

Dehydratisierung von Butanolen an Hartstoffcarbiden*

Katalytische Eigenschaften von Hartstoffen, 1. Mitt.

Von

Rudolf Bürkl und Heinrich Noller

Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1976)

Dehydration of Butanols on Refractory Carbides

The dehydration of 1-butanol and 2-butanol was studied in a microcatalytic reactor over refractory carbides (except Hf and Cr) in a temperature range between 40 and 500 °C. The activity was comparable with that of oxides and salts. Varying the pulse size, the surface coverage—and the amount of reaction products—was found to be in good correlation with a *Langmuir* adsorption isotherm. Heats of adsorption and activation energies were calculated from experiments at different temperatures, the activation energies, using two different methods with good agreement. The activity of the refractory carbides increased in the periodic table of the elements from the left to the right and from bottom to top, as observed with salt-catalysts.

Einleitung

Seit etwa 10 Jahren versucht man, Hartstoffe als Katalysatoren einzusetzen, wobei sich vor allem Wolframcarbidge als Elektrode in Brennstoffelementen bewährt hat¹⁻³. Weitere Anwendungsgebiete waren Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen^{4, 5} oder der Ersatz der Edelmetallkatalysatoren Pt und Pd durch WC^{6, 7}. *Noller* und *Ostermeier*⁸ haben die HCl-Abspaltung aus Alkylhalogeniden unter anderem auch an Hartstoffen untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde die Dehydratisierung von 1- und 2-Butanol verfolgt, wobei als Nebenreaktion die Dehydrierung zum Aldehyd bzw. Keton auftrat.

* Auszugsweise vorgetragen bei der 75. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie in Saarbrücken, 26. bis 29. Mai 1976.

Apparatives und Substanzen

Die Versuche wurden in einer mikrokatalytischen oder Pulsapparatur (vgl. ⁹⁾ durchgeführt. Der Reaktant wird mit einer Injektionsspritze in den Trägergasstrom eingebracht („Puls“), passiert das Katalysatorbett, setzt sich um, und die entstehenden Produkte werden in den Gaschromatographen gespült und dort analysiert.

Der Reaktor bestand aus einem Pyrexrohr (9 mm Außendurchmesser, 33 cm lang) mit dem Katalysator zwischen zwei Stopfen aus Quarzwolle (etwa 20 mg) und wurde mit einem Rohrofen beheizt. Das Verbindungsstück zum Gaschromatographen und der vordere Einspritzblock mit seitlicher Trägergaszuführung bestanden aus Stahl mit konischen Teflondichtungen und Überwurfmuttern und wurden mit Kupfer-Doppelmantelheizungen erwärmt. Die Temperaturen aller drei Heizungen wurden mit Regeltransformatoren eingestellt und mit Thermoelementen (Eisen—Konstantan) gemessen.

Als Gaschromatograph wurde ein Modell F 11 von Perkin-Elmer mit WLD verwendet (Trägergas: Helium, Strömungsgeschwindigkeit: 20 ml/min), der mit einem Schreiber von Vitatron (Typ UR 402 M) mit eingebautem Digitalintegrator verbunden war (Trennflüssigkeit 10% Carbowax 1500 auf Teflonträger [Perkin-Elmer 20—60 mesh], Säulenlänge 1,5 m, Säulentemp. 55 °C, Retentionszeiten: Butene 32 sec, 2-Butanol 5 min 30 sec, Wasser 9 min, 1-Butanol 12 min 10 sec).

1- und 2-Butanol standen in p. a. Qualität (E. Merck, Darmstadt) zur Verfügung.

Tabelle 1. *Carbidkatalysatoren — Hersteller, Zusammensetzung und Oberfläche*

Carbid	% C ber.	% C gef.	O, ppm	N, ppm	Hersteller	spez. Oberfl. (m ² /g)
TiC	20,50	18,42	2000	1500	H. C. Starek	0,7
TiC-B	—	—	—	—	Battelle-Genf	88
ZrC	11,64	11,33	2300	3000	H. C. Starek	0,9
VC	19,80	18,10	500	7800	H. C. Starek	2,2
NbC	11,43	11,21	400	2100	Süddt. Kalkstw.	2,4
TaC	6,23	6,20	250	1000	H. C. Starek	0,4
Mo ₂ C	5,80	5,80	400	—	Planseewerk	0,3
WC	6,13	6,09	200	30	Planseewerk	1,1
WC-B	—	—	—	—	Battelle-Genf	34

