

KFK-112

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1962

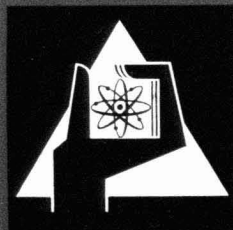
KFK 112

Institut für Kernverfahrenstechnik

Vergleich des Wasserstoffisotopenaustausches,
der para- Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung
an wäßrigen Suspensionen von Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren

U. Schindewolf, M. Kenawy und E. G. Mahadevan

KERNREAKTOR
BAU- und BETRIEBS-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralliteratur



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESellschaft M. B. H.

KARLSRUHE

**Vergleich des Wasserstoffisotopenaustausches,
der para-Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung
an wäßrigen Suspensionen
von Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren**

Von U. Schindewolf, M. Kenawy und E. G. Mahadevan

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralbücherei

Vergleich des Wasserstoffisotopenaustausches, der para-Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung an wäßrigen Suspensionen von Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren

Von U. SCHINDEWOLF, M. KENAWY und E. G. MAHADEVAN

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule

(Eingegangen am 22. März 1962)

Der Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasser, die para-Wasserstoffumwandlung und die Knallgasverbrennung wurden an in wäßrigen Lösungen suspendierten Palladium- und Platin-Aktivkohlekatalysatoren bei Gasdrücken unterhalb 1 at untersucht. Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme erklären, daß die drei Reaktionen an beiden Katalysatoren unter allen angewendeten Versuchsbedingungen bei druckproportionaler Chemisorption über eine katalytische Aktivierung des Wasserstoffs verlaufen, wobei nur bei der Isotopenaustauschreaktion eine Aufspaltung in die Atome erforderlich ist.

The isotope exchange between hydrogen and water, the para-hydrogen conversion and the combustion of oxyhydrogen gas at pressures below 1 at were examined with aqueous suspensions of palladium and platinum charcoal catalysts. The results can be explained by the assumption that the three reactions are initiated by catalytic activation of hydrogen, the chemisorption being proportional to pressure. Dissociation of hydrogen into atoms seems necessary only for the isotope exchange reaction.

Von E. W. Becker wurde ein Verfahren zur Anreicherung von schwerem Wasser vorgeschlagen, das auf dem Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Katalysatorsuspension unter hohem Druck beruht¹⁾. Das Verfahren wurde von der Friedrich Uhde GmbH, Dortmund, in Zusammenarbeit mit der DEGUSSA, Frankfurt/M., und einer Arbeitsgruppe des Institutes für Kernverfahrenstechnik, Karlsruhe, im halbtechnischen Maßstab erprobt²⁾. Es verspricht unter bestimmten Voraussetzungen wirtschaftliche Vorteile gegenüber den zur Zeit benutzten Verfahren zur Anreicherung von schwerem Wasser³⁾.

Als Suspensionskatalysator für den unter hohem Druck durchgeführten Isotopenaustausch hat sich vor

allem platinisiertes Aktivkohlepulver bewährt⁴⁾. In der vorliegenden Arbeit sollten durch Vergleich des Isotopenaustausches mit der para-Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung die Kenntnisse über die Vorgänge an suspendierten Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren erweitert werden. Neben Platin wurde Palladium in die Untersuchung einbezogen, da sich bei Vorversuchen gezeigt hatte, daß bei diesem Metall besonders einfache reaktionskinetische Verhältnisse vorliegen.

Die zahlreichen in der Literatur⁵⁾ beschriebenen Untersuchungen über den Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasser bzw. anderen wasserähnlichen

¹⁾ E. W. Becker, *Angew. Chem.* 68, 6 (1956).

²⁾ S. Walter, E. Nitschke, C. Bode, E. W. Becker, R. P. Hübener, R. W. Kessler und U. Schindewolf, *Chem.-Ing.-Techn.* 34, 7 (1962).

