

122. Adsorptionsisothermen einiger Dehydrierungskatalysatoren

von E. Kováts¹⁾, Pl. A. Plattner und Hs. H. Günthard.

(16. III. 54.)

Unlängst berichteten wir²⁾ über einen von uns entwickelten Kontaktofen, der sich zur Ausführung katalytischer Reaktionen in Gasphase eignet. Mit diesem Ofen wurden verschiedene Dehydrierungsreaktionen ausgeführt, wobei als Katalysatoren Palladiumkohlen verwendet wurden. In dieser Publikation möchten wir über die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit dieser Dehydrierungskatalysatoren und deren Kohleträger berichten. Zu diesem Zwecke wurden die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Die aus solchen Messungen ableitbare Information über die Oberflächenbeschaffenheit von Trägerkohlen, ferner ungebrauchten und gebrauchten Katalysatoren wurde schliesslich in Korrelation mit der Eignung und der Auswahl dieser Kontaktsubstanzen gebracht.

Experimenteller Teil.

a) Die Aufnahme von Isothermen geschah in der üblichen Apparatur, bestehend im Prinzip aus einem mit einem Quecksilber-Manometer verbundenen Kolben für das Adsorbens, und aus einer Gasbürette, aus der dem Adsorptionskolben wohlbestimmte Gasvolumina zugeführt werden konnten.

In der Regel wurden Stickstoff-Adsorptionisothermen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aufgenommen. Zur Konstanthaltung dieser Temperatur diente ein Bad mit flüssigem Stickstoff. Der als Badflüssigkeit verwendete Stickstoff enthielt 0,5 bis 2,0% Sauerstoff. Dies verursachte einen Temperaturanstieg während der Aufnahme einer Isotherme (ca. 20 Std.) um ca. 0,5°.

Die Temperatur des Stickstoffbades wurde mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers bestimmt. Der Widerstand des Platindrahtes wurde mit einer „Mueller-Bridge“ auf $\pm 0,001 \Omega^3$ ($\pm 0,01^\circ$) genau bestimmt.

Als Adsorbend wurde 99,99-proz. Stickstoff⁴⁾ verwendet. Die letzten Spuren von Sauerstoff wurden mit Hilfe eines mit Kupferspan gefüllten und auf 300° erhitzten Absorbens entfernt. Nachträglich wurde der Stickstoff durch Abkühlen mit flüssiger Luft von weiteren ev. vorhandene kondensierbaren Gasen und Dämpfen gereinigt.

Ausführung der Versuche: Das eingewogene, grobpulverisierte Adsorbens ($1,0 \pm 0,1$ g) wurde über Nacht mit einer Hochvakuumpumpe, anschliessend während einer Stunde mit einer Quecksilberdiffusionspumpe bei 200° entgast. Dadurch wurde der Restdruck über dem Adsorbens bei der ersten Entgasung auf 10^{-2} , bei der zweiten auf ca. 10^{-4} Torr reduziert. Das so vorbereitete, praktisch gasfreie Adsorbens wurde nun

¹⁾ Diese Publikation ist ein Auszug aus der Dissertation von E. Kováts, ETH., Zürich 1953.

²⁾ Vgl. die vorhergehenden Mitteilungen, z. B. Helv. **37**, 983 (1954).

³⁾ Mueller-Bridge Leads & Northrup, Nr. 753425 mit einer Ablesegenauigkeit von 0,0001 Ω .

⁴⁾ „Reiner Stickstoff“ der Wasserstoff- und Sauerstoffwerke AG., Luzern.

auf die gewünschte Temperatur ($78 \pm 0,5^{\circ}$ K) abgekühlt, und die Aufnahme der Isotherme konnte begonnen werden.

Bemerkungen: Beim Hinzufügen von frischem Stickstoff zur Badflüssigkeit sank die Temperatur des Bades wegen der schnellen Verdampfung des Stickstoffes, so dass man ca. eine halbe Stunde warten musste, um die richtige Gleichgewichtstemperatur wieder zu erreichen.

