

Reaktionsmechanismus der Oxydation von Kohlenoxyd auf der Hopcaliteoberfläche.

II. Rolle des vom Hopcalite gebundenen Wassers beim Katalyseprozess

Von *B. Bruns*

In der vorhergehenden Arbeit¹ wurde gefunden, dass die katalytische Aktivität des Hopcalites während des Reaktionsprozesses fällt und mit der Zeit einen praktisch stationären Zustand erreicht. Die stationäre Aktivität des Katalysators ist bedeutend geringer als die zu Anfang des Prozesses beobachtete, was von uns durch die teilweise Zerstörung der Katalysatoroberfläche infolge der Reduktion des aktiven Mangandioxyds durch das Kohlenoxyd erklärt wird.

Methodik

Der von uns untersuchte Katalysator war ein zweikomponentiges Hopcalite, das aus 70% Mangansuperoxyd und 30% Kupferoxyd bestand und nach der Methode von Whitzell und Frazer² erhalten wurde. Vor Beginn der Arbeit wurde der Katalysator zerkleinert und durch die Netze Nr. 2 (400 Löcher pro cm²) und Nr. 4 (625 Löcher pro cm²) gesiebt.

Das Kohlenoxyd wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ameisensäure erhalten und von CO₂ beim Durchgehen durch eine Waschflasche mit Ätzkali gereinigt. Der Sauerstoff wurde durch Elektrolyse von Ätzkali erhalten und wurde gereinigt, indem er nach-

¹ N. Schurmowskaja u. B. Bruns, Acta Physicochimica URSS, 6, 513 (1937).

² Whitzell a. Frazer, J. Am. Chem. Soc., 45, 2741 (1923).

einander durch palladiniertes Asbest und eine Lösung von Natriumplumbit ging. Beide Gase passierten vor dem Eintritt in das System ein U-Rohr, das in flüssige Luft getaucht war.

Die Untersuchung wurde an der Apparatur ausgeführt, die in Fig. 1 abgebildet ist; die Bezeichnung der Teile wird aus der nachstehenden Beschreibung klar. Der Katalysator befand sich in dem Reaktionsgefäß *A* mit dem Glasfilter *a*. Vor Beginn der Reaktion wurde der Katalysator durch den Hahn *b* durch Langmuirpum-

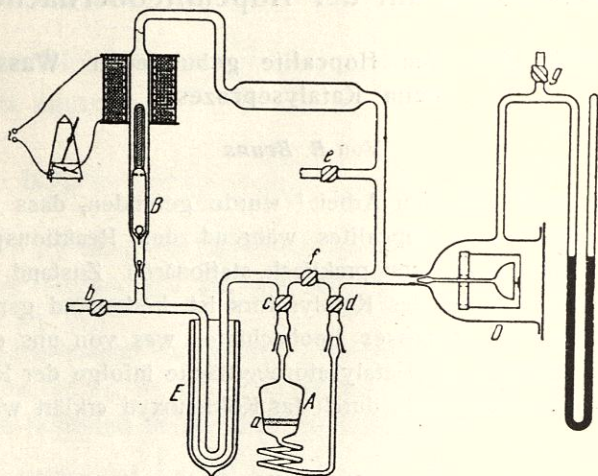


Fig. 1.

pen bis auf 10^{-5} mm Hg entgast. Die Pumpdauer und die Katalysatortemperatur während des Auspumpens waren verschieden und sind bei der Beschreibung der einzelnen Versuche angegeben. Nach dem Abpumpen wurden die Hähne *c* und *d* geschlossen, und in das System wurde durch den Hahn *e* ein Gemisch von CO und O₂ von bestimmter Zusammensetzung eingelassen. Nach Schliessen des Hahnes *f* wurden die Hähne *c* und *d* geöffnet, und das CO—O₂-Gemisch gelangte zum Katalysator. Gleichzeitig wurde die elektromagnetische Pumpe *B* eingeschaltet, die das Gas im System zum Zirkulieren brachte. Mit dem Membranmanometer *D*, dessen Empfindlichkeit 0,1 mm Hg betrug, wurde der Druck im System gemessen. Die sich während des Reaktionsprozesses bildende Kohlensäure

wurde während des Versuches durch Ausfrieren in der Röhre *E*, die in flüssige Luft tauchte, entfernt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Menge der während des Versuches gebildeten Kohlensäure und des nicht reagierten Gases bestimmt. Während der Reaktion befand sich das Gefäß *A* in einem Thermostat, dessen Temperatur auf $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ gehalten wurde.