Als Katalysatoren wurden technische Carbide der Gruppe der IVA-, Va- und VIA-Metalle (mit Ausnahme von Hf und Cr) verwendet. Daneben standen feinkristalline Carbide von Wolfram und Titan zur Verfügung, wie sie bei der Gasphasenreaktion von Metallchloriden mit Methan in einem Wasserstoffplasma entstehen¹⁰. Diese beiden Substanzen wurden im Forschungslaboratorium des Battelle-Instituts (Genf) hergestellt und uns freundlicherweise überlassen (im folgenden mit „B“ gekennzeichnet). In Tab. 1 sind die verwendeten Katalysatoren mit ihren Herstellern, ihrer Zusammensetzung und ihrer spezif. Oberfläche zusammengefaßt. Die Oberflächen

wurden nach einer Differenzdruckmethode mit Hilfe des AREA-meters der Fa. Ströhlein bestimmt. Für die einzelnen Versuchsreihen wurden je 200 mg $\pm \pm 1\%$ der technischen Carbide verwendet und je 25 mg von TiC B und WC-B.

Ergebnisse

Im katalysatorfreien Rohr ist der Umsatz bei 500 °C unter 4%¹¹.

Bei Pulsen verschiedener Größe (0,5 und 0,6 μ l, Katalysator: WC-B, Reaktant: 2-Butanol, Temp.: 300 °C, Umsatz um 30%) zeigte sich, daß

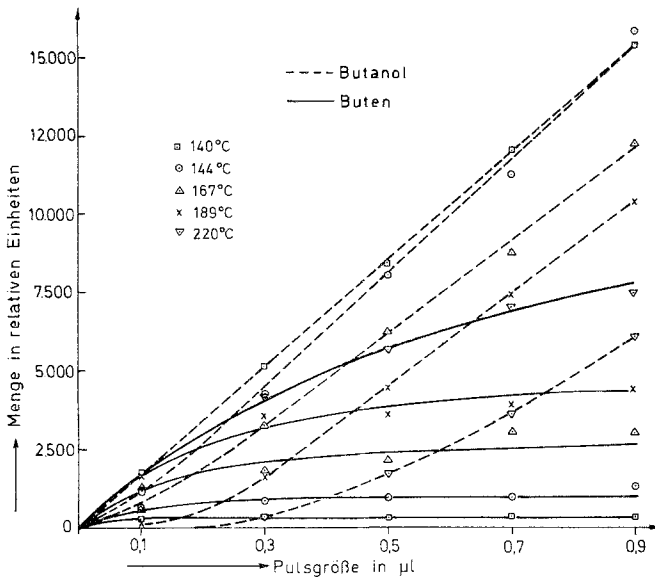


Abb. 1. Umsatz in Abhängigkeit von der Pulsgröße

der Buten-peak in beiden Fällen fast gleich groß, der Butanol-peak der 0,6 μ l-Pulse jedoch deutlich größer war. Bei einer bestimmten Temperatur entsteht demnach an Katalysator eine bestimmte Menge Buten, während ein Überschuß an Reaktant den Katalysator unverändert passiert.

Varierte man die Pulsgröße (zwischen 0,1 und 0,9 μ l) und trug sie gegen die Butenmenge (in relativen Einheiten) auf, erhielt man bei verschiedenen Temperaturen Kurven, die *Langmuir'schen* Adsorptionsisothermen ähnlich sahen. Als Beispiel zeigt Abb. 1 die Kurven für den Katalysator VC und den Reaktanten 2-Butanol.

Nimmt man an, daß die erhaltene Butenmenge ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit (v) ist, und daß diese dem Produkt aus Geschwindigkeitskoeffizienten (k) und Bedeckungsgrad (Θ) gleichzusetzen ist, ergibt sich:

$$\text{Butenmenge} = v = k \cdot \Theta = \frac{k \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (1)$$

Wenn eine Verdopplung der Einspritzmenge zu einer Verdopplung des Partialdrucks des Reaktanten im Trägergasstrom führt, kann man für den Partialdruck p die Pulsgröße (Menge des flüssigen Reaktanten) einsetzen.