Für die Aufnahme von Adsorptionspunkten musste ca. eine halbe Stunde, bei Desorptionspunkten eine Stunde gewartet werden, bis sich das Gleichgewicht zwischen Dampfphase und Adsorbens einstellte. Die Messung des Gleichgewichtsdruckes erfolgte mit einem Quecksilber-Manometer. Die Höhen der Quecksilbersäulen wurden mittels eines Kathetometers¹⁾ auf $\pm 0,005$ cm genau abgelesen.

Im allgemeinen konnten auf diese Weise die Isothermen auf 0,5% reproduziert werden.

b) Theoretische Voraussetzungen für die Auswertung der Isothermen.

Bekanntlich stützen sich die Theorien zur Auswertung von Adsorptionsisothermen²⁾ poröser Adsorbenden auf folgende Annahmen:

1. An der Oberfläche des Adsorbens werden bei merklichen relativen Drucken Schichten des Adsorbats adsorbiert. Für die Adsorption jeder Schicht gilt die *Langmuir'sche* Adsorptionsisotherme³⁾.
2. Die Oberfläche des Adsorbens besteht aus praktisch ebenen Teilen und aus Poren. Die Poren haben zylindrische Gestalt.
3. Die Adsorption in den Poren erfolgt einerseits wie an ebenen Oberflächen, andererseits werden die so verengten Kapillaren durch Kapillarkondensation gefüllt.
4. Für die Kapillarkondensation in den Poren gilt die *Kelvin'sche* Beziehung⁴⁾.

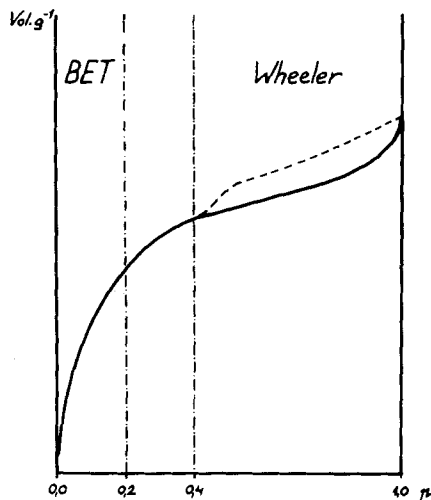


Fig. 1.

¹⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Prof. G. Busch vom Phys. Institut der ETH für das zur Verfügung gestellte Kathetometer.

²⁾ Übersicht und Zusammenfassung: S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors", Princeton University Press, USA, 1943; P. H. Emmett, Chem. Rev. **43**, 98 (1948).

³⁾ $v = a/(b + p)$.

⁴⁾ $r = 2 V \sigma \cos \Theta / RT \ln p$; siehe Thompson, Phil. Mag. [4] **42**, 484 (1871).

Je nachdem, ob der Effekt der Kapillarkondensation oder der Adsorption an der ebenen Oberfläche vernachlässigt wird, gelangen die Autoren zu verschiedenen Adsorptionsisothermen. Als zwei Grenzfälle können die BET¹⁾-Isotherme (Verallgemeinerung der *Langmuir*'schen Adsorptionsgleichung für multimolekulare Adsorption in Schichten) und die *Wheeler*'sche Theorie²⁾ (mathematische Fassung der *Zsigmondy*'schen Kapillarkondensationstheorie³⁾) erwähnt werden. Beide Theorien haben ihre Gültigkeitsbereiche. Die erste Annahme (reine Adsorption an ebener Oberfläche) ist eine gute Näherung für relative Drucke⁴⁾ unterhalb 0,2, die zweite für relative Drucke oberhalb 0,4. Die Gegend zwischen $\bar{p} = 0,2 - 0,4$, wo die beiden Effekte oft ungefähr gleich stark vertreten sind, scheint theoretisch bis heute nicht befriedigend fassbar.

Die BET-Theorie und ihre Verfeinerungen⁵⁾ geben die Möglichkeit, die totale Oberfläche⁶⁾ des Adsorbens zu bestimmen, die *Wheeler*-sche Theorie und ihre Varianten⁷⁾ liefern eine Information über die statistische Verteilung der Porengrösse und über die Poren-Oberfläche, die den Poren zukommt. Das besagte Gebiet zwischen $p = 0,2 - 0,4$ eignet sich weder für den einen noch für den andern Zweck, und es wurde schon in der Literatur die Meinung geäußert, dass in diesem Gebiet ermittelte Porengrößenverteilungsfunktionen falsch sind⁸⁾.