³⁾ Der größte Teil des schweren Wassers wird zur Zeit nach dem Schwefelwasserstoffverfahren hergestellt. Daneben werden noch die Wasserelektrolyse, die Wasserdestillation und die Tieftemperaturdestillation von Wasserstoff benutzt.

⁴⁾ Vgl. z.B. W. P. Bebbington und V. R. Thayer, *Chem. Engng. Progr.* 55, Nr. 9, 70 (1957).

⁵⁾ E. W. Becker, R. P. Hübener und R. W. Kessler, *Chemie-Ing.-Techn.* 30, 288 (1958); 34, 105 (1962).

⁶⁾ Z. B. K. F. Bonhoeffer und K. Rummel, *Naturwissenschaften* 22, 45 (1933); M. Polanyi und J. Horiuti, *Nature [London]* 132, 819 (1933); A. Farkas und L. Farkas, *Trans. Faraday Soc.* 30, 1071 (1934); 33, 678 (1937); A. Farkas und L. Farkas, *Proc. Roy. Soc. [London]* 144a, 16, 467 (1934); K. Wirtz, *Naturwissenschaften* 23, 721 (1935); *Z. physik. Chem.* 289 (1935); D. D. Eley, *Advances in Catalysis* 1, 183 (1948); K. Hannerz, *Acta chem. scand.* 10, 655 (1956); A. I. Krasna, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 289 (1961).

Substanzen an Edelmetallkatalysatoren wurden entweder in der Gasphase oder mit anderen Katalysatorsystemen durchgeführt, so daß sie nicht weiter diskutiert werden sollen. Den hier untersuchten Pt- und Pd-Aktivkohlekatalysatoren kommen in ihrem Verhalten Pt- und Pd-Schwarz am nächsten, deren Austauschaktivität allerdings bei gleichen Edelmetallmengen um etwa den Faktor 100 geringer als die der Aktivkohlekatalysatoren ist.

Einen besonderen Ansatzpunkt für die reaktionskinetischen Untersuchungen bot die Beobachtung, daß die maximale Häufigkeit des beim Austausch zwischen reinem D_2 und überschüssigem H_2O intermediär auftretenden HD bei den beiden Katalysatoren merklich verschieden ist. Die Austauschversuche sollten daher unter besonderer Beachtung des intermediären HD-Gehaltes der Gasphase durchgeführt werden.

Für die Untersuchungen standen ein Platin-Aktivkohlekatalysator mit 10 Gewichtsprozenten Platin und ein Palladium-Aktivkohlekatalysator mit 4 Gewichtsprozenten Palladium zur Verfügung. Die Katalysatorkonzentrationen wurden mit 10 mg/cm^3 beim Pt und 25 mg/cm^3 beim Pd so gewählt, daß die Gewichts-konzentrationen der beiden Metalle in den Suspensionen gleich waren und die Austauschgeschwindigkeit linear mit der Katalysatorkonzentration anstieg, daß also Diffusionsprozesse in der Gasphase oder in der Suspensionslösung die Austauschgeschwindigkeit nicht begrenzten.

Experimentelle Methoden

a) Durchführung der Reaktionen

Die Reaktionen wurden in einer mit 0,5 g Glaswolle ausgelegten Glaspipette von etwa 15 cm^3 Inhalt durchgeführt (Abb. 1). 0,5 ml der Katalysatorsuspension

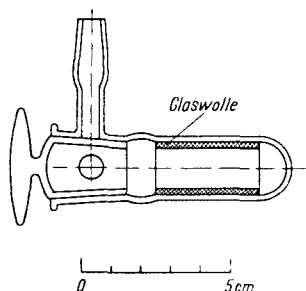


Abb. 1
Mit Glaswolle ausgelegte Meßpipette

wurden auf der Glaswolle möglichst gleichmäßig verteilt. Die Pipette wurde dann für 5 sec evakuiert, mit Wasserstoff bis zu einem Druck von etwa 150 Torr gefüllt und nach etwa einer Stunde wieder 5 sec lang evakuiert*). Nach weiteren 10 Minuten, in denen die

