

Aktivität, Selektivität und Katalysatorvergiftung bei der Hydrierung von Phenolen an Palladium in Flüssigphase



G. Gut*



R. U. Meier



J. J. Zwicky



Ö. M. Kut

Summary

The effects of catalyst poisoning on activity and selectivity for the liquid phase hydrogenation of phenols were investigated. Two different Langmuir adsorption models can be used to interpret the experimental activity-loss curves with increasing total poison content. Only kinetic runs allow a differentiation between these models. Experimental results show that the poison is very strongly adsorbed and that there is practically no interaction between poison and substrate during the adsorption on the remaining catalyst surface. The selectivity is not affected by increasing poison concentration.

Bei katalytischen Umsetzungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu dem mit Edukt bedeckten Anteil der Oberfläche. Jede weitere Substanz – u. a. auch Produkte –, die auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegt, vermindert die für die Reaktion aktive Oberfläche und führt dadurch zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Wird eine Substanz vergleichsweise stark adsorbiert, so spricht man von einem Kontaktgift oder Inhibitor. Als Maß für die Aktivität hat sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne Gift (r_A/r_{A_0}) als zweckmäßig erwiesen. Nachfolgend soll am Beispiel einer Hydrierreaktion untersucht werden, wie Aktivität und Selektivität durch Kontaktgifte beeinflusst werden.

* Prof. Dr. G. Gut,
Technisch-Chemisches Laboratorium ETH, CH-8006 Zürich

Dr. R. U. Meier, dipl. Ing.-Chem.,
J. J. Zwicky, dipl. Chem.-Ing., und
Dr. Ö. M. Kut, dipl. Ing.-Chem.,
wissenschaftliche Mitarbeiter am Technisch-Chemischen
Laboratorium ETH

1. Allgemeine Gesichtspunkte

Bei der Hydrierung einer reinen Flüssigkeit mit darin suspendiertem Katalysator gilt nach Satterfield¹ unter der Annahme, daß die Gleichgewichtskonzentration (c_H^*) des Wasserstoffes in der Lösung erreicht wird, Gl. (1):

$$\frac{c_H^*}{(-r_A)} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_c a_K} + \frac{1}{k_S a_K} \quad (1)$$

(I) (II) (III)

c_H^* ist durch das Henrysche Gesetz gegeben:

$$p_H = K_H^* c_H^* \quad (2)$$

Term (I) entspricht dem Absorptions-, Term (II) dem Diffusions- und Term (III) dem Reaktionswiderstand. Wird der Wasserstoff genügend schnell absorbiert, ergibt sich bei konstantem Wasserstoffdruck (p_H) direkte Proportionalität zwischen Geschwindigkeit ($-r_A$) und Katalysatorkonzentration (m_K ; g/l):

$$m_K = \frac{a_K \varrho_K d_K}{6} \quad (3)$$

Bei hoher Katalysatorkonzentration, hoher Temperatur und niedrigem Druck kann Term (I) nicht mehr vernachlässigt werden; die Gerade 1 in Abb. 1 verflacht sich zu einer Kurve bzw. $1/(-r_A)$ wird proportional zu $1/m_K$. In der Praxis wird sehr oft eine Katalysatorabhängigkeit entsprechend Kurve 2 (Abb. 1) gefunden². Dieses Phänomen ist auf eine partielle Vergiftung der Katalysatoroberfläche zurückzuführen, wie gezeigt werden soll.

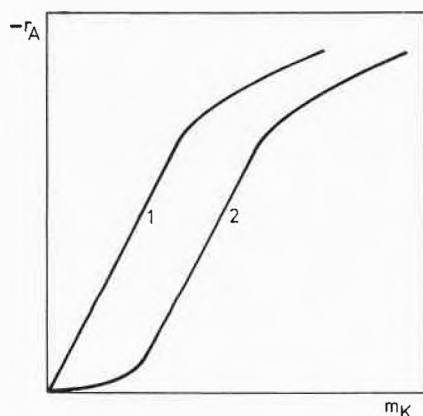


Abb. 1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration (schematisch): 1 ohne Vergiftung, 2 mit partieller Vergiftung

