

## KINETIK DER HYDROGENOLYSE VON CYCLOPROPAN AN EINEM Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATALYSATOR

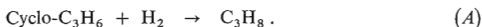
L. ANTL und P. SCHNEIDER

*Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik,  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 165 02 Prag - Suchbát*

Eingegangen am 24. November 1972

Untersucht wurde die Kinetik der selektiven Hydrogenolyse von Cyclopropan zu Propan bei Anwendung eines Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators im Durchflußsystem, bei Temperaturen von 0, 20 und 40°C. Mittels der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten und der nichtlinearen Regression konnte die bestgeeigneteste kinetische Gleichung aufgefunden und die Werte der Geschwindigkeitskonstante und der Adsorptionskoeffizienten bestimmt werden. Untersucht wurde gleichzeitig auch der Einfluß der Zugabe des Produkts auf die Reaktionsgeschwindigkeit, der durch Erweiterung des Adsorptionsterms der aus den Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bestimmten Geschwindigkeitsgleichung wiedergegeben werden kann.

Als geeignete Modellreaktion für das Studium des Einflusses der Porendiffusion auf die Geschwindigkeit heterogen katalysierter Reaktionen, an welchen mehr als zwei Reaktionskomponenten teilnehmen, wählten wir<sup>1</sup> die katalytische Hydrogenolyse des Cyclopropan (Gleichung (A)) aus. Diese Reaktion verläuft irreversibel und an Metallen der Platingruppe völlig selektiv unter Bildung von Propan. Ein komplizierender Faktor ergibt sich aus der beträchtlichen Reaktionswärme (bei 25°C – 38 kcal/mol); ihr Vorteil besteht in der Möglichkeit der Durchführung von kinetischen Messungen bei Temperaturen nahe der Zimmertemperatur.



Die Hydrogenolyse des Cyclopropan wurde sehr oft untersucht, und dies sowohl mit dem Ziel der Klärung ihrer Kinetik und ihres Mechanismus, wie auch als Modellreaktion für das Studium des Mechanismus der Katalysatorvergiftung. Untersuchungen des erstangeführten Typs wurden vor kurzem durch Bond<sup>2-4</sup> und Newham<sup>5</sup> zusammengefaßt. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle wurde jedoch die Kinetik der Reaktion bei Wasserstoffüberschuß untersucht, und gewöhnlich nur im Anfangsstadium der Reaktion.

Ziel dieser Arbeit ist es die Kinetik der selektiven Hydrogenolyse von Cyclopropan an einem Katalysator 2% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in breiten Intervallen der Konzentrationen beider Reaktionspartner (Cyclopropan, Wasserstoff) zu untersuchen und quantitativ auch den Einfluß des Reaktionsprodukts (Propan) auf die Geschwindigkeit der Reaktion festzuhalten. Die größte Anzahl von kinetischen Daten wurde bei der Temperatur von

20°C vermessen; da für die Abschätzung des Einflusses des Wärmetransportes in großen Katalysatorpartikeln, in welchen die Porendiffusion ihren Einfluß geltend machen kann, auch die Temperaturabhängigkeit der Konstanten der kinetischen Gleichung bekannt sein muß, führten wir weitere kinetische Messungen auch noch bei 0° und 40°C durch. Das Volumen des angesammelten Experimentalmaterials bei den Temperaturen von 0°, 20° und 40°C verhält sich wie etwa 1 : 3 : 1.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Verwendete Substanzen

*Cyclopropan* für Anästhesie (ICI, Großbritannien), verflüssigt in Druckflaschen, mit maximal 0,2% Propan, gereinigt durch Entgasung bei -78°C, getrocknet mit wasserfreiem Magnesiumsulfat.

*Propan* (Chemische Werke, Záluží v Krušných Horách), verflüssigt in Druckflaschen, mit 0,1% Äthan und 3,6% höherer Kohlenwasserstoffe, gereinigt durch Entgasung bei -78°C und Durchgang durch eine Säule mit auf Bimsstein aufgetragener 87%-iger Schwefelsäure (mit Zugabe von 1% Quecksilber(II)-sulfat). Spuren von Schwefelverbindungen wurden in einer mit einem Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator angefüllten Säule beseitigt. Die Trocknung verlief kontinuierlich auf wasserfreiem Magnesiumsulfat. Das derart gereinigte Propan enthielt weniger als 1% Verunreinigungen.