Die Adsorptionsthermen zeigen eine sogenannte Hysterese im Gebiet $p > 0,4$, d. h. oberhalb dieses relativen Druckes stimmt die aus den Desorptionspunkten erhaltene Gleichgewichtskurve $V_D = V_D(p)$ mit der Adsorptionskurve nicht überein (siehe Fig. 1 gestrichelte Linie: Desorptionszweig). Die Theorien für die Auswertung der Verteilungsfunktionen von Porengrößen bedienen sich meistens des Desorptionszweiges. Eine befriedigende Erklärung der Hysterese-Erscheinung scheint noch nicht gefunden zu sein^{9) 10)}.

¹⁾ *S. Brunauer, P. H. Emmett & E. Teller, Am. Soc. 60, 309 (1938).*

²⁾ *A. Wheeler, Presentations at Catalysis Symposia, Gibson Island A. A. S. Conferences, 1945 June and 1946 June.*

³⁾ *Zsigmondy, Z. anorg. Ch. 71, 356 (1911).*

⁴⁾ Der auf Siededruck als Einheit normierte Druck.

⁵⁾ BET-Theorie: *P. H. Emmet & Th. de Witt, Ind. Eng. Chem. (An. Ed.) 13, 28 (1941); W. G. McMillan & E. Teller, J. Ph. Coll. Ch. 55, 17 (1951); O. Theimer, Faraday Soc. 48, 326 (1952).*

Hüttig-Theorie: *Hüttig, M. 78, 177 (1948); S. Ross, J. Phys. Coll. Ch. 53, 383 (1949); Fergusson & Barrer, Trans. Faraday Soc. 46, 400 (1950); Th. L. Hill, Am. Soc. 72, 5347 (1950).*

Vergleich der beiden Theorien: *M. L. Corrin, J. Ph. Coll. Ch. 55, 613 (1951); S. Ross, ibid. 53, 383 (1949).*

Unabhängige Theorie:

Jura-Harkins-Theorie: *G. Jura & W. D. Harkins, J. Phys. Coll. Ch. 11, 430 (1933); S. Chu-Liang, ibid. 55, 1410 (1951).*

⁶⁾ Die Richtigkeit der Größenordnung der sog. BET-Oberflächen wurde auf anderen Wegen nachgeprüft und richtig gefunden. Aus kinetischen Messungen: *G. Jura & R. E. Powell, J. Chem. Phys. 19, 251 (1951).*

⁷⁾ Methoden für Auswertung: *C. G. Shull, Am. Soc. 70, 1405 (1948); P. Barrett, L. G. Joyner & P. P. Halenda, ibid. 73, 373 (1951); C. Pierce, J. Phys. Ch. 57, 149 (1953); T. D. Oulton, ibid. 52, 1206 (1948); A. J. Juhola & E. O. Wiig, Am. Soc. 71, 2069 (1949).*

⁸⁾ *C. Pierce, J. Phys. Ch. 57, 149 (1953).*

⁹⁾ Zusammenfassung der Hysteresetheorien: *L. H. Cohan, Am. Soc. 66, 98 (1944).*

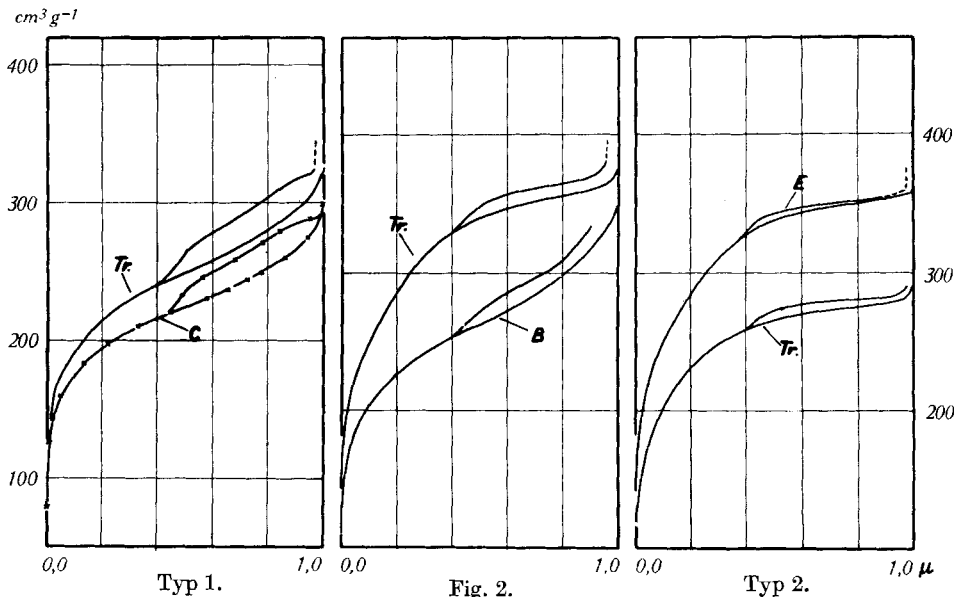
¹⁰⁾ Ausser den bisher erwähnten Methoden und Theorien existieren noch weitere, auf deren Zusammenfassung wir verzichten möchten.