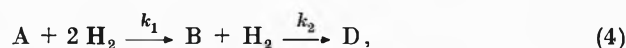
2. Kinetik und Hydrierung von Phenolen

Je nach Katalysator kann bei der Hydrierung von Phenolen das entsprechende Keton in mehr oder weniger guter Ausbeute gewonnen werden. Die Selektivität fällt in der Reihenfolge $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ni}$. Die Hydrierungen verlaufen bis zu relativ hohen Umsätzen nach einem Gesetz 0. Ordnung. Wird von reinem Zwischenprodukt (z. B. Cyclohexanon) ausgegangen, kann ebenfalls ein Gesetz 0. Ordnung festgestellt werden. Dies bedeutet, daß in beiden Fällen praktisch alle aktiven Zentren des Kontaktes durch das Edukt bedeckt werden. Im Falle des Pd wird oft gefunden, daß die Hydriergeschwindigkeit praktisch nicht ändert, wenn das Zwischenproduktmaximum erreicht ist, d. h. die k -Werte für die Hydrierung von Phenol und Cyclohexanon liegen in derselben Größenordnung. Würden beide Verbindungen gleich stark auf der Kontaktfläche adsorbiert, so errechnet sich der Umsatz zum Zwischenprodukt beim Maximum zu 36%. Wie Tabelle 1 und Abb. 2 zu entnehmen ist, wird aber mit Ausnahme der Phenylphenole bedeutend mehr Zwischenprodukt erhalten.

Tabelle 1. Selektivität verschiedener Substrate an Palladium

Substrat	$(c_B/c_{A_0})_{\text{max}}$	$S = \frac{k_1 K_A}{k_2 K_B}$
Phenol	0,76	11
<i>o</i> -Kresol	0,74	8
2,6-Xylenol	0,85	17
2-Isopropyl-5-methylphenol	0,85	17
4-tert. Pentylphenol	0,73	7
4-Phenylphenol	0,29	0,65
2-Phenylphenol	0,33	0,8

Aufgrund experimenteller Daten³ ergab sich für die Kinetik der ersten Stufe Gl. (5) bzw. für die Reaktionsfolge Gleichungen (6–8):



A = Phenol; B = Cyclohexanon; D = Cyclohexanol.

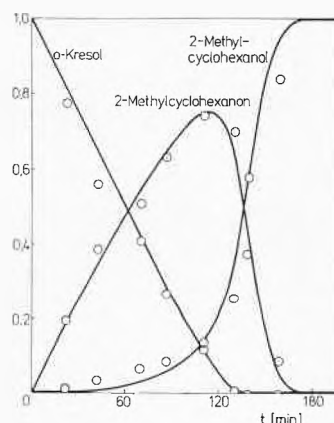


Abb. 2. Hydrierung von *o*-Kresol, Simulation nach Gl. (5). $k_1^* m_K = 0,0166 \text{ min}^{-1}$; $k_2^* m_K = 0,0714 \text{ min}^{-1}$. $K_B/K_A = 0,028$; $K_D/K_A = 0,016$. $c_H = 0,07 \text{ mol/l}$; $K_H = 14 \text{ l/mol}$. $T = 103^\circ\text{C}$; $p = 40 \text{ atü}$. 6% Katalysator

$$-r_A = k_1^* m_K \left[\frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D} \right] \left[\frac{K_H c_H}{1 + k_H c_H} \right]. \quad (5)$$

Wird unter konstantem Wasserstoffdruck gearbeitet, kann Gl. (5) zu (6) vereinfacht werden:

$$-r_A = k_1 m_K \frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D}, \quad (6)$$

$$r_D = k_2 m_K \frac{K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D}, \quad (7)$$

$$r_B = r_A - r_D = \frac{k_1 m_K K_A c_A - k_2 m_K K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D}. \quad (8)$$

Durch Division von Gl. (8) durch (6) ergibt sich (9), wobei die Selektivität⁴ durch Gl. (10) definiert ist:

$$\frac{dc_B}{dc_A} = \frac{k_2 K_B}{k_1 K_A} \left(\frac{c_B}{c_A} \right) - 1 = \frac{1}{S} \left(\frac{c_B}{c_A} \right) - 1, \quad (9)$$

$$S = \frac{k_1 K_A}{k_2 K_B} = \left(\frac{c_B}{c_A} \right)_{\text{max}}. \quad (10)$$