*Elektrolytischer Wasserstoff* (Bitterfeld, DDR) aus Druckflaschen, nach Beseitigung der Sauerstoffspuren durch einen handelsüblichen Palladiumkatalysator (Nr. 9025, Chemische Werke, Záluží v Krušných Horách) und durch den in der kinetischen Studie verwendeten Katalysator 2% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Trocknung verlief kontinuierlich mit Hilfe eines Molsiebs und Silikagel. Der gereinigte Wasserstoff enthielt im Durchschnitt 5 p.p.m. Sauerstoff.

*Glühbirnen-Stickstoff* (Technoplyn, Ostrava) aus Druckflaschen; gereinigt durch Kontaktieren mit erhitztem, auf Kieselguhr aufgetragenem Kupfer, getrocknet mit Hilfe eines Molsiebs. Der Sauerstoffgehalt lag immer unterhalb von 5 p.p.m.

*Katalysator* — zubereitet durch Imprägnierung von  $\gamma$ -Alumina (Chemische Werke, Záluží v Krušných Horách), Korngröße 0,2–0,3 mm, mit einer solchen Menge einer wäßrigen 10%-igen Palladiumchloridlösung, die einem Metallgehalt von 2 Gew.-% (bezogen auf den Träger), entspricht. Aus dem getrockneten Katalysator wurden zylinderförmige Tabletten (Dimensionen ungefähr 20 × 20 mm) einer scheinbaren Dichte von 1,99 ml/g gepreßt. Ein Teil dieser Tabletten wurde beim Studium des Einflusses der Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>1,6</sup> eingesetzt, der Rest wurde fein zerkleinert. Für die im nachfolgenden beschriebenen kinetischen Messungen wurde der Anteil mit den Teilchengröße von 0,09–0,2 mm verwendet. Die spezifische Oberfläche, bestimmt mit Hilfe der BET-Methode durch Benzoladsorption, betrug 163 m<sup>2</sup>/g. Weitere physikalische Kenngrößen des Katalysators können an anderen Stellen<sup>1,6</sup> nachgelesen werden. Die Reduktion des Katalysators verlief direkt im Reaktor bei 200°C bei einem Wasserstoffdurchfluß von 50 ml/min und dauerte 48 Stunden.

### Apparatur

Die kinetischen Messungen wurden in einem differentiellen Strömungsreaktor durchgeführt. (Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur siehe<sup>6</sup>). Die gasförmigen Reaktionspartner wurden

gereinigt und deren Durchflüsse mit Hilfe von differentiellen Kapillardurchflußmessern vermessen. Vor dem Eintritt in den Reaktor wurden aus dem Reaktionsgemisch Sauerstoffspuren entfernt, usw. in einer Säule, die mit einem Gemisch aus Mangan- und Chromoxiden (40%  $\text{MnO}_2$ , 55%  $\text{MnO}$ , 5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) angefüllt war. Um einer Katalysatorvergiftung durch die aus den angeschlossenen Manometern stammenden Quecksilberdämpfe vorzubeugen, wurde vor dem Eintritt in den Reaktor eine Goldfolie angebracht. Der eigentliche, ganzgläserne Reaktor (Innendurchmesser 1,7 cm) befand sich in einem, mit einer Genauigkeit von  $0,1^\circ\text{C}$  temperierten Wasserbad. Das dosierte Gasgemisch wurde in einer, dem Reaktor unmittelbar vorgeschalteten Glasspirale vorgewärmt. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer gemessen, usw. über eine genau in die halbe Höhe der Katalysatorschüttung eingeführte Glassonde. Zwecks Erhöhung des Wärmeübergangs wurde der eigentliche Katalysator im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 mit  $\gamma$ -Alumina der gleichen Korngröße verdünnt, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine katalytische Aktivität aufwies.

Einige Vorversuche bestätigten erwartungsgemäß, daß die Hydrogenolyse des Cyclopropan unter den verwendeten Bedingungen völlig selektiv gemäß der Gleichung (A) verläuft.

