Über den Mechanismus der Ätylenhydrierung an Platin

Von *B. Bruns* und *K. Ablesowa*

In einer Reihe von früheren Arbeiten unseres Laboratoriums wurde gezeigt, dass Zusatz geringer Mengen von Platin zu aktiver Kohle die Eigenschaften ihrer Oberfläche stark verändert. Diese Erscheinung ist dadurch bedingt, dass die Platinzentren ihr Potential der Kohlenoberfläche mitteilen, die bedeutend grösser ist, als die Oberfläche der Platinteilchen. Diese Erscheinung wurde an Hand der Ionenadsorption aus wässrigen Lösungen in Gegenwart verschiedener Gase genau untersucht.

Es schien von Interesse, die Adsorptionseigenschaften von platinierter Kohle mit ihrer katalytischen Wirkung zu vergleichen und zwar um festzustellen, ob die Einführung von Platin die katalytischen Eigenschaften der Kohlenoberfläche in derselben Weise beeinflusst, wie das Platin auf das Potential der Kohle einwirkt. Die katalytischen Eigenschaften der platinierten Kohle haben wir am Beispiel der Hydrierung des Äthylens untersucht, die schon früher von verschiedenen Forschern studiert worden ist.

Wir benutzten reine Kohle, die aus Saccharose hergestellt und nach einem schon früher beschriebenen Verfahren aktiviert wurde [1]. Die Art der Einführung von Platin war im wesentlichen dieselbe, wie früher. Das Äthylen wurde zuerst durch Zersetzung von Alkoholdämpfen an Aluminiumoxyd hergestellt. Zur Entfernung der Hauptmenge des Wassers und Alkohols wurde das Gas durch Silicagel geleitet, kam dann in eine Falle, die mit Kohlensäure-Acetongemisch gekühlt war, und wurde in einer zweiten Falle mit flüssiger Luft kondensiert. Schliesslich wurde das Äthylen in einen Kolben übergeführt, aus dem es nach Bedarf entnommen werden konnte. In einer Reihe von Versuchen hat sich aber herausgestellt, dass das so gewonnene Äthylen Spuren von Verunreinigungen enthält, die den Katalysator vergiften. Die Aktivität des Katalysators nahm mit jedem Versuch ab und nach 4—5 Versuchen verlor der Katalysator gänzlich seine Wirksamkeit und konnte sogar durch anhaltendes Glühen im Hochvakuum bei

[1] B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem. Abt. A. 141, 141 (1929).

900° nicht regeneriert werden. Daher benutzten wir die Einwirkung von Zink auf Äthylenbromid zur Herstellung von Äthylen. Die Reinigung geschah in der schon oben beschriebenen Weise. Bei Verwendung von Äthylen, das nach dieser Vorschrift hergestellt war, wurden gar keine Vergiftungserscheinungen am Katalysator beobachtet, was die Durchführung sehr vieler Versuche mit einem und demselben Katalysator ermöglichte. Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von Alkalilösung gewonnen und nach der in der obenerwähnten Arbeit beschriebenen Vorschrift gereinigt.

Um die katalytische Wirksamkeit der platinierten Kohle zu bestimmen, benutzten wir eine statische Methode analog der von Schuster[2] beschriebenen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: zuerst wurde die platinierte Kohle zur Entfernung der adsorbierten Gase 5—6 Stunden im Hochvakuum bei 900° geglüht. Nach dem Abkühlen wurde zum Katalysator eine bestimmte Menge Äthylen zugesetzt und zwar so viel, dass praktisch die gesamte Menge des zugeführten Äthylens vom Katalysator adsorbiert wurde. Der Restdruck des Äthylens schwankte je nach der Versuchstemperatur zwischen 10^{-2} bis 10^{-1} mm. Nach der Adsorption des Äthylens wurde Wasserstoff eingeleitet und der Druck in bestimmten Zeitintervallen abgelesen. Unter diesen Bedingungen blieb der gesamte Wasserstoff in der Gasphase, da praktisch keine Adsorption stattfand. Das beim Hydrieren gebildete Äthan blieb dagegen an der Kohle adsorbiert. Somit kann man an der Abnahme des Wasserstoffdruckes die Reaktionsgeschwindigkeit verfolgen.

In den unten beschriebenen Versuchen benutzten wir äquivalente Mengen von Wasserstoff und Äthylen und die Geschwindigkeitskonstante wurde nach der Gleichung der bimolekularen Reaktion

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{X}{(A-X)A}$$

berechnet, wobei A die Anfangsmenge des Wasserstoffs oder Äthylens und X die nach der Zeit t umgesetzte Menge des Äthylens bedeuten.