Da k_1 und k_2 ungefähr gleich groß sind, muß $K_A \gg K_B$ sein. Dies bedeutet, daß die Katalysatoroberfläche bis zu einem großen Umsatz praktisch nur mit A bedeckt ist, bzw. erklärt den teilweise linearen Verlauf in Abb. 2, denn für diesen Fall vereinfacht sich Gl. (6) zu (6a):

$$-r_A = k_1, \quad \text{wenn: } K_A c_A \gg [K_B c_B + K_D c_D]. \quad (6a)$$

3. Vergiftung und Kinetik

Für die Hydrierung phenolischer Verbindungen in Anwesenheit eines Katalysatorgiftes stehen zwei mögliche Modelle zur Diskussion.

Modell 1

Wird angenommen, daß zwischen adsorbiertem Gift, dem Edukt und den Produkten eine Wechselwirkung besteht, so ergeben sich Gleichungen (11–13)⁵:

$$-r_A = k_1 m_K \frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}, \quad (11)$$

$$r_B = r_A - r_D = \frac{k_1 m_K K_A c_A - k_2 m_K K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}, \quad (12)$$

$$r_D = k_2 m_K \frac{K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}. \quad (13)$$

Die Aktivität ist durch Gl. (14) definiert:

$$\frac{r_A}{r_{A0}} = 1 - \theta_G = \frac{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}. \quad (14)$$

Der Giftbedeckungsgrad (θ_G) und das Verhältnis von Giftkonzentration auf dem Katalysator (c_G^*) zur maximal möglichen Giftkonzentration auf dem Katalysator (c_{GM}^*) sind durch Gl. (15) festgelegt:

$$\theta_G = \frac{c_G^*}{c_{GM}^*} = \frac{K_G c_G}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}. \quad (15)$$

Solange Gl. (6a) gilt, kann (14) zu (14a) vereinfacht werden:

$$\frac{r_A}{r_{A0}} = (1 - \theta_G) = \frac{1}{1 + (K_G c_G)/(K_A c_{A0})}. \quad (14a)$$

Der Quotient $(K_G c_G)/(K_A c_{A0})$ stellt hierbei den Vergiftungsparameter (\varkappa) dar. Eine merkliche Aktivitätsverminderung tritt dann auf, wenn der Vergiftungsparameter größer als 0,1 wird (Abb. 3). Aus Gleichungen (11-13) ergibt sich für die Selektivität Gl. (10); dies bedeutet, daß die Selektivität durch adsorbiertes Gift nicht beeinflußt wird.

Modell 2

Wird die Annahme getroffen, das Gift werde vergleichsweise zum Edukt und den Produkten sehr stark adsor-

biert und es bestehe praktisch keine Wechselwirkung zwischen Substrat und Gift^{6,7}, so kann der Reaktionsablauf wie folgt beschrieben werden:

$$-r_A = k_1 m_K \left(\frac{1}{1 + K_G c_G} \right) \left(\frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D} \right) \quad (16)$$

$$r_B = r_A - r_D = \left(\frac{1}{1 + K_G c_G} \right) \left(\frac{k_1 m_K K_A c_A - k_2 m_K K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D} \right) \quad (17)$$

$$r_D = k_2 m_K \left(\frac{1}{1 + K_G c_G} \right) \left(\frac{K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D} \right) \quad (18)$$

Der Giftbedeckungsgrad (θ_G) ist durch Gl. (19), die Aktivität durch (20) definiert. Für die Selektivität ergibt sich ebenfalls Gl. (10). Der Vergiftungsparameter (\varkappa) (20) ist im Gegensatz zu Modell 1 von der Eduktkonzentration unabhängig. Im Falle einer Flüssigphasenhydrierung in einem Batch-Reaktor bleibt c_G ungefähr konstant, und der Vergiftungsterm in Gleichungen (16-18) nimmt eine konstante Größe < 1 an, was sich rein formal als Verkleinerung von k_1 und k_2 auswirkt.