Die Analyse des Reaktionsgemisches wurde gaschromatographisch vorgenommen, auf einem Apparat mit Wärmeleitfähigkeitsdetektion, bei Anwendung von Silikagel (Davisons, USA, Korngröße 0,1–0,16 mm), Säulenlänge 50 cm, Temperatur  $80^\circ\text{C}$ , mit Wasserstoff als Trägergas (80 ml/min). Die Dosierung des aus dem Reaktor austretenden gasförmigen Reaktionsgemisches in den Chromatographen erfolgte automatisch jede 8 Minuten mit Hilfe eines sechswegigen Ventils mit einer Dosierschleife (Volumen 4 ml). Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde aus den Höhen der einzelnen chromatographischen Wellen berechnet, mit Hilfe von Eichkurven, die nach den Analyseergebnissen von Gemischen bekannter Zusammensetzung zusammengestellt wurden; die zur Eichung verwendeten Eichgemische wurden durch kontinuierliche Vermischung der entsprechenden Komponenten zubereitet, deren Durchflüsse mit Hilfe von differentiellen Kapillardurchflußmessern vermessen wurden. Aus einer statistischen Analyse konnte der Fehler der verwendeten analytischen Methode zu etwa 3,5 Rel.-% berechnet werden.

#### *Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten*

Die Werte der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ergeben sich aus den Richtungskoeffizienten der linearen, experimentell ermittelten Abhängigkeiten des Umsatzes des Cyclopropan (Umsätze kleiner als 5%) vom Kehrwert der Raumgeschwindigkeit. Durch Verdünnung des in den Reaktor eintretenden Gasgemisches mit Stickstoff ist es möglich, die Partialdrücke des Cyclopropan und des Wasserstoffes unabhängig voneinander zu verändern. Zwecks Bestimmung des Einflusses der Konzentration des Produkts auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in einigen Versuchsreihen dem eintretenden Gasgemisch auch Propan zugesetzt. Die katalytische Aktivität einer Katalysatoreinwaage bleibt ca. 15 bis 18 Stunden unverändert, was die Bestimmung von 5 bis 7 Werten der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ermöglicht. Sobald die Aktivität um mehr als 10% absank, wurde im Reaktor eine neue Katalysatoreinwaage vorgelegt. Die zeitliche Beständigkeit der Aktivität der Katalysatoreinwaage wurde mit Hilfe von Versuchen unter Standardbedingungen überwacht; jede Einwaage wurde immer am Anfang jeder Versuchsreihe und weiters nach Vermessung von je zwei Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten getestet. Wurde eine Desaktivierung des Katalysators festgestellt, so wurde die experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit auf die Anfangsaktivität der Einwaage umgerechnet. Im Hinblick darauf, daß die Anfangsaktivität der einzelnen Einwaagen schwankt, wurden weiters alle Reaktionsgeschwindigkeiten auch noch auf den Mittelwert der Anfangsaktivität umgerechnet. Die Gruppen der Werte der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten unter Standardbedingungen wurden zur Berechnung des Fehlers benutzt, mit welchem diese Reaktionsgeschwindigkeiten belastet sind: der

mittlere Fehler der Messungen betrug bei 0°C und bei 20°C 6% bzw. 15% des Mittelwertes der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei 40°C war der mittlere Relativfehler — im Hinblick auf die absolut höheren Reaktionsgeschwindigkeiten — größer (25%). Aus dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten, die auf dem Katalysator der Korngröße 0,09–0,2 mm vermessen wurden, mit analogen Ergebnissen, die auf einer Katalysatorfraktion mit einer unterhalb von 0,04 mm gewonnen wurden, geht hervor, daß die Reaktion bei den verwendeten Reaktionsbedingungen durch den Wärme- und Stofftransport im Inneren der Porenstruktur des Katalysators nicht beeinflußt wird. Experimentell — durch Veränderungen der Massengeschwindigkeit bei gleicher Raumgeschwindigkeit und gleicher Zusammensetzung des eintretenden Gasgemisches — wurde auch der Bereich der Massengeschwindigkeiten ermittelt, bei welchen der Wärme- und Stofftransport durch den Außenfilm am Katalysatorpartikel nicht in Erwägung gezogen werden muß. Das Ausbleiben von äußeren und inneren Transportschritten wurde gleichfalls durch Auswertung der in der Literatur vorgeschlagenen Kriterien<sup>7–13</sup> bestätigt (Details siehe<sup>6</sup>).