Tabelle 1 enthält die aus einem Versuch berechneten Grössen K, die innerhalb der Versuchsfehler angenährte Konstanz zeigen.

In Tabelle 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten des Hydrierungs-

[2] Schuster, Z. physik. Chem. Abt. B, 14, 249 (1931); Z. Electrochem. angew. physik. Chem. 38, 614 (1932).

prozesses für Kohlen mit verschiedenem Platingehalt und für verschiedene Temperaturen zusammengestellt. Bei allen Versuchen der Tabelle 2 wurden 5 g platinierte Kohle angewandt, an der 7—5 ccm Äthylen adsorbiert waren.

Tabelle 1

t	X	$A-X$	$K \cdot 10^4$
5	4,5	84,5	1,22
10	8,7	80,3	1,25
30	19,9	69,1	1,08
60	32,9	56,1	1,09
120	49,4	39,6	1,09

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten des Hydrierungsprozesses $\times 10^4$

°C \ % Pt	0,01	0,03	0,10
— 50	0,15	0,62	1,7
0	0,21	0,76	2,3
+ 25	0,32	1,2	4,5
+ 50	0,18	0,48	1,5
+ 100	0,07	0,19	0,46

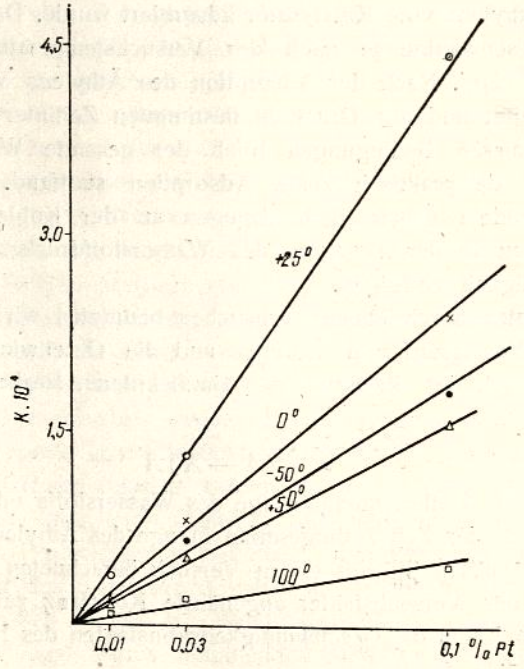

Abb. 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Äthylenhydrierung an platinierter Kohle bei verschiedenen Platingehalten und Temperaturen.

Die Ergebnisse der Tabelle 2 sind in der Abb. 1 dargestellt, aus welcher ersichtlich ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Platingehalt der Kohle angenähert proportional ist. Somit ist die Wirkung des Platins in der Kohle auf die Hydrierungsgeschwindigkeit von einer anderen Art als im Falle der Elektrolytadsorption. Daraus kann man schliessen, dass das Platin im Falle der Hydrierung die eigentliche Kohlenoberfläche gar nicht oder jedenfalls nur sehr wenig beeinflusst, im Gegensatz zu der Wirkung des Platins auf das Potential der Kohlenoberfläche in wässrigen Lösungen.

Einige weitere Versuche mit verschiedenen am Katalysator adsorbierten Äthylenmengen zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigket bei konstantem Anfangsdruck des Wasserstoffs der an der Oberfläche adsorbierten Äthylenmenge proportional ist. Die Hydrierungsreaktion verläuft unter unseren Bedingungen somit monomolekular in Bezug auf das adsorbierte Äthylen.