Aus dem Reziprokwert von Gl. (1) konnte man mit den erhaltenen Meßwerten eine lineare Ausgleichsrechnung durchführen und erhielt eine

Tabelle 2. *Adsorptionswärmen und Aktivierungsenergien (in kcal/mol) mit zugehörigen Korrelationskoeffizienten*

Katalysator	Reaktant	$-\Delta H_{\text{ads}}$	r_1	AE_{MW}	AE_L	r_2
TiC	1-Butanol	17	0,6740	20,5	28,2	0,9105
TiC	2-Butanol	14	0,9260	18,4	19,1	0,9961
TiC-B	1-Butanol	21	0,9371	17,5	21,6	0,9711
TiC-B	2-Butanol	19	0,9919	14,5	15,6	0,9969
ZrC	1-Butanol	18	0,9243	30,5	31,1	0,9987
ZrC	2-Butanol	10	0,9411	19,8	18,1	0,9992
VC	1-Butanol	8	0,8749	15,6	13,5	0,9999 ₇
VC	2-Butanol	16	0,9314	17,5	17,0	0,9503
NbC	1-Butanol	12	0,9051	22,7	21,2	0,9876
NbC	2-Butanol	15	0,7747	25,8	24,4	0,9948
TaC	1-Butanol	13	0,9868	18,5	20,0	0,9899
TaC	2-Butanol	9	0,8263	20,1	19,6	0,9778
Mo ₂ C	1-Butanol	10	0,9106	28,4	26,8	0,9983
Mo ₂ C	2-Butanol	12	0,9485	12,2	13,5	0,9783
WC	1-Butanol	10	0,8783	31,6	29,6	0,9737
WC	2-Butanol	18	0,9411	22,3	24,0	0,9824
WC-B	1-Butanol	10	0,8053	17,2	16,1	0,9614
WC-B	2-Butanol	28	0,9878	16,5	20,7	0,9895

ΔH_{ads} = Adsorptionswärme; r_1 = Korrelationskoeffizient bei der Berechnung von ΔH_{ads} ; AE_L = Aktivierungsenergie nach dem *Langmuir*-zusammenhang; r_2 = Korrelationskoeffizient bei der Berechnung von AE_L ; AE_{MW} = Mittelwert der 5 Aktivierungsenergien aus Umsatz—Temperatur-Kurven bei konstanter Pulsgröße.

brauchbare Korrelation (Korrelationskoeffizient bei 74 von 97 Versuchsreihen über 0,9 und nur bei 13 Versuchsreihen unter 0,8).

Aus Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen wurde aus der Temperaturabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten die Adsorptionswärme berechnet:

$$b = b_0 \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}} \quad (2)$$

Durch Logarithmieren von Gl. (2) erhielt man eine Geradengleichung und konnte die Adsorptionswärme mittels Ausgleichsrechnung bestimmen. Tab. 2 enthält die Werte der Adsorptionswärme der untersuchten Systeme von Katalysator und Reaktant sowie die zugehörigen Korrelationskoeffizienten.

In ähnlicher Weise erhielt man aus der Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten die Aktivierungsenergie:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (3)$$

Aus senkrechten Schnitten durch die Kurvenschar von Abb. 1 erhielt man Umsatz—Temperatur-Kurven bei konstanter Pulsgröße. Das Auf-

Tabelle 3. Vergleich der Aktivierungsenergien (in kcal/mol)

Katalysator	Reaktant	Pulsgröße (μ l)	AE	AE_{MW}	AE_L
VC	1-Butanol	0,1	18,2	15,6	13,5
		0,3	16,1		
		0,5	15,6		
		0,7	14,8		
		0,9	13,1		
VC	2-Butanol	0,1	19,1	17,5	17,0
		0,3	17,4		
		0,5	17,1		
		0,7	17,1		
		0,9	16,9		
NbC	1-Butanol	0,1	23,9	22,7	21,2
		0,3	22,6		
		0,5	23,3		
		0,7	22,1		
		0,9	21,3		
NbC	2-Butanol	0,1	26,9	25,8	24,4
		0,3	26,8		
		0,5	25,4		
		0,7	25,0		
		0,9	24,9		

AE = Aktivierungsenergie; AE_{MW} = Aktivierungsenergie — Mittelwert; AE_L = Aktivierungsenergie nach dem *Langmuir*-zusammenhang.

tragen des Reziprokwertes der absoluten Temp. gegen $\log [-T \cdot \ln(1 - \varepsilon)]^{12-14}$, wobei ε der relative Umsatz ist, ergab *Arrhenius*-geraden, aus deren Anstieg sich die Aktivierungsenergie berechnen ließ. Die Werte für die verschiedenen Pulsgrößen (Beispiele in Tab. 3) streuten ziemlich stark. Der Mittelwert der fünf Aktivierungsenergien (AE_{MW}) stimmte aber mit dem Wert, der nach dem *Langmuir*-zusammenhang berechnet wurde (AE_L), gut überein. Die beiden Werte für die Aktivierungsenergie und der Korrelationskoeffizient für die Berechnung nach dem *Langmuir*-zusammenhang sind in Tab. 2 enthalten.