## ERGEBNISSE

Ein Teil der bei 20°C vermessenen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ist in der Abb. 1 veranschaulicht, bzw. in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches für einige Werte der Summe der Partialdrücke des Wasserstoffs und des Cyclopropan ( $p_A + p_B$ ). Die Abb. 2 zeigt für die gleiche Temperatur die Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten vom Partialdruck des Cyclo-

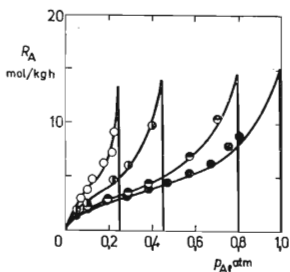


ABB. 1

Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (20°C)

Punkte experimentell ermittelt, Kurven berechnet aus der Gl. (5). ●  $p_A + p_B = 1$  atm, ●  $p_A + p_B = 0,8$  atm, ●  $p_A + p_B = 0,45$  atm, ○  $p_A + p_B = 0,25$  atm.

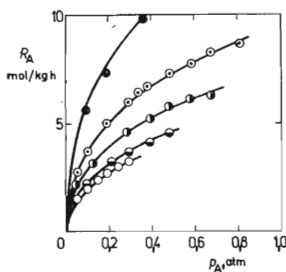


ABB. 2

Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des Cyclopropan bei konstantem  $p_B$  (20°C)

Punkte experimentell ermittelt, Kurven berechnet aus der Gl. (5). ○  $p_B = 0,7$  atm, ●  $p_B = 0,5$  atm, ●  $p_B = 0,3$  atm, ○  $p_B = 0,15$  atm, ●  $p_B = 0,05$  atm.

propans ( $p_A$ ) für einige konstante Werte des Wasserstoffpartialdrucks ( $p_B$ ). Die experimentell ermittelten Sätze der Konzentrationsabhängigkeiten der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten stellen die Grundlage für die Auffindung einer solchen kinetischen Gleichung dar, die mit genügender Genauigkeit den Verlauf der untersuchten Reaktion wiedergeben könnte. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe kinetischer Ansätze vom Langmuir-Hinshelwood'schen Typ in Erwägung gezogen, für welche dann durch Kombination der quasilinearisierten<sup>14</sup> und nichtlinearen Regression (grid search method<sup>15</sup>) die Werte der entsprechenden kinetischen Konstanten bestimmt wurden. Als Kriterium für die Einreihung der einzelnen Gleichungen gemäß ihrer Eignung zur Beschreibung der vorhandenen Experimentaldaten diente dann die Summe der quadratischen Abweichungen der vermessenen und berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten bei allen Versuchen bei vorgegebener Temperatur ( $Q$ ).

Auf diese Weise wurde insgesamt ein Satz von mehr als vierzig kinetischen Ansätzen ausgewertet, die entweder drei oder vier Konstanten enthielten; diese Gleichungen basieren auf der Annahme der Adsorption beider Reaktionspartner an einer unterschiedlichen Anzahl aktiver Zentren als geschwindigkeitsbestimmenden Schritts, und dies sowohl mit, als auch ohne Dissoziation, wie auch auf der Einbeziehung der Fälle mit geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächenreaktionen der auf verschiedene Weise adsorbierten Komponenten und schließlich mit geschwindigkeitsbestimmender Desorption des Produkts. Die Ergebnisse der quasilinearisierten, wie auch der nichtlinearen Regressionsrechnungen ermöglichten es auf Grund des Wertes der Summe der Quadrate ( $Q$ ) aus dem ursprünglich zum Testen bestimmten Satz alle die kinetischen Ansätze auszuschließen, die die Adsorption eines der Reaktionspartner als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt voraussetzen. Durch ähnliche Überlegungen gelang es auch die Ansätze auszuschließen, die aus der geschwindigkeitsbestimmenden Rolle der Desorption des Produkts hervorgehen. Die verbleibende Gruppe von kinetischen Gleichungen enthielt somit nur die Ansätze, die voraussetzen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der heterogen verlaufenden Reaktion eine Oberflächenreaktion ist. Zehn dieser bestgeeignetsten Modelle sind in der Tabelle I zusammengestellt, gemeinsam mit der Reihenfolge, welche sie bei den einzelnen Versuchstemperaturen nach ansteigendem  $Q$  einnehmen. Anstelle von  $Q$  wird auch die anschaulichere mittlere relative Abweichung  $S$  angeführt, definiert wie

$$S(\%) = [Q/N]^{1/2} (100/\bar{R}_A), \quad (11)$$

wobei  $\bar{R}_A$  den Mittelwert der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei der vorgegebenen Temperatur und  $N$  die Anzahl der Experimentalpunkte bei dieser Temperatur bedeutet.

