenn wir noch eine Parallelität zwischen der katalytischen Aktivität der verschiedenen Teile und ihrer Adsorptionsfähigkeit annehmen, so müssen die ersten Portionen des Giftstoffes die Aktivität stark herabsetzen und die nächsten mit zunehmender Ausfüllung der Oberfläche immer weniger und weniger. Wenn auf der Oberfläche eine grosse Mannigfaltigkeit an aktiven Teilen vorhan-

den ist mit stetigem oder fast stetigem Übergang von aktiveren zu weniger aktiven, dann kommt die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Erfüllung der Oberfläche durch eine fließende Kurve zum Ausdruck. Zu einem derartigen Bild der Vergiftung führt die Taylorsche¹ Theorie der aktiven Teile, die eine grosse Mannigfaltigkeit ihrer Typen annimmt. Eine solche Abhängigkeit wurde von Pease² bei der Untersuchung der Hydrierung des Äthylens auch auf metallischem Kupfer, das mit verschiedenen Mengen Kohlenoxyd vergiftet war, beobachtet. Hieraus zog Pease die Schlussfolgerung, dass auf der Kupferoberfläche verschiedenartige aktive Teile mit stetigem oder fast stetigem Übergang von weniger aktiven zu aktiveren vorhanden sind. Jedoch wurde in den Versuchen von Pease die Kohlenoxydmenge, die sich während des Hydrierungsprozesses auf der Kupferoberfläche absetzte, nicht mit genügender Genauigkeit berücksichtigt. Pease bestimmt die Adsorption des Kohlenoxyds auf dem Kupfer in Abwesenheit anderer Gase und nimmt an, dass dieselbe sich nicht ändert, nachdem auf den Katalysator ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff gerät. Obwohl Kohlenoxyd bedeutend stärker als Wasserstoff und Äthylen adsorbiert wird, so ist es doch gewagt, die vollständige Erhaltung des adsorbierten Kohlenoxyds nach dem Einlassen des reagierenden Gemisches anzunehmen. Daher sind wir der Meinung, dass die von Pease erhaltene Abhängigkeit und die von ihm gezogene Schlussfolgerung über das Vorhandensein einer sehr grossen Zahl von Teilen verschiedener Aktivität auf der Kupferoberfläche nicht zuverlässig sind.

Einen grossen Raum widmet in seinen Untersuchungen den Vergiftungserscheinungen Maxted³, der die Vergiftung von Platinmoor als Katalysator bei den Reaktionen der Hydrierung der Doppelbindung und des Zerfalls von Wasserstoffsperoxyd untersuchte. In allen von ihm untersuchten Fällen wurde eine lineare Abhängigkeit der absorbierten Giftstoffmenge von der Aktivität des Katalysators gefunden. Die lineare Abhängigkeit wurde bei der Vergiftung des Platinmoors mit den verschiedenen Verbindungen HgCl_2 , CS_2 , As_2O_3 , $\text{Ph}(\text{NO}_2)_2$ u. a. beobachtet, wobei immer die vollständige Vergiftung,

¹ H. Taylor, Proc. Roy. Soc., (A) **108**, 105 (1925).

² Pease a. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1235 (1925).

³ E. Maxted, J. Chem. Soc., **117**, 1501 (1920); **121**, 1760 (1922); **127**, 73 (1925).

unabhängig von der Temperatur, bei ein und derselben Menge des adsorbierten Stoffes eintrat.

Auf Grund der durchgeführten Arbeiten kommt Maxted zu dem Schluss, dass auf dem Platin keine Stellen verschiedener Aktivität vorhanden sind, d. h. dass seine Oberfläche in katalytischer Hinsicht homogen ist. Einen wesentlichen Mangel in seinen Untersuchungen stellt der Umstand dar, dass von ihm die Möglichkeit einer Veränderung bei der Bedeckung der Oberfläche mit dem Giftstoff während der Reaktionen, welche auch bei Pease unter dem Einfluss der reagierenden Stoffe auftreten könnte, nicht in Betracht gezogen wird.

In den Arbeiten von Almquist⁴ und Emmett⁵ wurde die Vergiftung von Eisenkatalysatoren durch Sauerstoff bei der Ammoniaksynthese untersucht. Bei der Einführung von Sauerstoff oder Wasserdämpfen in ein Gemisch von $N_2 + H_2$ stellte sich ein Gleichgewicht zwischen der auf der Katalysatoroberfläche und der im Gasmedium befindlichen Sauerstoffmenge ein. Folglich stellt in dem betrachteten Falle die Vergiftung einen völlig umkehrbaren Prozess dar, was vom Autor auch experimentell gezeigt wurde. Der Katalysator erlangt unmittelbar nach der Entfernung des Sauerstoffs aus der Gasphase seine ursprüngliche Aktivität wieder.

Irgendetwas Bestimmtes auf Grund der in der Arbeit angeführten Daten über die Abhängigkeit der Giftstoffmenge auf dem Eisen und seiner Aktivität zu behaupten ist ausserordentlich schwer, da nicht die vollständige Vergiftung des Katalysators erreicht wurde.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Russel⁶ über die Sauerstoffvergiftung des Kupfers bei der Hydrierung des Äthylens wurde, in Abhängigkeit von den Bedingungen, bei welchen sich der Sauerstoff auf dem Katalysator fixierte, sowohl eine lineare wie auch nichtlineare Abhängigkeit gefunden.