*) Durch die Vorbehandlung des Katalysators mit Wasserstoff ließ sich die Reproduzierbarkeit der Messungen wesentlich verbessern. Vermutlich werden durch die Vorbehandlung störende Sauerstoffreste beseitigt.

durch verdampfendes Wasser abgekühlte Pipette wieder Zimmertemperatur erreicht hatte, wurde D_2 , $p\text{-H}_2$ bzw. Knallgas unter Drucken von 30–600 Torr zugegeben. Bei der Isotopenaustauschreaktion und bei der $p\text{-H}_2$ -Umwandlung wurden in geeigneten Zeitabständen Gasproben aus der Pipette entnommen. Die Knallgasverbrennung konnte unmittelbar durch Druckmessung mit einem an der Pipette angebrachten Hg-Manometer verfolgt werden, dessen Gasvolumen klein gegenüber dem Pipettenvolumen war. Die drei Reaktionen wurden in wechselnder Reihenfolge mit derselben Katalysatorfüllung durchgeführt. Zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie wurde die Temperatur der Pipette mit einem Wasserthermostaten im Bereich von $1\text{--}50^\circ\text{C}$ variiert. Alle übrigen Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

b) Gasanalysen

Für die Analyse des Gases auf D_2 , HD und H_2 wurde ein modifiziertes Massenspektrometer CH-3 der Atlas-Werke, Bremen, benutzt. Durch Verwendung von Eichproben, die durch Mischen bekannter Mengen D_2 , HD und H_2 hergestellt wurden, konnte die Genauigkeit des Spektrometers überprüft werden; innerhalb von 1% stimmten die massenspektrometrisch ermittelten Werte mit den wahren überein. Nur in Mischungen etwa gleicher Mengen D_2 und H_2 , die kein oder nur wenig HD enthielten, war die HD-Anzeige bis zu 2% zu hoch. Das ist bedingt durch die Reaktion $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ in der Ionenquelle.

Zur Bestimmung der $p\text{-H}_2$ -Konzentration diente die von Becker und Mitarbeitern beschriebene Wärmelleitwelle⁶⁾. In der Meßkammer ist außer dem Meßdraht, der einen Zweig einer Wheatstoneschen Brücke bildet, ein Platin-Iridium-Draht ausgespannt, der zur Rückverwandlung der zu messenden para-Wasserstoffproben in Hochtemperatur-Gleichgewichtswasserstoff elektrisch zum Glühen gebracht werden kann, während sich die Zelle im Kühlbad befindet. Die Rückverwandlung in der Meßzelle ermöglicht es, die Abweichungen der $p\text{-H}_2$ -Konzentration von der Normkonzentration aus der Differenz der Brückeneinstellungen vor und nach der Umwandlung zu bestimmen. Dadurch wird eine beträchtliche Steigerung der Nachweisempfindlichkeit erreicht. Aus Eichmessungen ging hervor, daß die Brückenverstellung ein lineares Maß für den para-Wasserstoffüberschuß über den Hochtemperaturgleichgewichtswert ist.

c) Auswertung der Messungen

Zur Auswertung der Messungen wurden die Logarithmen des D_2 -Gehaltes und des $p\text{-H}_2$ -Überschusses bzw. des Knallgaspartialdruckes der Gasphase gegen die Zeit aufgetragen. Dabei ergaben sich Geraden, aus denen die Halbwertszeiten der Reaktionen τ_{D_2} , τ_{pH_2} und τ_{O_2} abgelesen werden konnten. Beim Deuteriumaustausch wurde aus den graphischen Darstellungen noch der

⁶⁾ E. W. Becker, W. Henkes und U. Seifert, Z. physik. Chem. NF 5, 90 (1955).