$$\theta_G = \frac{c_G^*}{c_{GM}^*} = \frac{K_G c_G}{1 + K_G c_G}, \quad (19)$$

$$\frac{r_A}{r_{A0}} = (1 - \theta_G) = \frac{1}{1 + K_G c_G}. \quad (20)$$

Der Unterschied zwischen den beiden Modellen geht aus Abb. 3 und 4 hervor. Er liegt im wesentlichen darin, daß bei Modell 2 die Linearität der c_A -Kurve unabhängig von \varkappa bis zu relativ hohen Umsätzen erhalten bleibt, während bei Modell 1 der zeitliche c_A -Verlauf mit zunehmender Größe von \varkappa immer mehr von einer Geraden abweicht, da in diesem Fall die Aktivität noch von den Konzentrationen des Eduktes und Produktes abhängt [vgl. Gl. (14)].

Am Beispiel der Hydrierung von Phenol wurde geprüft, welches Modell für den vorliegenden Fall zutrifft. Wie

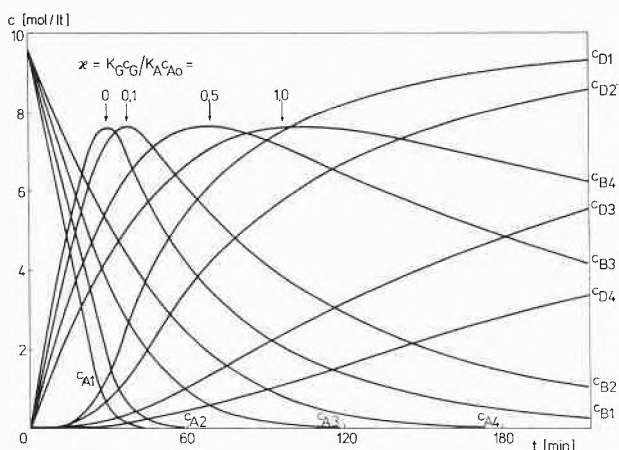


Abb. 3. Einfluß der Giftkonzentration auf die Selektivität bei der Hydrierung von o-Kresol an Palladium, Simulation nach Modell 1, Gleichungen (11-13). $k_1 m_K = 0,35 \text{ min}^{-1}$; $k_2 m_K = 0,37 \text{ min}^{-1}$ $K_B/K_A = 0,08$; $K_D/K_A = 0,2$; $K_G/K_A = 10^3$. $c_{A0} = 9,64 \text{ mol/l}$

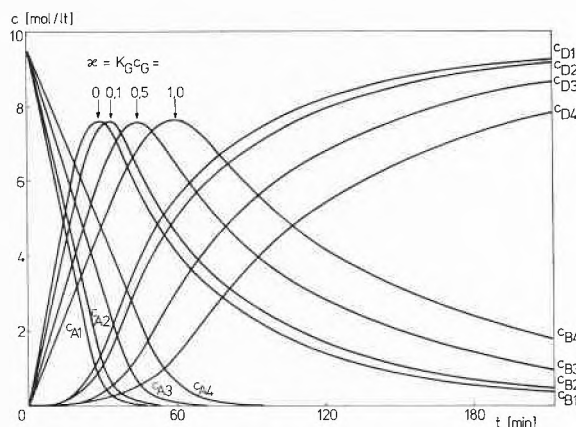


Abb. 4. Einfluß der Giftkonzentration auf die Selektivität bei der Hydrierung von o-Kresol an Palladium, Simulation nach Modell 2, Gleichungen (16-18). $k_1 m_K = 0,35 \text{ min}^{-1}$; $k_2 m_K = 0,37 \text{ min}^{-1}$. $K_B/K_A = 0,08$; $K_D/K_A = 0,2$. $c_{A0} = 9,64 \text{ mol/l}$

Abb. 5 zu entnehmen ist, verläuft die Phenolhydrierung in Anwesenheit von Thiophenol bis zu großen Umsätzen nach einem Gesetz 0. Ordnung. Dieser experimentelle Befund liefert damit einen deutlichen Hinweis für die Gültigkeit von Modell 2.

