Die katalytische Aktivierung von Wasserstoff an mit Übergangsmetallionen dotiertem Korund

H. SCHAEFER und E. BÜCHLER

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 23 a, 1685—1686 [1968]; eingeg. am 30. August 1968)

Übergangsmetallionen, in hoher Verdünnung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) isovalent eingebaut, sind auf Grund der elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Korundes in dieser katalytisch wenig aktiven Matrix praktisch als isoliert zu betrachten. Eventuelle katalytische Eigenschaften solcher festen Lösungen sollten sich daher in guter Näherung als lokalisierte Wechselwirkungen zwischen Reaktanten und Übergangsmetallionen in der Koordinationssphäre ihrer nächsten Sauerstoffnachbarn beschreiben lassen. Wir berichteten kürzlich¹ (siehe dort auch Hinweise auf die einschlägige Literatur), daß die C_2H_4 -Hydrierung an Cr^{3+} , aber nicht an Ti^{3+} -dotiertem Korund im Vergleich zu reinem Korund beschleunigt abläuft. Inzwischen ergänzend durchgeführte Untersuchungen zeigten außerdem, daß in Korund eingebaute V^{3+} -Ionen ebenfalls beschleuni-

gend wirken². Im folgenden teilen wir die Ergebnisse einiger Versuche mit, in denen wir die Aktivierung eines der Reaktionsteilnehmer, nämlich des Wasserstoffs, studierten.

Wir untersuchten den H_2 – D_2 -Austausch bei Normaldruck in einer Strömungsapparatur an mit Ti^{3+} , V^{3+} und Cr^{3+} dotiertem Korund. Die Darstellung der Kontakte war früher¹ beschrieben worden. Vor der Messung wurden die Kontakte durch etwa 12-stündiges Ausheizen auf 650°C in strömendem He oder H_2 aktiviert. Auf sorgfältigen Ausschluß von H_2O und O_2 wurde geachtet.

Der Einbau von Cr^{3+} -Ionen erhöht deutlich die katalytische Aktivität des reinen Korundes für den H_2 – D_2 -Austausch (Abb. 1). Nach Heliumaktivierung (Kurve 1) nimmt mit steigender Temperatur die Aktivität bis ungefähr 200°C zu, um bei noch höheren Temperaturen wieder abzufallen. Die absolute Größe der gemessenen Aktivitäten ist hierbei davon abhängig, wie schnell die Messungen durchgeführt werden. Längerer Aufenthalt in H_2 oberhalb 200°C während der Messung und vor allem Wasserstoffbehandlung bei 650°C (Kurve 2) vergiften die Kontakte. Erneute Aktivierung in He gibt dem Katalysator, der zwischendurch nicht mit Sauer-

Abb. 1. Spezifische Geschwindigkeitskonstanten (K) erster Ordnung für den H_2 – D_2 -Austausch an undotiertem (gestrichelt) und mit 1,2 Atom-Proz. Cr^{3+} dotiertem Korund (ausgezogen). Die Pfeile geben die Richtung der Temperaturänderung während der Messung an. 1) und 3) in He bei 650° aktiviert und abgekühlt, 2) in H_2 bei 650° aktiviert und abgekühlt.

Abb. 2. Spezifische Geschwindigkeitskonstanten (K) erster Ordnung für den H_2 – D_2 -Austausch an undotiertem und mit je 0,1 Atom-Proz. Ti^{3+} , V^{3+} und Cr^{3+} dotiertem Korund. Die an den Kurven vermerkten Temperaturen geben die Meßtemperaturen

¹ H. SCHAEFER u. E. BÜCHLER, Z. Naturforsch. 22 a, 2117 [1967].