Diskussion

Die katalytische Reaktion findet an der Oberfläche des Festkörpers statt. Zwischen Katalysatoroberfläche und Reaktant kommt es zu einer koordinativen Wechselwirkung [Elektronenpaarakzeptor (*EPA*) — Elektronenpaardonator (*EPD*)], die Abb. 2 zeigt.

Die Wirkung des Katalysators besteht darin, daß er durch die Adduktbildung eine bestehende Polarisierung verstärkt, die Bindung lockert und die Abspaltung erleichtert¹⁵.

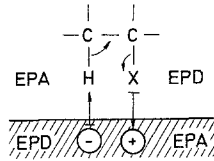


Abb. 2. Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysator

Nach *Noller*^{16, 17} hängt die Aktivität eines polaren Katalysators vor allem von der *EPA*-Stärke seines Kations ab. Die katalytische Aktivität ist umso größer, je höher die Ladung und je kleiner der Radius des Kations ist. Im Periodensystem sollte die katalytische Aktivität nach diesem Aspekt von links nach rechts und von unten nach oben steigen. Diese Bedingung ist auch bei den Carbiden weitgehend erfüllt.

Carbide haben nur einen schwachen ionischen Anteil. Man kann daher nicht von einem Ionenradius sprechen, doch werden die Radien eines Atomrumpfes in der metallischen Bindung etwa den Ionenradien der höchsten Oxydationsstufe entsprechen oder proportional sein. Nimmt man auf den kovalenten Bindungsanteil Bezug, ist die entsprechende Größe der Atomradius. Beide Größen wurden mit der Aktivierungsenergie korreliert, wobei die Summe aus AE_{MW} und AE_L mit 1- und 2-Butanol gebildet wurde. Das Ergebnis zeigt Abb. 3 b und c. Der Katalysator WC wurde als stark abweichend ausgeschieden.

Für die anderen ergab sich mit dem Ionenradius ein Korrelationskoeffizient von 0,76 und mit dem Atomradius von 0,78, die mangels einer besseren Vergleichsgröße als zufriedenstellend betrachtet werden können.

In Abb. 3 a wurde — wie dies schon *Noller* und *Ostermeier*⁸ versucht hatten — die Aktivierungsenergie mit der Gitterkonstanten der (kubischen) Carbide verglichen. Die damalige Schlußfolgerung — ein Minimum der Aktivierungsenergie bei einer halben Gitterkonstanten von 2,57 Å, was dem H—Cl-Abstand in den Halogenalkanen entspricht — konnte nicht wieder gefunden werden. Bei einer höheren Gitterkon-

stanten ist auch die Aktivierungsenergie hoch, ein Zusammenhang, für den sich ein Korrelationskoeffizient von 0,87 ergibt.

Die Zahlenwerte für die Adsorptionswärmen lagen zwischen 8 und 28 kcal/mol, was den Erwartungen entspricht, konnten aber nicht mit

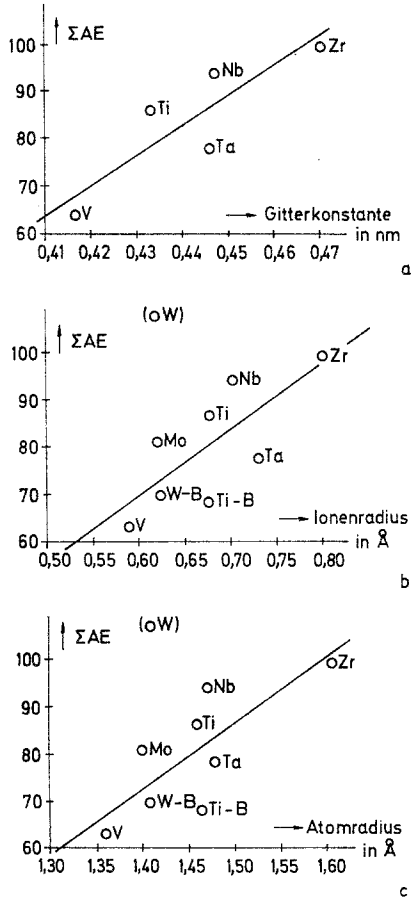


Abb. 3. Ausgleichsgeraden von Gitterkonstante, Ionenradius und Atomradius gegen die Summe von vier Aktivierungsenergien (in kcal/mol)

experimentell bestimmten Daten verglichen werden. Die Reihung der Katalysatoren entspricht etwa der nach der katalytischen Aktivität, allerdings so, daß der aktivste Katalysator (VC) die niedrigste Adsorptionswärme hat.