In seiner Arbeit macht der Autor einen Unterschied zwischen „direkter“ und „indirekter“ Vergiftung. Mit „direkter“ Vergiftung bezeichnet er das Ergebnis der unmittelbaren Wirkung von Sauerstoff auf Kupfer. Die hierbei erhaltene Abhängigkeit der Aktivität von

⁴ J. A. Almquist a. S. A. Black, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2318 (1926).

⁵ P. S. Emmetta, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., **52**, 2682 (1930).

⁶ W. Russela, L. Ghering, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2544 (1935).

der sorbierten Sauerstoffmenge wird durch eine Gerade ausgedrückt. Russel ist der Meinung, dass wir bei der „direkten“ Vergiftung keine richtige Vorstellung von der Aktivität der einzelnen Stellen der Oberfläche erhalten, da die Vergiftung in diesem Falle nicht spezifisch ist. Unter nichtspezifischer Vergiftung versteht er eine solche, wo keine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der Oberflächenstellen von der durch die Adsorption des Giftstoffes ausgeschlossenen Stellen existiert. Die Ursache der letzteren Erscheinung beruht nach Russels Ansicht darin, dass die Sauerstoffmoleküle sich auf den Stellen fixieren, auf welche sie stossen, und ihr weiterer Platzwechsel geht unter grosser Aktivierungswärme vor sich. Man muss diesen Vorstellungen Russels zustimmen, und wir kommen unvermeidlich bei der Analyse irgendeines Vergiftungsprozesses, in welchem der Giftstoff vom Katalysator nichtumkehrbar adsorbiert wird, zu dieser Schlussfolgerung.

Die zweite „indirekte“ Art der Vergiftung nach Russel, die auf der allmählichen Ablösung des Sauerstoffs durch den Wasserstoff beruht, gibt keine lineare Abhängigkeit der auf der Oberfläche befindlichen Sauerstoffmenge von der katalytischen Aktivität. Russel glaubt, dass er in diesem Falle, eine Vergiftungsart der Oberfläche gefunden hat, die gestattet, die Stellen verschiedener Aktivität aufzufinden. Uns erscheint jedoch die „indirekte“ Vergiftung wenig überzeugend. Bei vollständiger Reduktion der Kupferoberfläche erhält der Autor eine Aktivität, die die Aktivität des Ausgangskatalysators einige Male übertrifft. Dies weist darauf hin, dass sich in diesem Falle eine Oberfläche, die sich in ihren Eigenschaften von der ursprünglichen unterscheidet, gebildet hat.

Nach der angegebenen Methodik könnte man noch eine Reihe von Vorstellungen entwickeln, aber eine derartige Methode für die Erforschung der Vergiftungserscheinungen ist wenig lehrreich und verdient keine ernstere Analyse.

Burstein und Kaschtanoff⁷ untersuchten die Vergiftung von Kohle mit aktiviert-adsorbiertem Kohlenstoff bei der Para-Ortho-Wasserstoffumwandlung. Die Abhängigkeit der Aktivität von der Giftstoffmenge auf der Katalysatorenoberfläche wird von den genannten Autoren durch eine gebrochene Linie zum Ausdruck gebracht,

⁷ R. Burstein u. Kaschtanow, Acta Physicochimica URSS, 1, 465 (1934); Trans. Farad. Soc., 32, 823 (1936).

die aus zwei Teilen besteht. Der erste Teil entspricht dem schnellen Abfallen der Aktivität in Abhängigkeit von der Ansammlung des Giftstoffes auf der Oberfläche und der zweite — dem langsamen. Im betrachteten Falle ist eine klare lineare Abhängigkeit in beiden Teilen zu beobachten, die ganz offenbar auf das Nichtvorhandensein eines stetigen Überganges von Stellen grosser zu kleiner Aktivität hinweist.

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, dass es gegenwärtig schwierig ist, mit Bestimmtheit zu sagen, ob sich der Charakter der aktiven Oberflächenstellen eines festen Katalysators stetig oder unstetig ändert.

Für uns war es von Interesse, die Vergiftung des Katalysators durch einen solchen Stoff zu untersuchen, der auf seiner Oberfläche umkehrbar adsorbiert wird, was die Verteilung des Giftstoffes gemäss dem Adsorptionspotential der Oberfläche vollkommen garantieren würde.

Als Beispiel hierfür wurde die Oxydation von Kohlenoxyd auf Hopcalite gewählt, die in Gegenwart von Wasserdampf stark verzögert wird.

Bekanntlich stellt Hopcalite, das eine Mischung von Mangan-superoxyd und Kupferoxyd ist, einen stark oxydierenden Katalysator dar, der imstande ist, Kohlenoxyd in Kohlensäure bei Temperaturen bis zu -20°C zu verwandeln.

Experimenteller Teil

Das von uns verwendete Hopcalite bestand aus 70% MnO_2 und 30% CuO und wurde nach der Methode von Whitzell und Frazer⁸ zubereitet. Das Kohlenoxyd wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ameisensäure erhalten und beim Hindurchgehen durch eine 10% -ige Alkalilösung von CO_2 gereinigt.