Maximalgehalt des intermediär auftretenden HD entnommen, der im folgenden mit HD-Max. bezeichnet wird (Abb. 2).

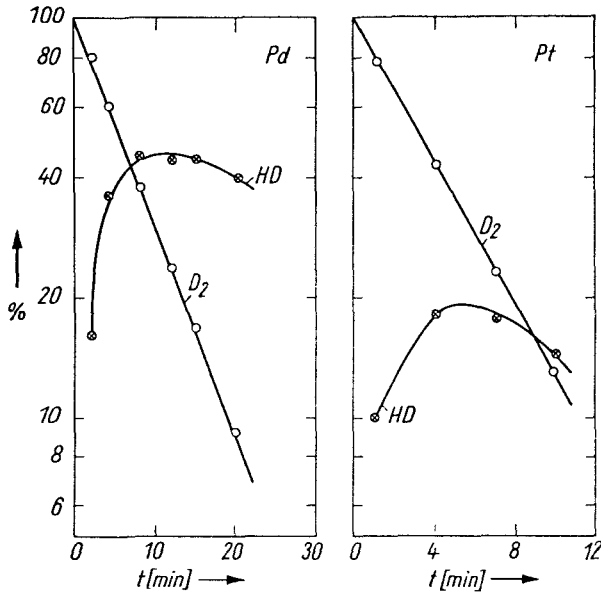


Abb. 2

Zeitliche Änderung der Konzentrationen von D₂ und HD (in Prozenten des Gesamtwasserstoffs) während des D₂-Austausches am Pd- und Pt-Katalysator in Wasser. Messung bei einem D₂-Druck von 66 Torr

Bei einer Wiederholung der Versuche mit demselben Katalysatoransatz ließen sich die Ergebnisse für τ_{D_2} und HD-Max., τ_{O_2} und τ_{pH_2} gewöhnlich mit einer maximalen Abweichung von 10% reproduzieren. Die im folgenden angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus den Ergebnissen von mindestens zwei Versuchen. Die mit verschiedenen Katalysatoransätzen oder die mit denselben Katalysatoransätzen in größeren Zeitabständen unter identischen Bedingungen gewonnenen Ergebnisse zeigten dagegen insbesondere bei Elektrolytzusätzen*) häufig erheblich größere Abweichungen. Bei der Untersuchung einer bestimmten Abhängigkeit wurde die gesamte Meßreihe daher stets mit einem einheitlichen Katalysatoransatz und nach Möglichkeit im Laufe eines Tages durchgeführt.

Meßergebnisse

a) Isotopenaustausch

Nach Abb. 3 nimmt τ_{D_2} sowohl beim Pd- als auch beim Pt-Katalysator (beide in Wasser suspendiert) mit der Wurzel aus dem Deuteriumdruck zu ($\tau_{D_2} \sim \sqrt{p}$ beim

*) Die Austauschversuche und die p_{H_2} -Messungen wurden erst 24 Stunden nach Zugabe der Elektrolyte durchgeführt. Ohne diese Wartezeit waren die Messungen wesentlich schlechter reproduzierbar. Dies dürfte mit den verhältnismäßig langsam ablaufenden Austauschvorgängen zwischen den Elektrolytzusätzen und dem Kohleträger des Katalysators zusammenhängen. Der p_{H_2} -Wert wurde im Suspensionswasser, nach vollständigem Absitzen des Katalysators, mit einer Glas- elektrode bestimmt.