Versuchsergebnisse

Wie die von uns angeführten Versuche zeigen, hat die Temperatur beim Auspumpen einen sehr grossen Einfluss auf das Ver-

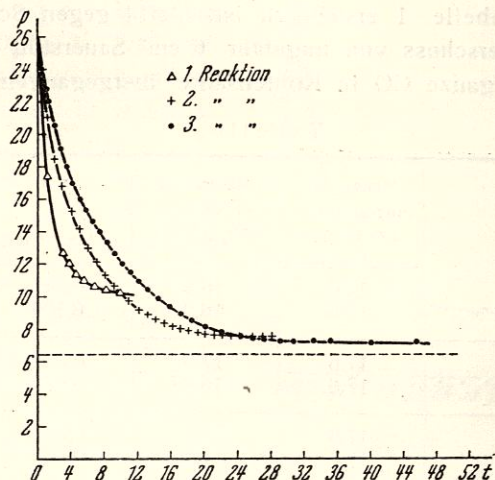


Fig. 2.

halten des Katalysators während der Reaktion. Die Versuche wurden an Katalysatoren ausgeführt, die bei 25° oder bei 180°C , bei welcher Temperatur schon die Desaktivierung des Katalysators beginnt, aus-
gepumpt wurden.

A. Versuche an dem bei 25°C entgasten Katalysator

Die unter dynamischen Bedingungen ausgeführten Versuche zeigen, dass der Katalysator in der ersten Periode eine beträchtliche Aktivität besitzt, die dann schnell sinkt und allmählich nach einem gewissen Grenzwert hinstrebt. Ein analoges Absinken der Aktivität

wurde auch bei unseren Bedingungen beobachtet, was durch eine Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit von CO bei aufeinanderfolgender Durchführung der Reaktion an der gleichen Hopcaliteprobe zum Ausdruck kam. In Fig. 2 sind die aufeinanderfolgenden Reaktionen an 1 Gramm des Katalysators bei einem Anfangsdruck von 12,8 mm CO und 12,8 mm O₂ angegeben, wobei zwischen den Versuchen der Katalysator gleichfalls bei 25°C entgast wurde. Während der Reaktion wurde das CO₂ ausgefroren, daher muss im Falle vollständiger Oxydation des CO auf Kosten des gasförmigen Sauerstoffs der Enddruck im System gleich 6,4 mm werden, was in Fig. 2 durch die punktierte Linie zum Ausdruck kommt. Wie aus Fig. 2 und Tabelle 1 ersichtlich ist, bleibt gegen Schluss der Reaktion ein Überschuss von ungefähr 6 cm³ Sauerstoff übrig, obwohl praktisch das ganze CO in Kohlensäure übergegangen ist.

Tabelle 1

	Menge des eingelassenen CO in cm ³	Menge des erhaltenen CO ₂ in cm ³	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$ in den ersten 60 sec	O ₂ -Rest im V rgleich zum CO in cm ³
1. Reaktion	17,6 17,6	16,4 16,21	0,111 0,130	5,72 5,61
2. Reaktion	17,6 17,6	17,0 16,87	0,071 0,075	2,0 1,43
3. Reaktion	17,6 17,6	17,2 17,25	0,055 0,049	0,7 1,12
4. Reaktion	17,6 17,6	17,25 17,4	0,035 0,026	1,12 0,7

In den nachfolgenden Reaktionen jedoch nimmt der Überschuss des übriggebliebenen Sauerstoffs ab, und der Enddruck strebt gegen 6,4 mm hin.

Die angeführten Resultate zeigen, dass die Oxydation des CO sowohl auf Kosten des gasförmigen Sauerstoffs, wie auch auf Kosten des Sauerstoffs des Katalysators vor sich geht, dass ferner die durch den Sauerstoff des Katalysators oxydierte CO-Menge in jeder später folgenden Reaktion abfällt, und dass die Aktivität des Katalysators mit der Zunahme des dem Katalysator entzogenen Sauerstoffs während der ablaufenden Reaktionen abnimmt. Das

Absinken der Katalysatoraktivität ist auch der Vergiftung durch geringe CO-Mengen, die sich fest auf der Oberfläche halten und praktisch beim Auspumpen bei Zimmertemperatur sich nicht entfernen lassen.