Die Versuche wurden unter dynamischen Bedingungen mit der Apparatur, die in Fig. 1 abgebildet ist, ausgeführt. Die Bedeutung der Apparaturteile wird aus der nachfolgenden Beschreibung klar. Das Kohlenoxyd, dessen Geschwindigkeit mit dem Rheometer *a* kontrolliert wurde, trat aus dem Gasometer *b* in das System ein.

⁸ W. A. Whitzell a. J. C. W. Frazer, J. Am. Chem. Soc., 45: 2741 (1923).

Durch die Kolonne *c*, die mit Silikagel gefüllt war, wurde Luft hindurchgesaugt, deren Geschwindigkeit mit dem Rheometer *d* gemessen wurde. Beide Gase vermischten sich in dem Mischer *f* und gingen durch eine mit Natronkalk gefüllte Röhre *e*.

Wenn ein trockenes Gemisch erforderlich war, dann trat das Gas in zwei hintereinander befindliche Kolonnen *g* und *h*, die mit Glasperlen gefüllt waren, die ständig von starker Schwefelsäure berieselt wurden.

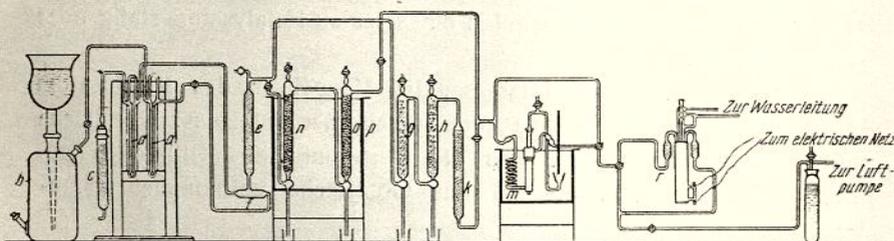


Fig. 1.

Da konzentrierte Schwefelsäure kleine Mengen von Säuredämpfen abgibt, so wurden letztere im Rohr *k* entfernt, das mit Eisenspänen, die mit geschmolzenem Ätzkali⁹ bedeckt waren, gefüllt war. Aus dem Rohr *k* trat das Gas in das Reaktionsrohr *m*, das ausführlicher in Fig. 2 dargestellt ist.

Bei Benötigung eines feuchten Gemisches ging die Luft durch die Kolonnen *n* und *o*, die in einem Thermostat *p* (Fig. 1) untergebracht und mit Perlen gefüllt waren, die von einer Schwefelsäurelösung bestimmter Konzentration berieselt waren.

Dies ermöglichte, dem Gemische mit genügender Konstanz, die gewünschte Feuchtigkeit zu geben.

Die in der Katalysatorschicht nicht reagierte Kohlenoxydmenge wurde mittels des von Katz¹⁰ vorgeschlagenen Thermoanalysators bestimmt. Das Arbeitsprinzip des Thermoanalysators beruht darin, dass das Kohlenoxyd in der Hopcaliteschicht, das sich in einem

⁹ A. Lamb a. W. Vail, J. Am. Chem. Soc., 47, 123 (1925).

¹⁰ S. H. Katz, D. A. Reynolds, A. W. Frevert a. J. A. Bloomfield, „A Carbon Monoxide Recorder and Alarm“, Techn. Paper. Bureau of Mines No. 335, 35 (1926).

Rohr, das von den Dämpfen kochenden Wassers erwärmt wird, verbrannt.

Der Temperaturunterschied zwischen Hopcalite und dem umgebenden Medium wird durch ein Thermolement, das mit einem hochempfindlichen Galvanometer verbunden ist, gemessen.

Ein solches Gerät ermöglicht, ständig dem Verlauf der Reaktion im Rohr *k* zu folgen.

Das Reaktionsrohr wurde, zur besseren Abführung der bei der Verbrennung von CO auftretenden Wärme, aus rotem Kup-

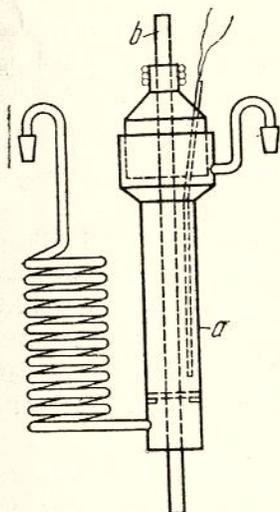


Fig. 2.

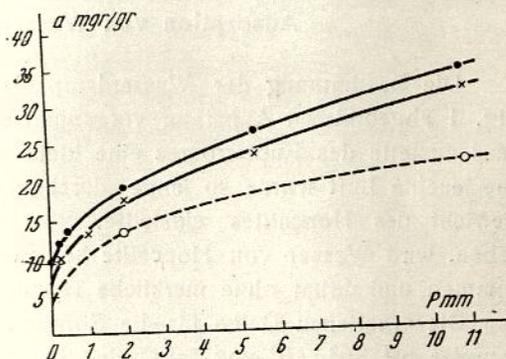


Fig. 3.