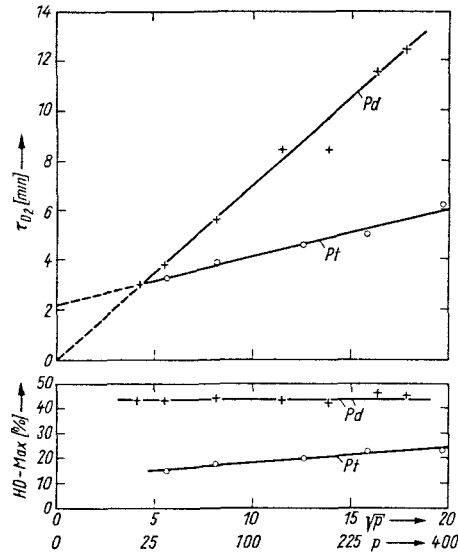


Abb. 3

Halbwertzeit des D₂-Austausches τ_{D_2} und HD-Max. in Abhängigkeit vom Deuteriumdruck beim Austausch am Pd- und Pt-Katalysator in Wasser

Pd-Katalysator, $\tau_{D_2} = a + b\sqrt{p}$ beim Pt-Katalysator). Besonders auffällig unterscheiden sich die beiden Katalysatoren bezüglich des HD-Maximums: beim Pd-Katalysator ist diese Meßgröße innerhalb der Fehlergrenze unabhängig vom Druck etwa gleich 45%, während sie beim Pt-Katalysator im untersuchten Bereich mit zunehmendem Druck von 15% auf 25% ansteigt.

Zur Klärung der Frage, ob die Katalysatoren unter den vorliegenden Bedingungen neben dem Austausch zwischen Deuterium und Wasser auch die Gleichgewichtseinstellung zwischen Deuterium und Wasser-

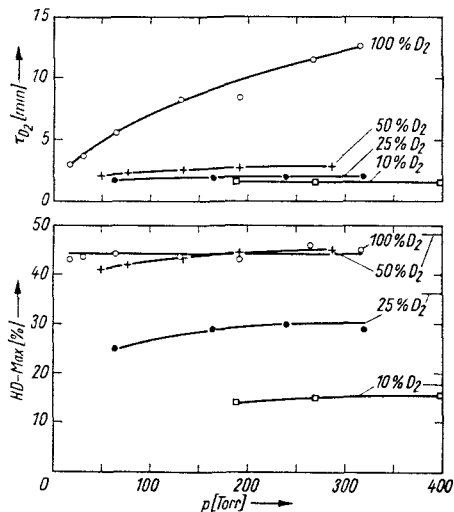


Abb. 4

τ_{D_2} und HD-Max. beim D₂-Austausch am Pd-Katalysator bei reinem D₂ (o) und in Wasserstoffmischungen mit 50% D₂ (+), 25% D₂ (•) und 10% D₂ (□) in Abhängigkeit vom Gesamt- druck. An der rechten Ordinate des unteren Teilbildes sind die HD-Gleichgewichtswerte der drei Wasserstoffgemische angegeben

stoff ($H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$) meßbar beschleunigen, wurde die Druckabhängigkeit der Halbwertszeit der Deuteriumabnahme und des HD-Maximums bei verschiedenen Wasserstoffzusätzen zur Gasphase bestimmt.

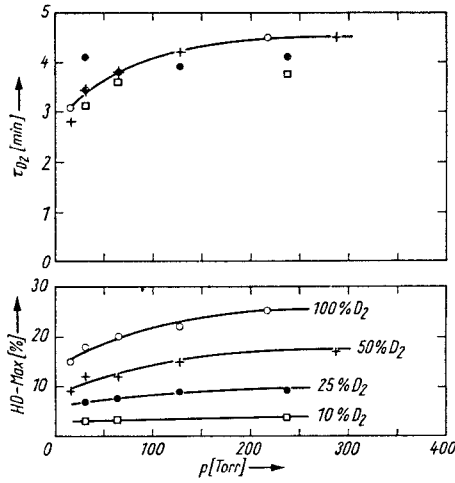


Abb. 5

τ_{D_2} und HD-Max. beim D_2 -Austausch am Pt-Katalysator in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei reinem D_2 (o) und in Wasserstoffmischungen mit 50% D_2 (+), 25% D_2 (•) und 10% D_2 (□)