Zusammenstellung und Auswertung der Resultate.

Es wurden die folgenden Katalysatoren und deren Träger untersucht:

Katalysator: A, D und E;	Träger: Desorex R 1
B	; Desorex R 2
C	; Holzkohle ¹⁾
K 11, K 12, K 21;	Desorex R 1 ²⁾

Die beobachteten Stickstoffisothermen dieser Katalysatoren liessen sich in zwei Gruppen einteilen:



Tieftemperatur-Stickstoffadsorptionsisothermen von einem schlechten (Typ 1, Katalysator C und Träger) und von einem wirksamen Dehydrierungskatalysator (Typ 2, Katalysator E und Träger).

Die S-Form (Typ 1) lieferten die folgenden Katalysatoren:

B, C und dessen Träger (Holzkohle).

Den *Langmuir*-Typ (Typ 2) ergaben die Adsorbentien:

Träger von B (Desorex R 2)

A, E, D

K 11, K 12, K 21 und deren Träger (Desorex R 1).

Die BET-Oberflächen³⁾ dieser Katalysatoren sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die vierte Kolonne zeigt die zusätzliche Oberfläche, her-

¹⁾ Für Herstellung der Katalysatoren, Ausbeutewerte bei Dehydrierungsreaktionen, siehe Hs. H. Günthard R. Süess, L. Marti, A. Füst & Pl. A Plattner, Helv. **34**, 959 (1951).

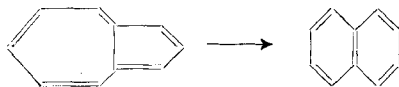
²⁾ Siehe vorhergehende Mitt.

³⁾ Verwendete Werte zur Berechnung der Oberflächen: $V(0^{\circ}, 760 \text{ Torr}) = 22,412 \text{ Lmol}^{-1}$; $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; Oberfläche für eine N_2 -Molekel $16,2 \text{ \AA}^2$; Isotherme: „einfache“ BET.

rührend von Palladium¹⁾. Zum Vergleich der Aktivität der Katalysatoren sind Ausbeutewerte angegeben. Als Testreaktion diente die Dehydrierung:



Dies ist begleitet von der unerwünschten Umwandlungsreaktion:



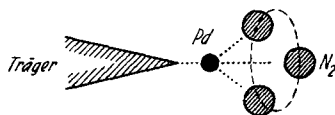
Die erste (A, B, C, D, E) und zweite Gruppe (K 11, K 12, K 21) der Katalysatoren sind miteinander nicht direkt vergleichbar, da die Katalysatoren in zwei verschiedenen Kontaktöfen und bei verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet wurden.

Die erste Gruppe war schwach sauer, die zweite schwach basisch²⁾. Von diesen Resultaten kann man die folgenden Aussagen machen:

1. Wo die zusätzliche Oberfläche O_{Pd} positive Werte annimmt, ist die Ausbeute gross. Dies zeigt, dass bei den guten Katalysatoren das Palladium die aktiven Stellen besetzt.