Adsorption von Wasserdampf bei \bullet -30° , \times -40° , \circ -50° .

fer hergestellt. Es bestand aus 2 Röhren *a* und *b* von verschiedenem Durchmesser, wobei die eine sich in der anderen befand (s. Fig. 2). Der Abstand zwischen den Wänden des Ringraumes, in welchem sich das Hopcalite befand, betrug 5 mm, was eine gute Abkühlung des Katalysators während der Reaktionsperiode gewährte. Das Reaktionsrohr befand sich in einem Wasserthermostat, der von einer kleinen Zentrifugalpumpe, die beständig Wasser durch den inneren Kanal pumpt, gekühlt wurde. Die Temperatur wurde mit einem Thermopaar kontrolliert, das anzeigte, dass die Temperatur im Innern der Katalysatorschicht die Temperatur des umgebenden Mediums um nicht mehr als $0,3^{\circ}$ überstieg.

Die in den Versuchen zur Verwendung gelangenden Hopcaliteproben wurden vorher im Trockenschrank 4 Stunden lang bei 180°C getrocknet, und die für die Versuche im trockenen Gasstrom

bestimmten wurden über konzentrierter Schwefelsäure in Exsikkatoren aufbewahrt. Für den Versuch jedoch im feuchten Gemisch muss das Hopcalite vorher bis zum Gleichgewichtszustand mit dem Dampfdruck des reagierenden Gasgemisches feucht gemacht werden. Die Befeuchtung des Hopcalites geschah in Exsikkatoren über Schwefelsäurelösungen von bestimmtem Dampfdruck.

Für jede Bestimmung wurde eine neue abgewogene Menge des Katalysator genommen, welche im Exsikkator bis zur Einstellung eines konstanten Gewichtes gehalten wurde.

Adsorption von Wasserdampf

Die Bestimmung der Wasserdampfadsorption wurde an der in Fig. 1 abgebildeten Apparatur vorgenommen, nur mit der Abänderung, dass anstelle des Kupferrohres eine kleine Glasröhre benutzt wurde. Die feuchte Luft wurde so lange durchgelassen bis sich konstantes Gewicht des Hopcalites einstellte. Wie unsere Versuche gezeigt haben, wird Wasser von Hopcalite bei niedrigen Temperaturen vollkommen umkehrbar ohne merkliche Hysteresis adsorbiert.

Die erhaltenen Daten für die Sorptionsisothermen des Wasserdampfes bei 30°, 40° und 50°C sind in Tabelle 1 angeführt und in Fig. 3 graphisch dargestellt. In Fig. 4 ist das Adsorptionspotential, das nach der Formel $A_x = RT \ln \frac{P_s}{P}$ berechnet wurde, in Abhängigkeit von der Menge des adsorbierten Stoffes, ausgedrückt in cm³/g, gegeben.

Tabelle 1

Nr.	Dampfdruck in mm	$t = 30^\circ\text{C}$	$t = 40^\circ\text{C}$	$t = 50^\circ\text{C}$
		a mg/g	a mg/g	a mg/g
1	0,26	12,4	10,5	—
2	0,99	16,4	13,8	—
3	1,96	20,0	18,3	14,0
4	5,44	27,1	23,8	—
5	10,88	34,5	29,8	22,5

Die erhaltenen charakteristischen Kurven dienen zur weiteren Bestimmung des Wasserdampfdrucks, den man im zu katalysierenden Gas-Luftgemisch erzeugen musste, damit keine Veränderung der vom Katalysator adsorbierten Feuchtigkeitsmenge einträte.

Katalysatorenaktivität

In allen Versuchen wurde ein Gemisch von Luft mit Kohlenoxyd von 0,5% CO-Gehalt benutzt. (Diese Konzentration war bei der Arbeit nach der von uns verwendeten Methode die optimale. Grosse Konzentrationen führten zu einer beträchtlichen Erwärmung des Katalysators, während die Herstellung von Gemischen mit einem kleinen Prozentgehalt an CO mit beträchtlichen Schwierigkeiten hinsichtlich der genauen Dosierung des Kohlenoxyds verbunden ist).

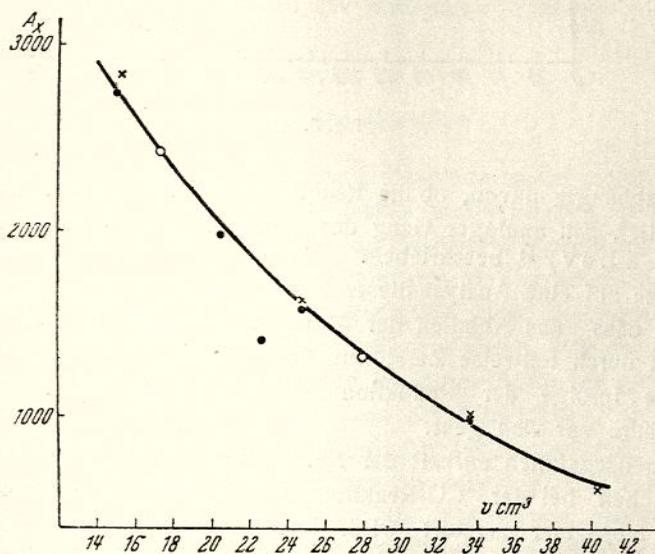


Fig. 4.