In allen Betrachtungen wurde auch die „Aktivität“ berücksichtigt, die sich auf den Umsatz bezieht, der mit einem bestimmten Katalysator

erreicht wird. Ein geeignetes Maß dafür existiert nicht. Man kann die Reaktionsgeschwindigkeit angeben, den Umsatz an verschiedenen Katalysatoren bei einer bestimmten Temperatur oder — wie es hier im Rahmen einer umfangreicheren Arbeit¹⁸ geschah — die Temperatur, bei der verschiedene Katalysatoren einen bestimmten Umsatz erreichen.

Die Reaktivität (oder Reaktionsfreudigkeit) des 2-Butanols ist beträchtlich größer als die des 1-Butanols (diskutiert von *Noller*¹⁶).

Über die an allen Katalysatoren, vor allem mit 1-Butanol beobachtete Dehydrierung (vgl. ¹⁸) wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die untersuchten Hartstoffcarbide trotz ihres geringen ionischen Bindungscharakters in der katalytischen Aktivität bei Eliminierungsreaktionen ähnlich wie polare Katalysatoren (Salze und Oxide) verhalten und viel aktiver sind als Metalle. Quantenmechanische Berechnungen aus jüngster Zeit¹⁹ zeigen, daß der früher als dominierend angenommene metallische Charakter keineswegs vorherrschend ist, ein Befund, der gut zu den Ergebnissen der katalytischen Untersuchungen paßt.

Dank

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. *P. Ettmayer* (Institut für chem. Technologie Anorganischer Stoffe, TU Wien) und Herrn Doz. Dr. *B. Lux* (Battelle-Institut, Genf) für die Überlassung der Substanzen und für manchen wertvollen Rat, sowie Herrn *H. Wolf* für die Messung der Oberflächen.

Literatur

- ¹ *D. Baresel, W. Gellert, W. Sarholz und G. Schulz-Ekloff*, Chemie-Ing.-Techn. **46**, 573 (1974).
- ² *H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn, W. Lindner und G. Sandstede*, Nature **224**, 1299 (1969).
- ³ *H. Böhm*, Nature **227**, 483 (1970).
- ⁴ *G. Vértes, G. Horányi und S. Szakács*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1973**, 1400.
- ⁵ *H. Buchner, M.-A. Gutjahr, K. Gross und K.-D. Beccu*, Mh. Chem. **104**, 160 (1973).
- ⁶ *R. B. Levy und M. Boudart*, Science **181**, 547 (1973).
- ⁷ *L. H. Bennett, J. R. Cuthill, A. J. McAlister, N. E. Erickson und R. E. Watson*, Science **187**, 858 (1975).
- ⁸ *H. Noller und K. Ostermeier*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 191 (1959).
- ⁹ *L. K. Doraiswamy und D. G. Tajbl*, Cat. Rev.—Sci. Eng. **10**, 177 (1974).
- ¹⁰ *S. F. Exell, R. Roggen, J. Gillot und B. Lux*, Paper No. 258, Electrochemical Soc., Boston, October 7–11, 1973.
- ¹¹ *K. Thomke*, Dissertation, Techn. Hochsch. Wien, 1972.
- ¹² *P. Andreu, M. Rosa-Brusin, C. Sanchez und H. Noller*, Z. Naturforsch. **22 b**, 809 (1967).

- ¹³ *W. Kladnig*, Dissertation, Techn. Hochsch. Wien, 1972.
- ¹⁴ *H. Zoidl*, Diplomarbeit, Techn. Hochsch. Wien, 1972.
- ¹⁵ *V. Gutmann*, *Coord. Chem. Rev.* **15**, 207 (1975).
- ¹⁶ *H. Noller*, *P. Andreu* und *M. Hunger*, *Angew. Chem.* **83**, 185 (1971).
- ¹⁷ *H. Noller* und *W. Kladnig*, *Cat. Rev.—Sci. Eng.* **13**, 149 (1976).
- ¹⁸ *R. Bürkl*, Dissertation, Techn. Univ. Wien, 1976.
- ¹⁹ *K. Schwarz*, persönliche Mitteilung.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Noller
Institut für Physikalische Chemie
Technische Universität Wien
Lehár-gasse 4
A-1060 Wien
Österreich