B. Versuche an einem bis 180 °C entgasten Katalysator

Die Entgasung wurde in dieser Versuchsserie so ausgeführt, dass die sich aus dem Katalysator ausscheidenden Produkte aufgefangen wurden, wobei sich erwies, dass 1 g Katalysator ca. 40 cm³ gasförmiges H₂O und ca. 1,0 cm³ CO₂ bei N. T. P. und eine sehr geringfügige Menge von Gasen enthält, die nicht in flüssiger Luft kondensieren. In Fig. 3 sind 3 aufeinanderfolgende Reaktionen an 0,5 g Katalysator, der vor jedem Versuch bei 180°C entgast wurde, bei den Anfangsdrücken 8,4 mm CO und 8,4 mm O₂ angegeben. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, geht die CO-Oxydation ausschliesslich auf Kosten des gasförmigen Sauerstoffs vor sich. Letzteres folgt aus der Tatsache, dass die verbrauchte Menge des molekularen Sauerstoffs genau der oxydierten CO-Menge entspricht. Die entstandene CO-Menge ist praktisch auch gleich der in das System eingeführten CO-Menge. Folglich verläuft auf dem von dem fest gebundenen Wasser befreiten Katalysator ein rein katalytischer Prozess, der von keiner Zerstörung desselben begleitet wird. Bei solchen Bedingungen hält sich die katalytische Aktivität des Präparats auf natürliche Weise konstant, was aus der völligen Übereinstimmung der drei aufeinanderfolgenden, in Fig. 3 angeführten Reaktionen hervorgeht.

Aus dem Dargelegten folgt, dass während der nur bei 25°C entgaste Katalysator durch Kohlenoxyd in Gegenwart von Sauerstoff

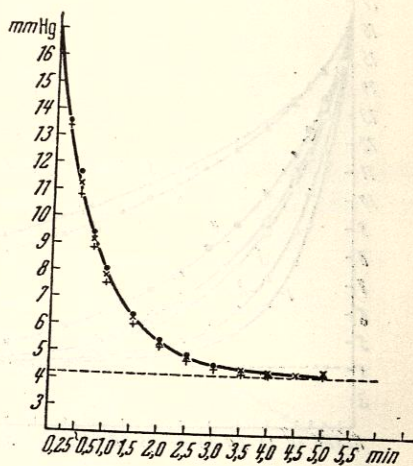


Fig. 3.

• — 1. Reaktion. × — 2. Reaktion.
+ — 3. Reaktion.

reduziert wird, der bei 180° entgaste Katalysator bei den gleichen Bedingungen praktisch nicht reduziert wird. Wenn man jedoch den Katalysator in Abwesenheit von Sauerstoff mit Kohlenoxyd in Berührung bringt, so tritt Reduktion ein, wenn auch beträchtlich langsamer als an einem bei 25°C entgasten Katalysator. Der reduzierte Katalysator besitzt eine geringere Aktivität als der Ausgangskatalysator, was aus Fig. 4 ersichtlich ist, in welcher die Reaktionen

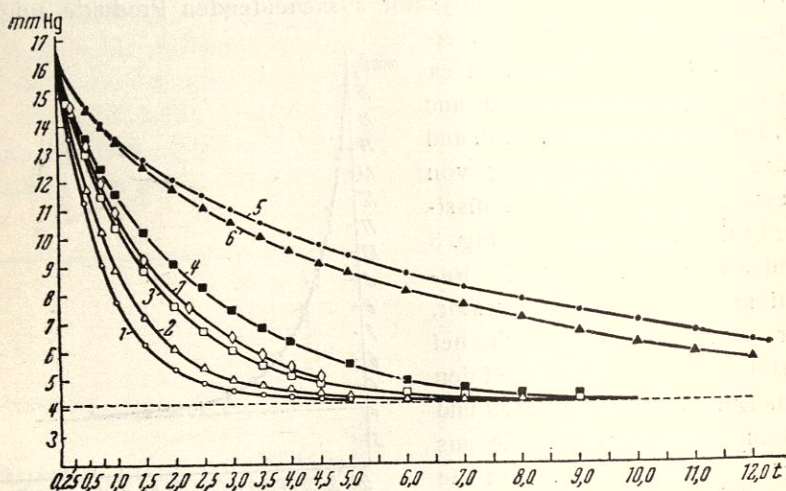


Fig. 4.