Adsorption von Wasserdampf bei ● -20°, × -40°, ○ -50°.

Vor Beginn des Versuches wurde das Gasgemisch, den Katalysator umgehend, zur Prüfung der Ausgangskonzentration zum Analysator geleitet. Dann wurde der Katalysator eingeschaltet und alle 5 Minuten am Galvanometer die Ablesungen vorgenommen. In

Fig. 5. ist als Beispiel eine der hierbei erhaltenen Kurven dargestellt.

Wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich ist, ist in der ersten Periode nach Einlassen des Kohlenoxyds eine effektivere Arbeit des Hopcalites zu beobachten, als nach Eintreten des Reaktionsgleichgewichtszustandes. Wir erhielten immer derartige Kur-

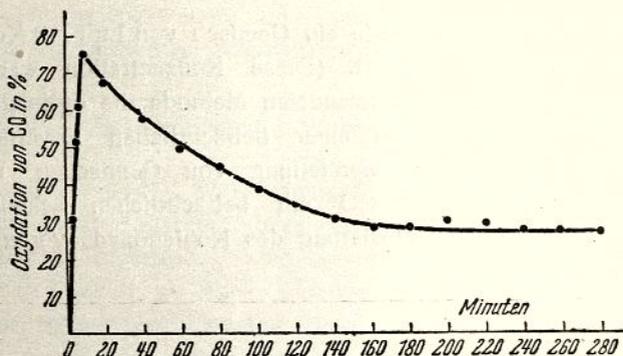


Fig. 5.

ven, unabhängig davon, ob die Reaktion bei feuchter oder trockener Luft verlief. Ein analoger Gang des Prozesses ist in der Arbeit von Mathieu-Levy¹¹ beschrieben.

Ohne auf eine Analyse dieser Erscheinung einzugehen, bemerken wir nur, dass das Abfallen der Aktivität in der ersten Periode der Reaktion durch teilweise Zerstörung des Katalysators hervorgerufen wird, die infolge der Reduktion eines Teils von MnO_2 durch Kohlensäure vor sich geht.

Augenscheinlich enthält der Katalysator zwei Typen von Stellen, von welchen bei der CO-Reaktion der eine leicht, während der andere langsamer zerstört wird. Der letztere bedingt auch den stationären Zustand des Katalysators, der deutlich in Fig. 5 zu sehen ist. Irgendetwas Bestimmtes über das Absinken der Aktivität im ersten Stadium der Reaktion auszusagen, ist zur Zeit schwierig, da der Mechanismus der Katalyse der CO-Oxydation durch Mangansuperoxyd bei weitem noch nicht klar ist. Roginsky und

¹¹ Mathieu-Levy, Bull. Soc. Chim. de France, (4), 53, 1039 (1933).

Zeldowitsch¹² wandten auf diesen Prozess ein von uns zur Aufklärung einer bei der Äthylenhydrierung auf metallischem Platin entdeckten Erscheinung¹³ vorgeschlagenes Schema an. Wir hatten gefunden, dass von Platinmoor adsorbierter Wasserstoff, die Fähigkeit verliert, mit Äthylen zu reagieren. Um diese Erscheinung zu erklären, nahmen wir an, dass der Wasserstoff in zwei Stadien von Platin adsorbiert wird. Im ersten Stadium bildet sich ein unstabiles, reaktionsfähiges Komplex, welches sich entweder mit Äthylen verbinden kann oder in das zur Hydrierung schon nicht mehr fähige stabile Stadium übergeht. Die Anwendung dieses Schemas auf die CO-Oxydation auf MnO_2 scheint uns wenig berechtigt, da sie sich auf keinerlei experimentelle Daten stützt, die mit den für die Reaktion $C_2H_4 + H_2$ erhaltenen ähnlich sind.

In allen Fällen führen wir, wenn es sich um die Aktivität des Katalysators handelt, die Daten des stationären Zustands des Prozesses an.

Ordnung der Reaktion

Die von uns benutzte thermische Bestimmung der nichtreagierten Kohlenoxydmenge erlaubte nicht, dessen Konzentration beträchtlich zu variieren. Daher wurde von uns zur Bestimmung der Reaktionsordnung eine Reihe Versuche mit Hopcaliteschichten verschiedener Höhe ausgeführt. Bei konstanter Geschwindigkeit des Gasegemisches ist die Zeit der Berührung des Gases mit dem Katalysator der Schichthöhe proportional. Somit bestimmen wir durch Auffinden der Abhängigkeit der oxydierten CO-Menge von der Schichthöhe, die Abhängigkeit von der Zeit, während welcher der Prozess verlief. Wie aus den Figg. 6 und 7 hervorgeht, hängt die reagierte CO-Menge von der Zeit der Wechselwirkung linear ab, was davon spricht, dass die betrachtete Reaktion von nullter Ordnung ist. Hiervon ausgehend, nehmen wir als Mass für die Aktivität den Prozentsatz des reagierten CO, welcher bei nullter Reaktionsordnung der Geschwindigkeitskonstante proportional ist.

¹² S. Roginsky u. J. Zeldowitsch, Acta Physicochimica URSS, 1, 595 (1934).

¹³ B. Bruns u. R. Ablesova, Acta Physicochimica URSS, 1, 80 (1934).