In den Abb. 4 und 5 ist die Druckabhängigkeit beider Meßgrößen für verschiedene Zusammensetzungen der Gasphase dargestellt (beim Zusatz von H_2 erfolgt die Abnahme der D_2 -Konzentration im Fall des Pd-Katalysators nicht exponentiell mit der Zeit, sondern sie wird um so langsamer, je weiter sich die Zusammensetzung der Gasphase dem Gleichgewicht zwischen H_2 , D_2 und HD nähert. Die angegebenen Halbwertszeiten sind aus den D_2 -Abnahmegeschwindigkeiten zur Zeit Null berechnet). Die Halbwertszeit der D_2 -Abnahme nimmt beim Pd-Katalysator mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der Gasphase stark ab, während sie beim Pt-Katalysator innerhalb der Fehlergrenze vom Wasserstoffgehalt der Gasphase unabhängig ist.

Die HD-Gleichgewichtswerte für die drei untersuchten H_2 - D_2 -Mischungen sind an der rechten Ordinate der Abb. 4 unten angezeigt. HD-Max. erreicht diese Werte beinahe beim Pd-Katalysator, beim Pt-Katalysator liegt HD-Max. jedoch viel tiefer.

Weitere charakteristische Unterschiede zeigen die beiden Katalysatorsuspensionen beim Zusatz von Elektrolyten, insbesondere beim Zusatz von Säuren und Basen:

Abb. 6 zeigt die Veränderung der Halbwertszeit des Deuteriumaustausches und das HD-Maximum für den Pd-Katalysator bei einer Verschiebung des p_H -Wertes durch verschiedene Basen, Säuren und Pufferlösungen. Man findet, daß die Halbwertszeit sowohl durch Erhöhung als auch durch Erniedrigung des p_H -Wertes vergrößert wird. Eine Ausnahme macht lediglich konzentrierte Essigsäure, die eine Verminderung der Halbwertszeit bewirkt. Bei der Auftragung gegen den p_H -Wert lassen sich die mit den verschiedenen Zusatzstoffen

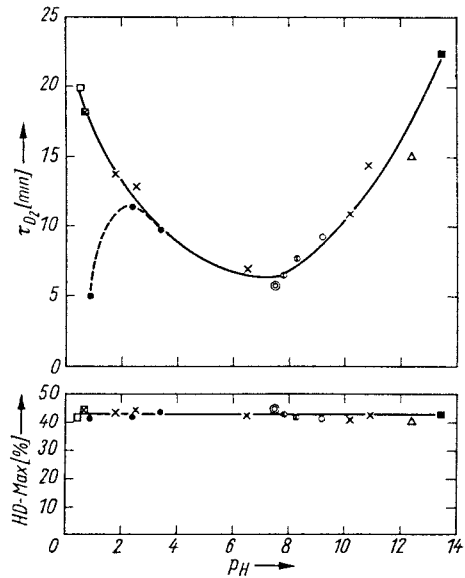


Abb. 6

τ_{D_2} und HD-Max. beim D_2 -Austausch am Pd-Katalysator als Funktion des p_H (□ = H_2SO_4 , ⊗ = HCl, • = Essigsäure, Δ = NH_3 , ■ = NaOH, ⊙ = H_2O , ⊕ = NaCl, ○ = Na_2SO_4 , × = Pufferlösungen aus Citrat-HCl, Citrat-NaOH, Glykokoll-NaOH). Messung bei einem D_2 -Druck von 66 Torr

erzielten Halbwertszeiten, mit Ausnahme des Wertes für konzentrierte Essigsäure, innerhalb der Fehlergrenze durch eine gemeinsame Kurve darstellen. Das HD-Maximum wird beim Pd-Katalysator durch die Zusätze nicht meßbar beeinflusst. Die bei reinem Wasser beobachtete Druckabhängigkeit (Abb. 3) der Austauschhalbwertszeit wurde auch bei den Elektrolytzusätzen durch stichprobenartige Messungen gefunden.