Die Reihenfolge der Eignung der getesteten kinetischen Ansätze gemäß dem ansteigenden Wert von  $Q$ , bzw.  $S$ , bestimmt das bestgeeignete kinetische Modell; aus dieser

Reihenfolge geht aber keineswegs hervor, ob kinetische Gleichungen mit höherer Einstufung eindeutig als zur Erfassung der Experimentaldaten unzureichende Ansätze abgelehnt werden können. Eine solche Entscheidung kann lediglich auf Grund statistischer Kriterien getroffen werden; in dieser Arbeit verwendeten wir das Kriterium nach Beale<sup>16</sup> und das Kriterium "maximum likelihood"<sup>17</sup>. Übereinstimmend geht aus diesen beiden Kriterien hervor, daß mit 95%-iger statistischer Sicherheit bei 20°C die Ansätze (5) und (4) den Experimentaldaten gleich gut entsprechen. Bei 40°C gilt das gleiche für die Modelle (3), (7) und (2), bei 0°C dann für die Ansätze (2), (5), (1), (7) und (3). An der Grenze der Unterscheidbarkeit liegt bei 20°C auch noch der Ansatz (7). Die übrigen Modelle sind also für die Erfassung der angesammelten Experimentaldaten bedeutsam schlechter anwendbar. Bei allen drei untersuchten Temperaturen kann gleichzeitig aus den zur Beschreibung der Kinetik der Hydrogenolyse von Cyclopropan geeigneten kinetischen Ansätzen nur das Modell (7) ausgewählt werden, das als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die an vier aktiven Zentren des Katalysators verlaufende Oberflächenreaktion zwischen dem dissoziativ adsorbierten Wasserstoff und Cyclopropan voraussetzt.

TABELLE I

Kinetische Modelle und deren Reihenfolge

Kinetische Gleichung (A-Cyclopropan, B-Wasserstoff)	Reihenfolge/S, %		
	0°C	20°C	40°C
$R_A = k \sqrt{K_A K_B \rho_A \rho_B} / (1 + \sqrt{K_A \rho_A} + \sqrt{K_B \rho_B})^2$ (5)	2 6,4	1 2,7	6 6,6
$R_A = k(\rho_A)^a (\rho_B)^b$ (4)	6 7,9	2 2,8	10 9,9
$R_A = k \sqrt{K_A K_B \rho_A \rho_B} / (1 + \sqrt{K_A \rho_A} + \sqrt{K_B \rho_B})^4$ (7)	4 6,5	3 4,1	2 4,6
$R_A = k \sqrt{K_B \rho_A \rho_B} / (1 + \sqrt{K_B \rho_B})^2$ (1)	3 6,5	4 6,4	5 6,6
$R_A = k K_A K_B \rho_A \rho_B / (1 + \sqrt{K_A \rho_A} + \sqrt{K_B \rho_B})^4$ (9)	7 9,9	5 7,3	4 6,1
$R_A = k \sqrt{K_B \rho_A \rho_B} / (1 + \sqrt{K_B \rho_B})^3$ (2)	1 6,4	6 8,4	3 4,8
$R_A = k K_A \rho_A \sqrt{K_B \rho_B} / (1 + K_A \rho_A + \sqrt{K_B \rho_B})^3$ (6)	9 11,6	7 9,6	8 7,6
$R_A = k \sqrt{K_B \rho_A \rho_B} / (1 + \sqrt{K_B \rho_B})^4$ (3)	5 7,4	8 9,6	1 4,5
$R_A = k K_A \rho_A \sqrt{K_B \rho_B} / (1 + K_A \rho_A + \sqrt{K_B \rho_B})^4$ (10)	8 11,4	9 9,7	7 7,5
$R_A = k K_A \rho_A K_B \rho_B / (1 + K_A \rho_A + \sqrt{K_B \rho_B})^4$ (8)	10 11,9	10 10,1	9 7,6