Die nullte Ordnung wurde von uns bei den beiden Hopcaliteproben gefunden: 1) bei dem 2-komponentigen Katalysator von der Zusammensetzung 70% MnO_2 und 30% CuO und 2) bei dem amerikanischen Hopcalite der Firma M S A.

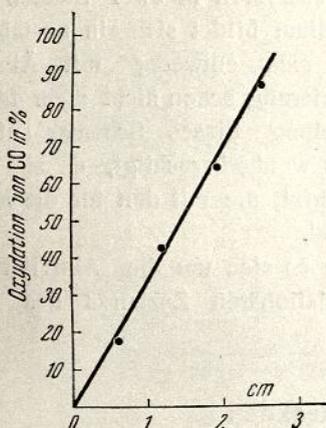


Fig. 6.

Im Laboratorium hergestelltes Hopcalite.

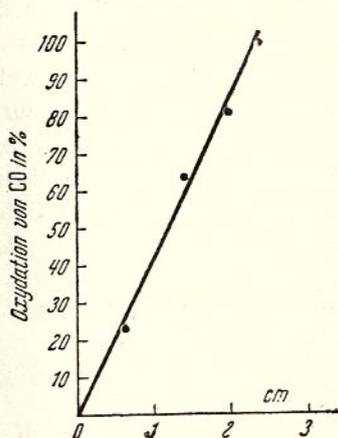


Fig. 7.

Amerikanisches Hopcalite M S A.

Aktivierungswärme

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden Versuche bei 30°, 20°, 0° und -10°C und einer Schichthöhe von 1,1 cm ausgeführt. Beim Vergleichen der Reaktionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Temperaturen muss in Betracht gezogen werden, dass mit Erhöhung der Temperatur im Reaktionsrohr die lineare Geschwindigkeit des Gases zunimmt und folglich die Zeit der Berührung desselben mit dem Katalysator abnimmt.

Die Berührungszeit des Gases mit dem Katalysator wird bestimmt aus der Formel

$$t = \frac{l \cdot S \cdot \alpha}{v},$$

wo l die Schichthöhe des Katalysators ist, S —der Querschnitt des Reaktionsrohrs in cm^2 , α —der Volumenteil der nicht vom Kataly-

sator ausgefüllt ist, v — die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in cm^3/min . v hängt von der Temperatur folgendermassen ab:

$$v = v_0 \frac{T}{293},$$

da das Rheometer, das die Geschwindigkeit des Gas-Luftgemisches kontrolliert, bei 239°K kalibriert wurde.

Folglich ist die Verweilzeit des Gases über dem Katalysator:

$$t = \frac{l \cdot S \cdot \alpha \cdot 293}{vT}. \quad (1)$$

Für eine Schichtdicke von 1 cm und einer Versuchstemperatur von 293°K erhalten wir, wenn wir α zu 0,5 annehmen, in unserem Falle $t = 0,001'$.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion nullter Ordnung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$K = \frac{v_0 \cdot T \cdot x}{l \cdot \alpha \cdot S \cdot 293 \cdot A}, \quad (2)$$

woraus die Aktivierungswärme nach folgender Formel bestimmt werden kann:

$$E = \frac{\ln \frac{x_1 \cdot T_1}{x_2 \cdot T_2}}{\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}, \quad (3)$$

wo mit x_1 und x_2 entsprechend die katalytische Aktivität bei den Versuchstemperaturen T_1 und T_2 bezeichnet wird.

In Tabelle 2 und in Fig. 8 ist die Temperaturabhängigkeit gegeben.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, beträgt E für das untersuchte 2-komponentige Hopcalite, das nach der Frazerschen Methode erhalten wurde, 5200 Kal, während für die MSA Probe — 6300 kal.

Roginsky und Zeldowitsch, die sich auf die Daten von Lamb und Vaili⁹ stützten, die auch mit dem Hopcalite der Firma

Tabelle 2

Bezeichnung der Hopcalitprobe	Versuchstemperatur °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	K	E Mittelwert
1) 2-komponent. Hopcalite 70% MnO ₂ 30% CuO	303	33,0	114,4	5200 kal
	293	34,1	100,0	
	273	36,6	51,68	
	263	38,0	36,11	
2) Hopcalite M S A	303	33,0	236,4	6300 kal
	293	34,1	159,3	
	273	36,6	78,87	

MSA arbeiteten, fanden für $E = 6700$ kal, was nahe bei dem von uns erhaltenen Wert liegt.

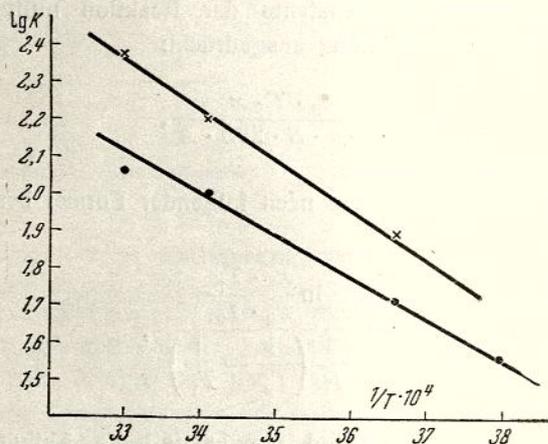


Fig. 8.