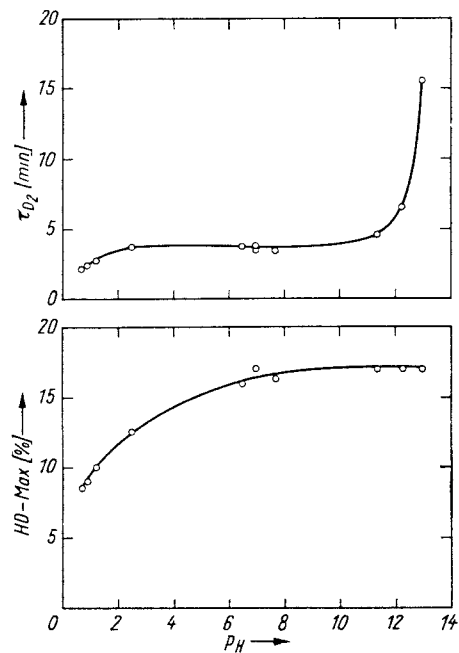


Abb. 7

τ_{D_2} und HD-Max. beim D_2 -Austausch am Pt-Katalysator als Funktion des p_H , der durch verdünnte H_2SO_4 bzw. NaOH eingestellt wurde. Messung bei einem D_2 -Druck von 66 Torr

Im Fall des Pt-Katalysators beobachtet man beim Zusatz von Säuren und Basen nicht nur eine Veränderung der Halbwertszeit, sondern auch eine Veränderung des HD-Maximums. In Abb. 7 ist der Einfluß einer mit Natronlauge und Schwefelsäure, in Abb. 8 der Einfluß einer mit Ammoniak und Essigsäure bewirkten p_H -Verschiebung dargestellt. Die Halbwertszeit wird bei einer p_H -Erhöhung, ähnlich wie im Fall des Pd-Katalysators, vergrößert. Bei einer p_H -Erniedrigung wird sie vermindert, in Essigsäure allerdings erst nach Durchlaufen eines schwachen Maximums bei einem p_H von etwa 2,8. Das HD-Maximum fällt bei Verwendung von Natronlauge und Schwefelsäure als p_H -verschiebende Mittel (Abb. 7) monoton mit abnehmendem p_H ab. Bei Zusatz von Ammoniak und Essigsäure (Abb. 8) durchläuft es

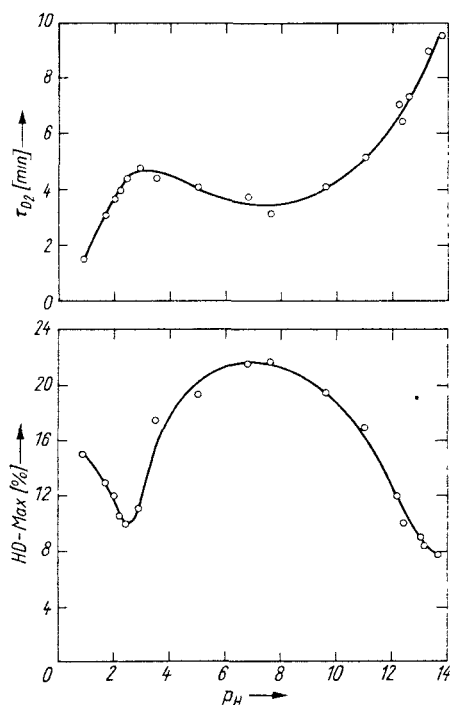


Abb. 8

τ_{D_2} und HD-Max. beim D_2 -Austausch am Pt-Katalysator als Funktion des p_H , der durch Essigsäure bzw. Ammoniak eingestellt wurde. Messung bei einem D_2 -Druck von 66 Torr

ein Maximum am Neutralpunkt und ein Minimum bei einem p_H von etwa 2,5. In Fällen mit niederem HD-Max. (< 10%) ist die Austauschhalbwertszeit druckunabhängig, sonst folgt sie etwa der bei reinem Wasser beobachteten Druckabhängigkeit.