² Nach Aktivierung in strömendem He bei 650°C (früher 550°C) für 12 Stunden wird bei Anwendung der mikrokatalytischen Pulstechnik in der Art, wie früher¹ beschrieben, bei 20°C beobachtet (eingesetzte Oberfläche je $0,228\text{ m}^2$, H_2 -Trärgas 1,14 ml/sec), daß an undotiertem und mit 0,1 Atom-Prozent Ti^{3+} dotiertem Korund höchstens 3,5% des

eingesetzten Äthylens umgesetzt werden. Dagegen werden an Korund, der mit 0,1 Atom-Proz. Cr^{3+} oder V^{3+} dotiert war, ca. 44 bzw. 57% C_2H_6 gebildet. Ausheizen bei 650° und Abkühlen in strömendem H_2 verringert die Aktivität der Cr^{3+} -dotierten (ca. 7% C_2H_6) und erhöht die Aktivität der V^{3+} -dotierten Probe (ca. 93% C_2H_6).

stoff in Berührung gekommen ist, wieder die alte Aktivität (Kurve 3). Die gleiche Wirkung wie die Heliumbehandlung hat auch Erhitzen im Hochvakuum. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß der schnelle H_2 - D_2 -Austausch bei tiefen und mittleren Temperaturen nach He-Aktivierung von einer sehr reaktiven Form der H_2 -Adsorption bewirkt wird, die durch eine oberhalb $200^\circ C$ einsetzende, wenig reaktionsfähige und fest gebundene zweite H_2 -Adsorption gehemmt werden kann. Dazu im Gegensatz wirkt H_2 -Behandlung bei $650^\circ C$ an der Ti^{3+} -dotierten Probe (unterhalb 100°) stark beschleunigend (Abb. 2; mangelnde Reproduzierbarkeit des Aktivierungsprozesses wurde nach Vergleich mit der Aktivität eines jeweils gleichbehandelten und parallel vermessenen undotierten Korundes korrigiert). Dementsprechend fällt der Aktivitätsvergleich der verschiedenen Dotierungen nach H_2 - und He-Aktivierung unterschiedlich aus (Abb. 2). Nach H_2 -Aktivierung wird im ganzen untersuchten Temperaturintervall die höchste Aktivität an der Ti^{3+} -dotierten Probe beobachtet. Nach He-Aktivierung ist dagegen bei mittleren und tiefen Temperaturen, also solange die Hochtemperaturadsorption des Wasserstoffs nicht einsetzt, der Cr^{3+} -dotierte Korund besonders aktiv.

Unsere Versuche zeigen also, daß auch beim H_2 - D_2 -Austausch die Elektronenkonfiguration der in guter Näherung in der Koordinationssphäre ihrer nächsten

Sauerstoffnachbarn isoliert zu betrachtenden Übergangsmetallionen einen großen Einfluß auf die katalytische Aktivität ausübt. Hierbei kann im einzelnen die Aktivität noch in charakteristischer Weise durch eine erst bei höheren Temperaturen auftretende H_2 -Adsorption modifiziert werden. Die beim H_2 - D_2 -Austausch beobachtete Aktivitätsfolge geht nicht derjenigen parallel, die bei der Äthylenhydrierung an Ti^{3+} , V^{3+} und Cr^{3+} -dotiertem Korund beobachtet wurde. Die von uns für den Austausch am Cr^{3+} -dotierten Korund mitgeteilten Ergebnisse stehen in einem gewissen Gegensatz zu Beobachtungen von SELWOOD³, der fand, daß in diesem System der H_2 - D_2 -Austausch durch Cr^{3+} -Ionen nicht beschleunigt wird. Die Ursache für diese Diskrepanz ist nicht geklärt. Sie ist aber vermutlich in den von SELWOOD und uns unterschiedlich gewählten Aktivierungsbedingungen für die Kontakte zu suchen.

Für die Förderung und freundliche Unterstützung dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. R. BRILL besonders herzlich. Den Firmen Siemens, München, und Union Carbide, Linde Division, Speedway Lab., Indianapolis, Ind., sind wir für die kostenlose Überlassung von undotierten und dotierten Korund-Verneuil-Kristallen sehr zu Dank verpflichtet.

³ P. W. SELWOOD, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1804 [1965]; **88**, 2676 [1966]; Fourth Internat. Congr. on Catalysis, Moscow 1968, preprint 66.