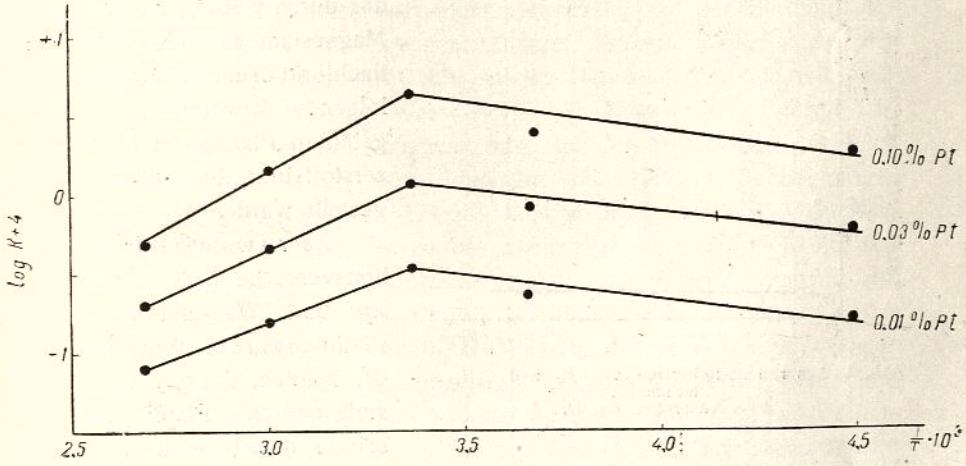

Abb. 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Äthylenhydrierung an platinierter Kohle bei verschiedenen Platingehalten und Temperaturen.

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeit von $1/T$ dargestellt. Aus der Abb. 2 folgt, dass die Geschwindigkeitskonstante im Temperaturintervall von 50 bis $+25°$ der Gleichung von Arrhenius gehorcht und die Aktivierungswärme unabhängig vom Platingehalt ist. Bei $+25°$ beobachtet man ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, wonach dann die Konstante mit zunehmender Temperatur fällt.

Das Auftreten eines Maximums der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur wurde bei der Ätylenhydrierung auch an anderen Katalysatoren von einer Reihe von Forschern beobachtet. Diese Erscheinung fand aber bis jetzt noch keine klare Deutung. Man versuchte sie durch eine Änderung der Reaktionsordnung bei der Temperaturerhöhung als Folge einer Desadsorption des Äthylens von der Oberfläche des Katalysators zu erklären. Bei unseren Versuchen kann aber diese Erklärung nicht zutreffen, weil bei allen benutzten Temperaturen praktisch das ganze Äthylen vom Katalysator adsorbiert war und der Gleichgewichtsdruck 10^{-10} mm nicht überstieg.

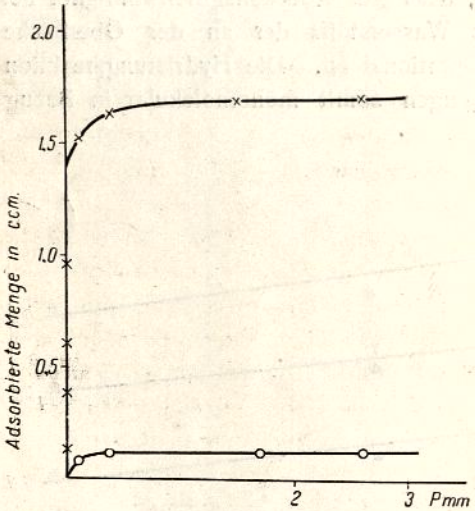

Abb. 3. Adsorptionsisothermen von H_2 und C_2H_4 an Platinmohr.
x—x Adsorption von H_2
o—o „ „ C_2H_4

Wir haben ausserdem noch Hydrierungsversuche von Äthylen an reinem Platinschwarz angestellt, das durch Einwirkung von Magnesium auf eine Platinchloridlösung und nachfolgende Erwärmung des gefällten Platins im Wasserstoffstrom auf 300° hergestellt wurde.

Zuerst wurden Adsorptionsversuche von Äthylen und Wasserstoff an Platinschwarz durchgeführt, die zeigten, dass Wasserstoff durch Platin viel stärker adsorbiert wird als Äthylen. In Abb. 3 sind die Adsorptionsisothermen von Wasserstoff und Äthylen an Platinschwarz dargestellt.

Ferner stellten wir Versuche an, bei denen zu dem mit Wasserstoff beladenen Platinschwarz Äthylen zugegeben wurde. Nach längerer Berührung mit dem Platin analysierten wir das Gas durch Absorption in Bromlösung und nachfolgende Titration des Bromüberschusses. Diese Versuche zeigten, dass die gesamte Menge des zugegebenen Äthylens durch die Bromlösung absorbiert wurde. Daraus folgt, das keine Reaktion zwischen dem Äthylen und dem adsorbierten Wasserstoff stattfand.

Man konnte zur Annahme geneigt sein, dass der adsorbierte Wasserstoff unter unseren Versuchsbedingungen den Platinkatalysator vergiftet. Weitere Versuche zeigten aber, dass ein Wasserstoff-Äthylengemisch in Gegenwart von Platinschwarz, das vorher mit Wasserstoff gesättigt war, gut reagiert.