Die Auswahl der die Hydrogenolyse von Cyclopropan erfassenden kinetischen Gleichung wurde durch Bearbeitung von Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten vollzogen, d.h. von Experimentaldaten, die nicht durch die Anwesenheit des Reaktionsproduktes (Propan) beeinflußt werden. Zur Beschreibung des Verhaltens des untersuchten Systems in Anwesenheit dieses Produkts wurden die Adsorptionsterme der aus den Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ermittelten kinetischen Gleichungen um ein weiteres Glied, das Produkt des Adsorptionskoeffizienten des Propans und seines Partialdrucks  $(K_C p_C)^m$ , erweitert, wobei die Hochzahl  $m$  — je nach der vorausgesetzten Art der Propanadsorption — den Wert  $m = 1$  oder  $1/2$  annehmen kann. Die Werte des Adsorptionskoeffizienten des Propans  $K_C$  wurden aus den linearisierten kinetischen Gleichungen durch eine lineare Regressionsrechnung ermittelt, wobei die aus der nichtlinearen Regression der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten errechneten Werte der Konstanten  $k$ ,  $K_A$  und  $K_B$  verwendet wurden (siehe Tab. II). Eine Entscheidung über den Wert der Hochzahl  $m$  wurde durch Vergleich der Summe der quadratischen Abweichungen der berechneten und der experimentell vermessenen Reaktionsgeschwindigkeiten getroffen, die nun auch den Verzögerungseffekt des Produkts wiedergeben. Als optimal für alle Temperaturen erwies sich in der kinetischen Gleichung (7) die Hochzahl  $m = 1/2$ , was für eine dissoziative Adsorption des Propans spricht. Die für diesen Fall zutreffenden Werte des Adsorptionskoeffizienten des Propans  $K_C$  sind aus der Tabelle II ersichtlich. In der gleichen Tabelle sind auch die um die Adsorptionsterme des Propans erweiterten Formen der kinetischen Gleichungen (5) und (3) angeführt, die die Experimentaldaten bei 20° und 40°C am besten erfassen.

Die kinetischen Konstanten des Modells (7) sind in der Tabelle II zusammengefaßt; in den Koordinaten der Arrheniusschen und der van't Hoff'schen Beziehung resultiert eine gut lineare Abhängigkeit lediglich für die Werte des Adsorptionskoeffizienten des Wasserstoffs ( $K_B$ ) und des Propans ( $K_C$ ), und dies mit Adsorptionseenthalpien von  $-3,5$  kcal/mol für Wasserstoff und von  $-3,3$  kcal/mol für Propan, wogegen bei der Geschwindigkeitskonstante ( $k$ ) und dem Adsorptionskoeffizienten des Cyclopropan ( $K_A$ ) keine guten linearen Abhängigkeiten verzeichnet werden können. Dies ergibt sich aus dem beträchtlichen Fehler im Werte des Adsorptionskoeffizienten des Cyclopropan, der sich auch in dem Fehler der Geschwindigkeitskonstante bemerkbar macht; die Adsorptionskoeffizienten des Cyclopropan sind im Vergleich mit denen des Wasserstoffs sehr niedrig und daher mit einem großen Fehler belastet. Aus Überschlagsberechnungen der Streuung der Regressionskoeffizienten der quasilinearen Regressionsgleichung ergeben sich für die relativen mittleren Fehler des Adsorptionskoeffizienten des Cyclopropan ( $K_A$ ) die Werte von 25% (0°C), 12% (20°C) und 700% (40°C). Bei dem Adsorptionskoeffizienten des Wasserstoffs ( $K_B$ ) liegen hierbei die analogen Werte wesentlich niedriger: 4,7% (0°C), 2,6% (20°C) und 3,9% (40°C).