2. Parallel damit verläuft die Erscheinung, dass alle von uns stark wirksam befundenen Dehydrierungskatalysatoren zum *Langmuir*'schen Typ gehören, mit einer kleinen Hysterese. Grosse Hysterese scheint mit einer Erschwerung der Desorption verbunden zu sein. Dadurch hat die Umwandlung Azulen \rightarrow Naphtalin Zeit, in einem stärkeren Masse abzulaufen. Andererseits dürfte die Katalyse durch die adsorbierten Dehydrierungsprodukte stärker gehemmt werden. Tatsächlich wurden bei den Katalysatoren B und C grosse Mengen Naphthalin neben Azulen isoliert.

¹⁾ Wie eine einfache Berechnung zeigt, besitzt eine monomolekulare Schicht von 0,05 g Palladium ca. 15 m^2 Oberfläche, wenn als Gitterkonstante die des kubisch kristallisierten Palladiums angenommen wird. Der Unterschied ist bemerkenswert. Palladium liefert auf einigen unserer Kohlen eine 10-fache Vergrösserung dieser zusätzlichen Oberfläche. Diese Erscheinung kann z. B. mit der Annahme erklärt werden, dass die Palladiumatome an Ecken einzeln isoliert werden und der Stickstoff am Palladium durch van-der-Waals-Kräfte gebunden ist.



Die mit dieser Annahme berechnete zusätzliche Oberfläche wäre dann ca. $150 \text{ m}^2/0,05 \text{ g Pd}$, was den gemessenen Werten entsprechen würde. Dabei wurden Komplexe aus je 3 Stickstoffmolekeln pro Palladiumatom und für jeden solchen Komplex eine Oberfläche von $3 \times 16,2 \text{ \AA}^2$ vorausgesetzt.

²⁾ Katalysatoren A, B, C, D und E, Herstellung siehe *Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner*, *Helv.* **34**, 959 (1951). Katalysatoren K 11, K 12 und K 21, Herstellung siehe *E. Kováts, Pl. A. Plattner & Hs. H. Günthard*, *Helv.* **37**, 983 (1954).

Tabelle 1.

Adsorbend	Pd%	O: m ² g ⁻¹	O _{Tr}	O _{Pd} ¹⁾	Typ d. Isoth.	Hyst.	A%
Desorex R 1	—	812	—	—	2	klein	—
A	5	963	771	+191	2	klein	9
E	5	987	771	+216	2	klein	6
D	10	1039	731	+308	2	klein	5
Desorex R 2	—	1004	—	—	2	klein	—
B	5	805	953	-148	1	gross	0,5
Holzkohle	—	751	—	—	1	gross	—
C	5	676	714	-38	1	gross	0,3
Desorex R 1	—	812	—	—	2	klein	—
K 11 (neu)	5	928	771	+157	2	klein	ca. 60
K 11 (gebr.)	5	771			2	klein	ca. 40
K 11 (alt)	5	557			2	klein	ca. 35
K 12 (neu)	5	934	771	+163	2	klein	ca. 60
K 12 (alt)	5	756			2	klein	ca. 30
K 21 (neu)	5	944	771	+173	2	klein	

3. Die Ausbeuten sind beträchtlich höher bei schwach alkalischen Katalysatoren. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die basischen Dehydrierungsprodukte von der alkalischen Oberfläche leichter desorbiert werden²⁾.

4. Die Oberfläche des Katalysators nimmt während der Benützung ab; ungefähr parallel damit fällt die Ausbeute. Eine genauere Korrelation zwischen Ausbeute und Oberfläche wurde bisher von uns noch nicht ermittelt.

Die Auswertung der Porengrössenverteilungsfunktionen bereitete Schwierigkeiten, da die untersuchten Adsorbentien eben im besagten Gebiet $p = 0,2 - 0,4$ ein Maximum der Verteilungsfunktion aufweisen. Demzufolge sind die ermittelten Verteilungsfunktionen ($L(r)$) der Porenradien nicht als eine Wiedergabe der tatsächlich vorhandenen Porenverteilungen anzusehen, aber man kann versuchsweise die Amplituden der erhaltenen Verteilungsfunktionen miteinander vergleichen. Die ermittelten Funktionen sind ähnlich wie in der Literatur

1) Sei O_{Tr} die Oberfläche des Trägers, O_K diejenige des Katalysators, dann kann man für die Oberfläche herrührend von Palladium setzen:

$$O_{Pd} = O_K - \beta O_{Tr}$$

wobei β den Bruchteil an Träger in dem Katalysator bedeutet (z. B. bei einer 5%-igen Palladiumkohle $\beta = 0,95$).