1, 2, 3, 4 und 5 auf dem Katalysator, welcher nacheinander durch verschiedene CO-Mengen reduziert wurde. Die Aktivität des Katalysators fällt linear mit der CO-Menge, die von der Oberfläche des Katalysators oxydiert wurde, wie aus Fig. 5 und Tabelle 2 ersichtlich ist.

Es muss bemerkt werden, dass bei der Durchführung der Reaktion an einem vorher stark reduzierten Katalysator mehr Sauerstoff verbraucht wird als zur CO-Oxydation. Also findet während der Reaktion in diesem Falle nicht nur die Reduktion des Katalysators auf Kosten des CO statt, sondern der Katalysator bindet auch einen Teil des von ihm früher abgegebenen Sauerstoffs bei der Bearbeitung mit reinem CO. Die nächstfolgende auf dem gleichen

Katalysator stattfindende Reaktion zeigt eine etwas erhöhte Aktivität (Fig. 4, 6).

Tabelle 2

	Die der Oberfläche entzogene O ₂ -Menge in cm ³	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	O ₂ -Rest nach der Reaktion in cm ³
1. Reaktion . .	0,0	0,15	0,0
2. " . .	2,95	0,125	0,0
3. " . .	6,80	0,100	0,0
4. " . .	11,50	0,080	0,0
5. " . .	15,95	0,048	-0,49

Wenn man den reduzierten Katalysator der Einwirkung von reinem Sauerstoff aussetzt, so findet schon bei 25°C und bei 180°C eine schnelle Adsorption des Sauerstoffs statt. Nachdem der Katalysator nach der Reduktion Sauerstoff aufgenommen hat, nimmt seine Aktivität wieder zu. (Fig. 4, 7).

Der bei 180°C entgaste Katalysator ist imstande, Wasser zu adsorbieren, gibt aber leicht dasselbe bei 25°C wieder vollständig ab. Nach Adsorption des Wassers ist die Aktivität des Katalysators beträchtlich kleiner, jedoch ist der Sauerstoffverbrauch praktisch

der oxydierten CO-Menge gleich, und der Katalysator erlangt nach der Entfernung des Wassers wieder seine frühere Aktivität. Folglich besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Wasser, das im Katalysator vor der Entgasung bei 180°C enthalten ist, und dem Wasser, das nach dieser Entgasung adsorbiert worden ist. Das erstere begünstigt die Reduktion des Katalysators, was zu einem Absinken seiner Aktivität führt, während das zweite offenbar nur den freien aktiven Teil der Oberfläche verringert. Wahrscheinlich

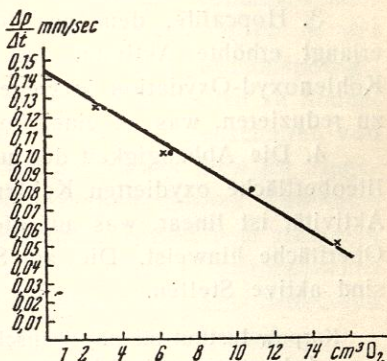


Fig. 5.

verändert das gebundene Wasser die Struktur der aktiven Oberflächenstellen des Katalysators.

Aus dem hier angeführten Material folgt, dass die Entfernung des vom Hopcalite chemisch gebundenen Wassers ihm während der CO-Oxydation in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff Stabilität verleiht und dessen Aktivität erhöht.

Zusammenfassung

1. Hopcalite, das nach der Methode von Whitzel und Frazer hergestellt ist, enthält beträchtliche Mengen fest gebundenen Wassers, das bei Zimmertemperatur und langdauernder Entgasung nicht zu entfernen ist, sondern erst bei 180°C und gleicher Entgasung

2. Hopcalite, das fest gebundenes Wasser enthält, wird leicht bei der Kohlenoxyd-Oxydation in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff reduziert, was zu einer Herabsetzung seiner Aktivität führt.

3. Hopcalite, dem das fest gebundene Wasser entzogen ist, erlangt erhöhte Aktivität und verliert die Fähigkeit, während der Kohlenoxyd-Oxydation in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff zu reduzieren, was zu einer konstanten Aktivität führt.

4. Die Abhängigkeit der auf Kosten des Sauerstoffs der Hopcaliteoberfläche oxydierten Kohlenoxydmenge von dessen katalytischer Aktivität ist linear, was auf die Homogenität des aktiven Teils der Oberfläche hinweist. Die an Sauerstoff reichen Oberflächenstellen sind aktive Stellen.

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

Eingegangen am
2. März 1937.