Im Laboratorium hergestelltes Hopcalite — ●.
Hopcalite M S A — ×.

Augenscheinlich schwankt E für die verschiedenen Hopcaliteproben innerhalb gewisser Grenzen. Ähnliche Schwankungen der Aktivierungswärme beobachtete Ecke11¹⁴ bei der CO-Oxydation an verschiedenen Präparaten von Eisenoxyd.

¹⁴ J. Ecke11, Z. Elektrochem., 38, 918 (1932).

Vergiftung des Hopcalites durch Wasserdampf

Die Vergiftung des 2-komponentigen Hopcalites durch Wasserdampf wurde eingehend von Lamb und Vaill⁹ untersucht, die die Untersuchung ebenfalls unter dynamischen Bedingungen führten.

Lamb und Vaill haben gezeigt, dass die völlige Vergiftung des Hopcalites unabhängig von der Versuchstemperatur bei einer Oberflächenbedeckung von 12% adsorbierter Feuchtigkeit eintritt. Aus den von ihnen erhaltenen Resultaten folgt, dass bei allen untersuchten Temperaturen nur ein völliger bestimmter und beständiger Teil der Oberfläche die CO-Oxydation katalysiert, d. h. dass eine Temperaturerhöhung kein Auftreten neuer zusätzlicher, aktiver Stellen hervorruft.

Der Hauptmangel der Arbeit dieser Autoren beruht darin, dass die von ihnen verwendete Katalysatormenge nicht nur bei Abwesenheit sondern bei ziemlich beträchtlichen Mengen adsorbierter Feuchtigkeit 100%-ige CO-Oxydation gab. Folglich wäre ein Vergleich der Aktivität nur bei fast völliger Vergiftung der katalytisch aktiven Oberfläche zu ziehen. Bei unseren Versuchen über Vergiftung wurden immer solche Katalysatormengen genommen, welche bei den höchsten von uns benutzten Temperaturen und im Strome des trockenen Gas-Luftgemisches keine vollständige CO-Oxydation geben würden. Eine derartige Einhaltung des Versuchs gestattete uns, den Versuch der Aktivität der Proben bei beliebigen Temperaturen und beliebig mit Feuchtigkeit bedeckten Oberflächen auszuführen. Die Bestimmung der katalytischen Effektivität des Hopcalites, besonders des mit Feuchtigkeit vergifteten, gibt nicht immer genau reproduzierbare Resultate, was wahrscheinlich durch die nicht vollkommene Homogenität des Präparats verursacht wird. Daher führten wir immer bei der Feststellung irgendeiner Gesetzmässigkeit mehrere Versuche aus, und für jeden Punkt nahmen wir ihren Mittelwert.

Es war sehr wesentlich, zu wissen, ob sich die gesamte vom Katalysator adsorbierte Wassermenge während der Oxydation des CO veränderte. Zu diesem Zwecke führten wir eine Reihe von Versuchen aus, wo in einer sehr engen Glasröhre etwas Hopcalite zuerst mit Wasserdampf von bestimmtem Dampfdruck gesättigt und danach in der gleichen Röhre die Reaktion ausgeführt wurde. Die Konstanz der adsorbierten Wassermenge wurde durch periodisches

Abwiegen des Röhrchens geprüft. Diese Versuche haben gezeigt, dass die adsorbierte Wassermenge sich während des Oxydationsprozesses von CO praktisch nicht ändert. Die beobachteten kleinen Schwankungen nach beiden Richtungen überstiegen nicht 0,2% der adsorbierten Feuchtigkeit und sind wahrscheinlich Versuchsfehlern zuzuschreiben.

In Fig. 9 ist die Abhängigkeit der adsorbierten Feuchtigkeitsmenge auf der Oberfläche des Hopcalites von dessen katalytischer

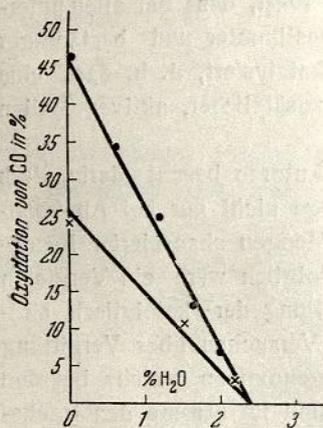


Fig. 9.

Oxydation bei $\times -20^\circ$, $\bullet -30^\circ$ C.

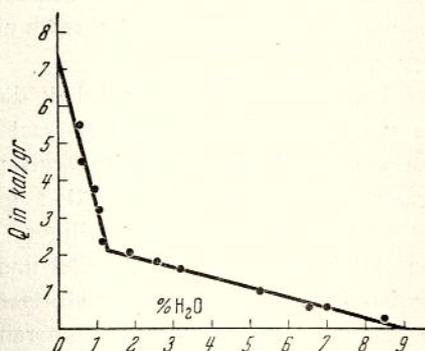


Fig. 10.