2) Im allgemeinen zeigen bekanntlich die aromatischen Kohlenwasserstoffe eine merkliche Basizität, jedoch ist diejenige von Azulen beträchtlich höher. Siehe *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber*, *Helv.* **35**, 1036 (1952); *E. Heilbronner & M. Simonetta*, *Helv.* **35**, 1049 (1952); *L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner*, *Helv.* **35**, 2170 (1952).

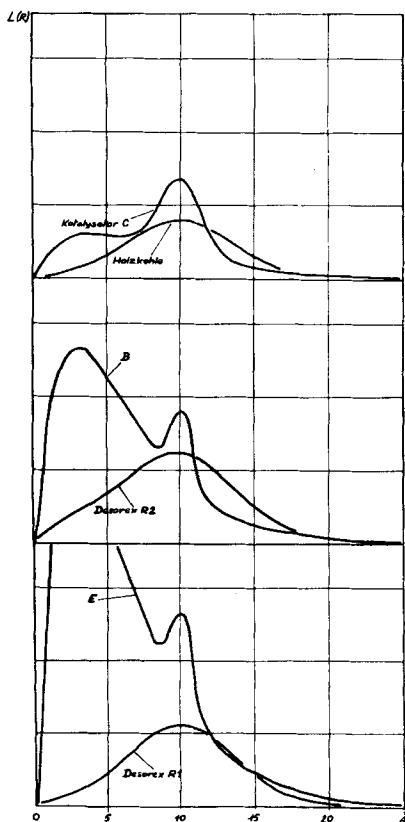


Fig. 3.

Porengrößenverteilungsfunktionen.

fläche und die Porenverteilung abgeleitet. Isothermentyp, spezifische Oberflächenentwicklung und Porenverteilung wurden in Korrelation mit der katalytischen Wirksamkeit bei der Dehydrierung von Hydroazulenen gesetzt. Dabei resultierte als qualitatives Kriterium, dass Katalysatoren mit *Langmuir*'schem Isothermentyp und kleiner Hysterese grosse katalytische Wirksamkeit zeigten.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ E. P. Barrett, L. G. Joyner & P. P. Halenda, Am. Soc. **73**, 373 (1951), und auch andere Publikationen.

²⁾ An dieser Stelle möchten wir Hrn. Prof. C. G. Shull danken, dass er seine berechneten „inverted isotherms“ zur Verfügung gestellt hat. Methode siehe C. G. Shull, Am. Soc. **70**, 1405 (1948).

³⁾ Diese Tatsachen lassen sich als eine Konsequenz der in Fussnote 1, Seite 1001, angegebenen Interpretation der zusätzlichen Oberfläche ansehen, wenn man annimmt, dass bei den Katalysatoren B und C ein Teil der Poren durch Palladium verstopft wird, dagegen bei den übrigen Typen die aktiven Stellen (Ecken, Kanten) des Trägers zunächst durch Palladium besetzt werden.

schon publizierte Kurven¹⁾. (Zur Ermittlung der Verteilungskurven verwendeten wir die von C. G. Shull vorgeschlagene graphische Methode²⁾). Die Kurven zeigen zwei Maxima bei einem Porendurchmesser von 3 und 10 Å.

Die relativen Amplituden zeigen, dass bei Katalysator C eher eine Glättung der Oberfläche durch Palladium hervorgerufen wird: das Maximum bei 10 Å wird kaum erhöht, aber es bildet sich ein zusätzliches kleines Maximum bei $r = 3$ Å. Im Gegensatz dazu ist bei Katalysator E eine starke Erhöhung beider Maxima zu beobachten. Der Katalysator B nimmt wieder eine Übergangstellung zwischen den guten und schlechten Katalysatoren ein³⁾.

Zusammenfassung.

Von einigen Dehydrierungskatalysatoren (Palladiumkohlen) und deren Trägersubstanzen (Aktivkohlen) wurden Stickstoff-Adsorptionsisothermen bei tiefer Temperatur gemessen. Aus den Isothermen wurden Masszahlen für die Oberfläche