Tabelle 1

Scheinbare Aktivierungsenergien (kcal/Mol) des D_2 - H_2O -Austausches, der p - H_2 -Umwandlung und der Knallgasverbrennung am Pd- und Pt-Katalysator (alle Werte $\pm 0,5$ kcal/Mol)

	D_2 - H_2O	p - H_2	H_2 - O_2
Pd	8,0	5,4	6,2
Pt	5,5*)	5,6	3,5

*) Gemessen bei 67 Torr D_2 , bei Drucken > 600 Torr werden höhere, mit dem p_H steigende Werte gefunden (bis 7,5 kcal/Mol). Alle anderen Werte sind druck- und p_H -unabhängig.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien des D_2 - H_2O -Austausches sind in der Tab. 1 gegeben.

b) *para*-Wasserstoffumwandlung

Die Halbwertszeiten der p - H_2 -Umwandlung τ_{pH_2} sind sowohl am Pd- wie am Pt-Katalysator im Bereich von 150 bis 700 Torr vom Druck unabhängig. Die Umwandlung verläuft am in Wasser suspendierten Pd-Katalysator etwa zweimal schneller als am Pt-Katalysator unter gleichen Bedingungen.

Bei Zugabe von p_H -verschiebenden Elektrolyten zur Katalysatorsuspension verändert sich τ_{pH_2} an beiden Katalysatoren in gleichem Maße wie τ_{D_2} . Das Verhältnis der Halbwertszeiten τ_{D_2}/τ_{pH_2} (τ_{D_2} gemessen bei 67 Torr) in Abhängigkeit vom p_H (eingestellt mit H_2SO_4 , Puffern und NaOH) ist in Abb. 9 und 10 für

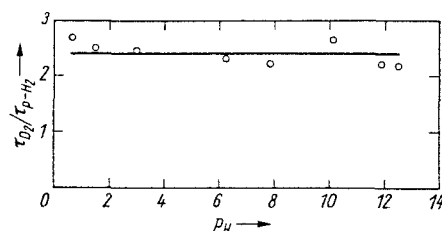


Abb. 9

Das Verhältnis τ_{D_2}/τ_{pH_2} am Pd-Katalysator in Abhängigkeit vom p_H

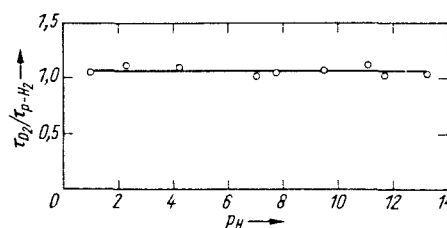


Abb. 10

Das Verhältnis τ_{D_2}/τ_{pH_2} am Pt-Katalysator in Abhängigkeit vom p_H

den Pd- und den Pt-Katalysator dargestellt. Im ganzen p_H -Bereich verläuft demnach am Pd-Katalysator die p - H_2 -Umwandlung etwa 2,4mal schneller als der D_2 -Austausch bei 67 Torr, während am Pt-Katalysator beide Reaktionen nahezu gleiche Geschwindigkeit haben.

Aktivierungsenergien siehe Tab. 1.

c) Knallgasverbrennung

Aus der anfangs erwähnten Tatsache, daß die logarithmische Auftragung des Knallgasdruckes gegen die Zeit sowohl beim Pt- wie beim Pd-Katalysator Geraden liefert, geht hervor, daß die Halbwertszeiten der Knallgasverbrennung τ_{O_2} bei beiden Katalysatoren unabhängig vom Druck sind. Die Knallgasverbrennung verläuft am in Wasser suspendierten Pd-Katalysator etwa 1,5mal schneller als am Pt-Katalysator unter gleichen Bedingungen.