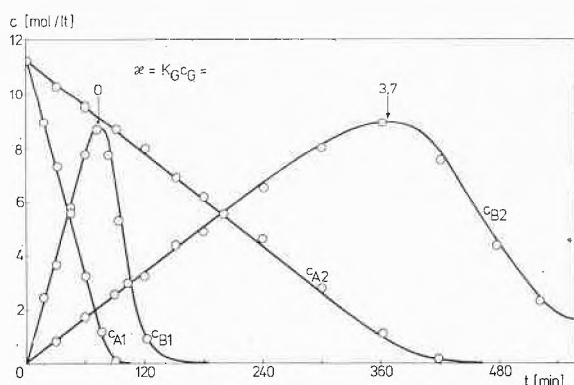


Abb. 5. Hydrierung von Phenol an Palladium mit und ohne Gift [Kurven = Simulation nach Gleichungen (16–18)]. $k_1 m_K = 0,0125 \text{ min}^{-1}$; $k_2 m_K = 0,0307 \text{ min}^{-1}$; $K_B/K_A = 0,04$; $K_D/K_A = 0,008$. $c_{A0} = 11,4 \text{ mol/l}$; $c_{G0} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. $T = 160^\circ\text{C}$; $p = 10 \text{ atü}$. 6% Katalysator

Wird die Aktivität gegen c_G aufgetragen, werden für unterschiedliche κ -Werte Kurvenscharen erhalten* (Abb. 6). Da in der Regel c_G nicht bekannt und bei starker Adsorption des Giftes nur schwer bestimmbar ist, eignen sich solche Kurven nicht zur direkten experimentellen Überprüfung. Als Variable wird daher zweckmäßigerweise c_{G0} eingeführt, wobei der Zusammenhang mit c_G durch Gleichung (21) gegeben ist:

$$c_{G0} = c_G + c_G^* m_K \quad (21)$$

Hierbei bedeutet c_{G0} die Anfangskonzentration des Giftes (mol/l), c_G die Giftkonzentration nach Katalysatorzugabe (mol/l) und c_G^* die Giftkonzentration auf dem Katalysator (mol/g).

Maxted⁸, der Aktivitätsmessungen durchführte, erhielt vorerst einen linearen Zusammenhang zwischen Anfangsthiophengehalt der Lösung (c_{G0}) und Aktivität. Erst bei höheren Giftkonzentrationen bog die Gerade in eine Kurve ein. Wird angenommen, daß der durch Verlängerung der Geraden auf der Abszisse sich ergebende Wert $c_{GM}^* m_K$ entspricht (Abb. 7), so läßt sich aus Gleichungen (14a, 20 und 21) κ/c_G wie folgt berechnen:

Aus den kinetischen Daten (r_A/r_{A0} -Werte) wird die Adsorptionsisotherme (Abb. 8) des Giftes berechnet und durch Linearisieren von Gl. (14a) oder (20) die «Ad-

* Für gleiche Anfangskonzentrationen ergeben sich näherungsweise für beide Modelle identische Kurvenscharen. Da nach Modell 1 [vgl. Gl. (14a)] κ noch c_{A0} enthält, ist eine Differenzierung dann möglich, wenn c_{A0} unterschiedlich gewählt wird.

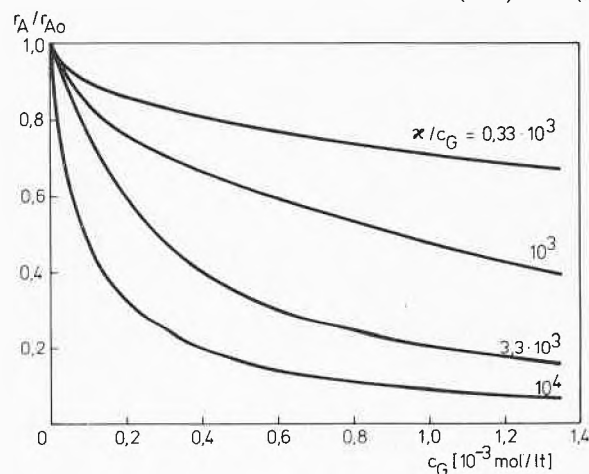


Abb. 6. Einfluß der Giftkonzentration auf die Aktivität für verschiedene Verhältnisse κ/c_G