Ein Beweis dafür, daß der Fehler in den Werten von  $K_A$  auch die Geschwindigkeitskonstante  $k$  stark beeinflußt, ist der Ansatz (3), der aus dem Modell (7) durch Weg-

lassen des Adsorptionskoeffizienten des Cyclopropan gewonnen wird. Bei Anwendung dieses Ansatzes resultiert ein guter Zusammenklang mit der Arrheniusschen und der van't Hoff'schen Beziehung sowohl für die Werte von  $k$ , wie auch von  $K_B$  und  $K_C$ . Zur Beschreibung der Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion im ganzen vermessenen Temperaturbereich konnte jedoch dieser Ansatz deshalb nicht benutzt werden, da er bei 0° und 20°C außerhalb der Verlässlichkeitsgrenzen lag.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Gleichung (3) ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Reaktion ein Wert von  $E = 10,2$  kcal/mol, was in gutem Einklang mit Literaturdaten<sup>18-20</sup> steht, gemäß welchen für die Hydrogenolyse von Cyclopropan an auf einem Träger aufgetragenem Palladium ein Wert von  $E = 8,1-10$  kcal/mol angeführt wird. Die gleiche Aktivierungsenergie gewinnt man auch bei Benutzung des Ansatzes (7), falls der mit einem großen Fehler belastete Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten bei 40°C nicht miteinberechnet wird.

Die relativ geringe Adsorptionenthalpie des Wasserstoffs und des Propans zeugen für eine nur schwache Adsorption, mit nur geringem Charakter einer Chemisorption. Die Werte der Adsorptionentropien ( $-2,4$  cal/mol grd bei Wasserstoff und  $-4,0$  cal/mol grd bei Propan) erfüllen – mit Ausnahme der dritten – alle von Boudart<sup>21</sup> eingeführten Regeln betreffend den physikalischen Sinn der Adsorptionsparameter der Langmuir-Hinshelwood'schen kinetischen Gleichungen. Zum Unterschied von den beiden ersten Boudart'schen Regeln, die eine negative und im Absolutwert kleinere Adsorptionentropie anfordern, als es die Entropien der adsorbierenden

TABELLE II

Konstanten der erweiterten kinetischen Gleichungen (7), (5) und (3)

Temperatur °C	$k$ mol/kg h	$K_A$ atm <sup>-1</sup>	$K_B$ atm <sup>-1</sup>	$K_C$ atm <sup>-1</sup>
$R_A = k \sqrt{K_A K_B p_A p_B} / (1 + \sqrt{K_A p_A} + \sqrt{K_B p_B} + \sqrt{K_C p_C})^4$				
0	248	0,013	4,45	0,138
20	491	0,073	4,07	0,127
40	28 610	$0,795 \cdot 10^{-4}$	2,31	0,067
$R_A = k \sqrt{K_A K_B p_A p_B} / (1 + \sqrt{K_A p_A} + \sqrt{K_B p_B} + K_C p_C)^2$				
20	46,6	35,1	5 898	22,98
$R_A = k \sqrt{K_B p_A p_B} / (1 + \sqrt{K_B p_B} + \sqrt{K_C p_C})^4$				
40	250 <sup>a</sup>	—	2,26	0,067

<sup>a</sup> (mol/kg h atm<sup>-1/2</sup>)



gasförmigen Substanzen sind, ist die dritte Regel – gemäß welcher die Adsorptionsentropie größer als  $10 \text{ cal/mol grd}$  sein soll – weniger rigoros und ergibt sich aus der Analogie mit dem Zustandsverhalten von Flüssigkeiten. Ähnlich wie die geringe Adsorptionswärme zeugt auch der niedrige Wert der Adsorptionsentropie dafür, daß der adsorbierte Wasserstoff und das adsorbierte Cyclopropan eher verdichtete Gase als fest gebundene Moleküle sind. Die niedrige Adsorptionsentropie kann gleichfalls durch die Kompensation erklärt werden, zu welcher er kommen könnte, falls die Herabsetzung der Entropie der sich adsorbierenden Substanz durch eine Erhöhung der Entropie des Adsorbenten begleitet werden sollte.