Effektivität dargestellt, die an dem 2-komponentigen Hopcalite bei 2 Temperaturen erhalten wurden. Aus Fig. 9 folgt, dass das Abfallen der Aktivität mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche seinen linearen Charakter unabhängig von der Temperatur bewahrt, wobei die völlige Vergiftung des Katalysators bei verschiedenen Temperaturen bei ein und derselben Feuchtigkeitsmenge eintritt. Weiterhin folgt, dass die Aktivierungsenergie sich mit der Zunahme der H₂O-Menge auf der Hopcalite-Oberfläche nicht ändert, d. h. dass aus der Ähnlichkeit der Figuren folgt, dass $\frac{K_{30}}{K_{20}}$ bis zum Eintritt der völligen Vergiftung konstant bleibt.

In dem von uns untersuchten Falle bestehen nicht die Einwände, die im ersten Teil dieser Arbeit bezüglich der Arbeit von Russel gemacht wurden, da die Vergiftung durch Feuchtigkeit ein völlig

umkehrbarer Prozess ist und die H_2O -Verteilung auf der Katalysatoroberfläche gemäss der Adsorptionsaktivität der einzelnen Stellen gehen muss. Folglich kann man, wenn die Annahme über die Parallelität zwischen katalytischer Aktivität und Adsorptionfähigkeit der einzelnen Oberflächenstellen richtig ist, auf Grund der erhaltenen Daten den Schluss ziehen, dass die Hopcaliteoberfläche, die einen stationären Zustand der Reaktion sichert, in katalytischer Hinsicht homogen ist.

Ein etwas anderes Bild gibt die Vergiftung des amerikanischen Hopcalites M S A. Die Abhängigkeit der Aktivität von der adsorbierten Wassermenge wird in diesem Falle durch eine gebrochene Linie dargestellt, die aus zwei Geradenstücken besteht, analog wie dies der Fall ist bei der Vergiftung der Kohle bei der Reaktion der Para-Ortho-Umwandlung des Wasserstoffs⁷. Folglich enthält das Hopcalite M S A zwei Arten von aktiven Stellen.

Anscheinend kann der Katalysator auf seiner Oberfläche eine sehr beschränkte Zahl von Atom- oder Molekülkonfigurationen haben, die katalytische Aktivität besitzen. Ob sich diese Schlussfolgerung nur auf eine beschränkte Zahl von Katalysatoren oder auf alle Katalysatoren überhaupt erstrecken, ist augenblicklich wegen der Unvollständigkeit der Daten unmöglich.

Es ist interessant zu bemerken, dass die Hopcaliteoberfläche nicht nur vom Standpunkt der Katalyse sondern auch der Adsorption eine sehr beschränkte Zahl von Typen aktiver Stellen besitzt.

Wir massen die differentiellen Benetzungswärmen von Wasser an einer Hopcaliteprobe und fanden zwei Arten von Stellen. Die Messungen wurden mittels Bestimmung der Benetzungswärmen der Hopcaliteproben, die vorher bis zu einem bestimmten Feuchtigkeitsgrad entwässert wurde, ausgeführt¹⁵. In Fig. 10 ist die Abhängigkeit der Benetzungswärme des Hopcalites von der von ihm adsorbierten Wassermenge gegeben.

Die gefundenen differentiellen Benetzungswärmen sind 7 200 bzw. 500 kal/Mol H_2O . Zwischenwerte sind, wie aus Fig. 10 klar zu sehen ist, nicht vorhanden.

Leider wurde die Benetzungswärme nicht an derselben Hopcaliteprobe, an welcher die Vergiftung untersucht wurde, bestimmt.

¹⁵ Ray a. Ganguly, Trans. Farad. Soc., **30**, 993 (1934).

Dies gibt keine Möglichkeit, beide Resultate quantitativ zu vergleichen.

Im betrachteten Fall kann man mit Sicherheit behaupten, dass kein stetiger Übergang von Stellen mit starkem Benetzungswärmeeffekt zu Stellen mit kleinem existiert.

Zusammenfassung

1. Die CO-Oxydation auf der Hopcaliteoberfläche ist bezüglich des Kohlenoxyds eine Reaktion nullter Ordnung.

2. Der CO-Oxydationsprozess auf der Hopcaliteoberfläche zerfällt in zwei Perioden. In der ersten Periode wird eine Erhöhung der Aktivität beobachtet, die anscheinend durch die CO-Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs des MnO_2 und der nichtumkehrbaren Zerstörung des letzteren bedingt wird. In der zweiten Periode geht jedoch der normale Oxydationsprozess des Kohlenoxyds mit molekularem Sauerstoff.

3. Die Aktivierungswärme für den katalytischen Prozess der CO-Oxydation schwankt für die verschiedenen Hopcaliteproben zwischen 5000 und 7000 Kal.

4. Eine Vergrößerung der adsorbierten Wassermenge auf der Hopcaliteoberfläche hat einen linearen Abfall seiner Aktivität zur Folge, wobei die vollständige Vergiftung des Katalysators, unabhängig von der Temperatur, bei Adsorption von 2,7% H_2O eintritt.

5. Die Bestimmung der Benetzungswärmen des Hopcalites zeigt, dass dessen Oberfläche in zwei Arten von Stellen mit konstanten Differentialbenetzungswärmen zerfällt, die gleich sind 7200 bzw. 500 kal/Mol H_2O .

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Laboratorium für Adsorptionskatalyse,
Moskau.

Eingegangen am
1. Februar 1937.