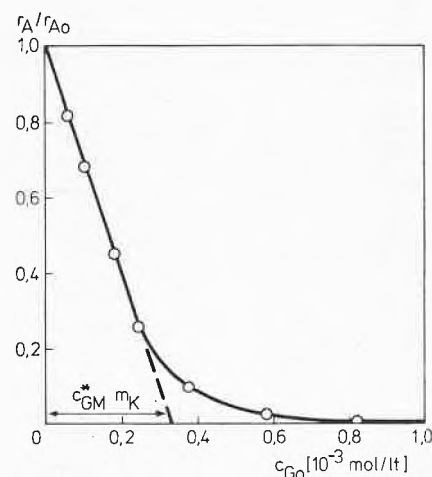


Abb. 7. Zusammenhang zwischen Anfangskonzentration des Giftes und Aktivität (Werte nach Maxted⁸)

sorptionskonstante» $\kappa/c_G = K_G/K_A c_{A0}$ (Modell 1) oder $\kappa/c_G = K_G$ (Modell 2) bestimmt. Für die Meßdaten von Maxted ergibt sich: $\kappa/c_G = 2 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5 \text{ l/mol}$.

Da sich mit Hilfe der Adsorptionsisotherme c_G berechnen läßt, kann über Gl. (11) (Modell 1) bzw. (16) (Modell 2) der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatormenge für verschiedene Anfangskonzentrationen des Giftes bestimmt werden (Abb. 9A). Diesem theoretischen Verlauf steht der experimentelle Zusammenhang (Abb. 9B) für die Hydrierung von *o*-Kresol gegenüber. Die beiden Abbildungen ergeben eine sehr ähnliche Kurventendenz. Wird die dimensionslose Kenngröße $c_{G0}/(c_{GM}^* m_K)$ eingeführt, ist es möglich, die Abbildungen 9A und 9B direkt miteinander zu vergleichen. Wie Abb. 10 veranschaulicht, ergibt sich für die Vergiftung eines Platinkatalysators mit Thiophen und die Vergiftung eines Palladiumkatalysators mit Schwefelverbindungen (Teer-Kresol) eine praktisch identische Norm-Aktivitätskurve.

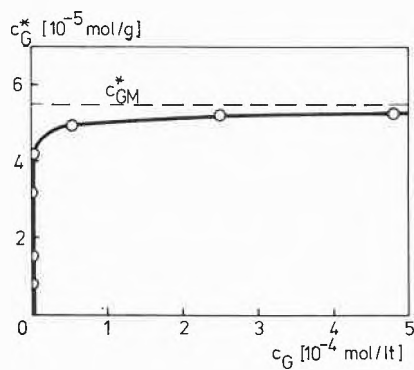


Abb. 8. Adsorptionsisotherme von Thiophen an einem Platin-Katalysator (berechnet aufgrund der von Maxted⁸ gemessenen Kinetik)

4. Schlußfolgerungen

Bei der Hydrierung von Phenolen an Palladium in Anwesenheit von Thiophenol wird durch das Gift nur die Aktivität, nicht aber die Selektivität* des Katalysators verändert. Das von Laidler⁵ postulierte «klassische» Modell 1 der Vergiftung kann für den vorliegenden Fall ausgeschlossen werden. Das Gift inaktiviert vielmehr einen Teil der Oberfläche in der Weise, daß

$$k m_K = k_0 m_K [1 + K_G c_G]^{-1}$$

wird. Da die Größe $K_G c_G$ für eine gegebene Giftkonzentration im Edukt eine Konstante darstellt, wirkt sich das Gift in den Modellgleichungen (Modell 2) nur auf den kinetischen, nicht aber auf den Adsorptionsterm aus. Bis anhin (vgl. z.B. Butt¹⁰) konnte für den von Maxted⁸ beobachteten Aktivitätsverlauf keine plausible Erklärung gegeben werden. Über das Phänomen der vergleichsweise starken Adsorption des Giftes (Modell 2) wird der Aktivitätsverlauf sowie der gezeigte Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit hingegen verständlich und ergibt sich als logische Schlußfolgerung.