Um die erhaltenen Resultate zu erklären, kann man folgende Annahmen über den Mechanismus der Hydrierungsreaktion am Platin machen. Es ergeben sich da zwei Möglichkeiten: erstens kann man annehmen, dass der adsorbierte Wasserstoff das Äthylen nur im Momente seiner Adsorption zu hydrieren vermag, d. h. solange der Wasserstoff noch nicht fest an die Platinoberfläche gebunden ist. Ein adsorbiertes Wasserstoffatom kann also entweder mit Ätylen wegreagieren, oder in eine festere Bindungsstufe an Platin übergehen. Als Endergebnis eines solchen Prozesses müsste schliesslich die ganze Platinoberfläche mit inaktivem Wasserstoff bedeckt werden und der Katalysator müsste seine Aktivität verlieren, falls nicht gleichzeitig mit der Bindung des Wasserstoffs an Platin irgendein anderer Prozess verliefe, der den fixierten Wasserstoff entfernt. Ein solcher Prozess könnte in der Aktivierung des gebundenen Wasserstoffs auf Kosten der Energie der Hydrierungsreaktion des Äthylens oder in der Entfernung des Wasserstoffs durch Spuren von Sauerstoff oder andere Beimengungen bestehen. Die gefundenen Effekte können auch durch die Annahme gedeutet werden — und das ist die zweite Erklärungsmöglichkeit, dass der Übergang des Wasserstoffs in den reaktionsträgen Zustand nur an gewissen Stellen des Platins stattfindet, während der an den weniger aktiven Stellen adsorbierte Wasserstoff zu hydrieren vermag. In diesem Falle würde der katalytisch wirksame Teil der Platinoberfläche nicht den Stellen von höchstem Adsorptionspotential entsprechen, sondern Stellen eines mittleren Potentials. Beide Annahmen sind unseres Erachtens ungefähr gleich wahrscheinlich und eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen lässt sich nur nach eingehenderem Studium dieser Erscheinungen treffen.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass an Platin adsorbierter Wasserstoff die Adsorption des Äthylens stark herabsetzt. In zwei Versuchsreihen wurde die Adsorption des Äthylens bei verschiedenen Drucken an reinem und mit Wasserstoff beladenem Platin bestimmt.

Aus Tabelle 3 und Abb. 4 ersieht man, wie gross der Unterschied im Adsorptionsvermögen des reinen und mit Wasserstoff beladenen Platins ist.

Tabelle 3

Adsorption des Äthylens an reinem Platinschwarz		Adsorption des Äthylens an Platinschwarz, das mit 8 ccm Wasserstoff beladen ist.	
Enddruck des Äthylens in mm $\times 10^3$	Adsorption des Äthylens an 10 g Platinschwarz in ccm $\times 10^3$ bei 0° u. 760 mm Hg	Enddruck des Äthylens an 10 g Platinschwarz in mm $\times 10^3$	Adsorption des Äthylens an 10 g Platinschwarz in ccm $\times 10^3$ bei 0° u. 760 mm Hg
0,034	13,6	1,6	0,24
0,054	30,6	8,9	2,14
1,7	49,1	10,6	5,30
5,1	55,0		

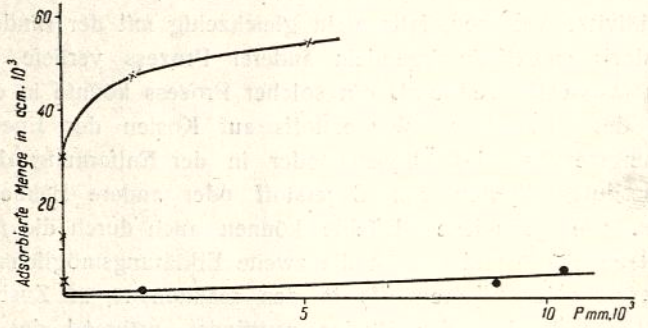

Abb. 4. Adsorptionsisothermen von Äthylen an reinem und mit Wasserstoff gesättigtem Platinmohr.
x — x — Adsorption an reinem Platin.
• — • — Adsorption an mit Wasserstoff gesättigtem Platin.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Es sei uns erlaubt auch an dieser Stelle Herrn Prof. A. Frumkin für die Anregung zu vorliegender Arbeit unsern besten Dank auszusprechen.

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

Eingegangen am 2. März 1931