Obwohl es die Absicht dieser Arbeit war lediglich eine kinetische Gleichung aufzufinden, die die Hydrogenolyse von Cyclopropan an einem  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  Katalysator in genügend breiten Intervallen der Konzentrationen der Reaktionskomponenten zu beschreiben vermag, können aus den Ergebnissen der Regressionsanalyse auch gewisse Schlußfolgerungen betreffend den kinetischen Mechanismus dieser Reaktion gezogen werden. Allen in der Tabelle I angeführten kinetischen Modellen ist die Voraussetzung gemeinsam, daß ihr geschwindigkeitbestimmender Schritt eine Oberflächenreaktion des adsorbierten Wasserstoffs mit schwach adsorbiertem (oder nichtadsorbiertem) Cyclopropan ist. Im Falle der Gleichung (7) kommt es zu einer Oberflächenreaktion zwischen dem Wasserstoff und dem Cyclopropan, die beide dissoziativ adsorbiert sind. Auch wenn eine dissoziative Form der Cyclopropanadsorption nur wenig annehmbar erscheint, da ja in diesem Fall in den Produkten der Reaktion auch Methan und Äthan vorhanden sein müßte, ist es bekannt, daß im Falle einer Mehrpunktadsorption ohne Dissoziation die resultierenden Geschwindigkeitsgleichungen derart gestaltet sind, daß sie unter gewissen Voraussetzungen in Formen übergehen, die charakteristisch für eine dissoziative Adsorption sind.

Die hohe Zahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten aktiven Zentren, gegeben durch die Hochzahl des Nenners der Geschwindigkeitsgleichung, wurde auch in einer Reihe anderer Untersuchungen festgestellt. So fanden z.B. Šimník und Beránek<sup>22</sup> bei der Hydrierung von Krotonaldehyd an  $\text{Pt/SiO}_2$  gleichfalls eine Hochzahl von vier. Bei der Hydrierung von Phenol an  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  resultierte sogar eine Hochzahl von fünf<sup>23</sup>. Da der Adsorptionskoeffizient des Wasserstoffs um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als der des Cyclopropan, überwiegt in der adsorbierten Schicht eindeutig der Wasserstoff. Dies ist bei einem Palladium-Trägerkatalysator bei den verwendeten Temperaturen in Übereinstimmung mit den üblicherweise benutzten Vorstellungen<sup>2</sup>.

#### LITERATUR

1. Antl L., Schneider P.: diese Zeitschrift, im Druck.
2. Bond G. C.: *Catalysis by Metals*. Academic Press, New York 1962.
3. Bond G. C.: *Chemisorption*. Proc. Symp. Chem. Soc., London 1965.
4. Bond G. C., Wells P. B.: *Advan. Catalysis* 15, 91 (1964).

5. Newham J.: Chem. Rev. 63, 123 (1963).
6. Antl L.: *Dissertation*. Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 1972.
7. Hudgins R. R.: Chem. Eng. Sci. 23, 93 (1968).
8. Hlubuček V., Chuchvalec O., Horák J.: Chem. průmysl 21/46, 5 (1971).
9. Weisz P. B.: Z. Physik. Chem. (Neue Folge) 11, 1 (1957).
10. Weisz P. B., Prater C. D.: Advan. Catalysis 6, 143 (1954).
11. Carberry J. J.: A.I.C.H.E. J. 351 (1961).
12. Anderson J. B.: Chem. Eng. Sci. 18, 147 (1963).
13. Mears D. E.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 10, 541 (1971).
14. Kubiček M., Marek M., Eckert E.: Technometrics 13, 601 (1971).
15. Hančil V., Mitschka P., Beránek L.: J. Catalysis 13, 435 (1969).
16. Beale E. M. L.: J. Roy. Stat. Soc. B22, 41 (1960).
17. Rao M. S., Hudgins R. R., Reilly P. M., Silveston P. L.: Can. J. Chem. Eng. 49, 354 (1971).
18. Addy J., Bond G. C.: Trans. Faraday Soc. 53, 377, 383, 386, 388 (1957).
19. Bond G. C.; Newham J.: Trans. Faraday Soc. 56, 1501 (1960).
20. Bond G. C., Sheridan J.: Trans. Faraday Soc. 48, 713 (1952).
21. Boundart M., Mears D. E., Vannice M. A.: Ind. Chim. Belge 32, (Special No., Vol. 1) 281 (1967).
22. Šimoník J., Beránek L.: diese Zeitschrift 37, 353 (1972).
23. Vejrosta J., Kleňha V., Beránek L.: diese Zeitschrift 37, 1097 (1972).

Übersetzt von P. Mitschka.