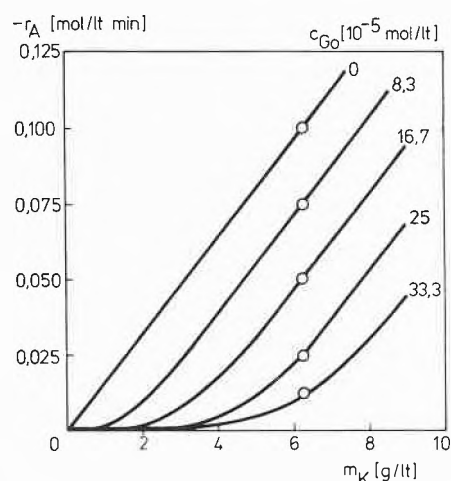
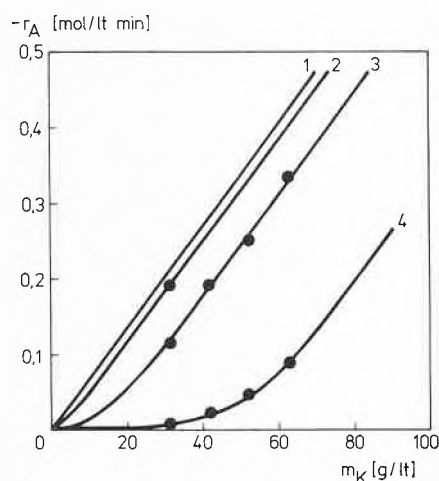


Abb. 9. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration

A) Hydrierung von Krotensäure
Werte nach Maxted⁸



B) Hydrierung von o-Kresol

- 1 theoretisch
- 2 Synthese-o-Kresol mit 5% Pd/C entgiftet
- 3 Synthese-o-Kresol
- 4 Teer-o-Kresol

* Kral⁹ erhielt für Sorbinsäure sowie für Acetophenon eine Abhängigkeit der Selektivität von der Giftkonzentration. Die Selektivität wurde aufgrund des Wasserstoffverbrauches als $S = k_1/k_2$ definiert und entspricht daher nicht Gl. (10) in der vorliegenden Arbeit.

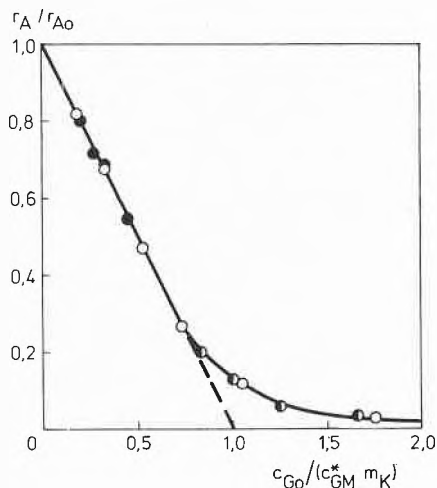


Abb. 10. Dimensionsloser Vergleich der Hydrierung von o-Kresol (Abb. 9B) mit den Messungen von Maxted (Abb. 9A)

- = Werte nach Maxted⁸
- = Werte Abb. 9B, Kurve 4 ● = Werte Abb. 9B, Kurve 3

5. Literatur

- 1 C.N.Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, S.107, M.I.T. Press, Cambridge/Massachusetts/London 1970.
- 2 D.V.Sokol'skii, *Hydrogenation in Solutions*, S.360, English Translation, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1964.
- 3 R.U.Meier, Diss. ETH-Z Nr. 5337 (1974).
- 4 F.Coussement und J.C.Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belges* 59 (1950) 295.
- 5 K.J.Laidler, in P.H.Emmett, *Catalysis I* (1954) 133, 156, Reinhold, New York.
- 6 A.Wheeler und A.J.Robell, *J. Cat.* 13 (1969) 299.
- 7 T.B.Metcalf, *Chim. et Ind. - Gén. Chim.* 102 (1969) 1300.
- 8 E.B.Maxted, *J. Chem. Soc. (London)* 1947, 624.
- 9 H.Kral, *Chemiker-Ztg.* 91 (1967) 41.
- 10 J.B.Butt, *Catalyst Deactivation*, *Adv. Chem. Ser.* 109 (1972) 259.