



Doctoral Thesis

## **Ueber Kinetik und Mechanismus von Ammoniak/ Kohlenwasserstoff-Reaktionen an Platin-Tonerde-Katalysatoren**

**Author(s):**

Häusler, Rudolf Heinrich

**Publication Date:**

1962

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093941> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3196

**Über Kinetik und Mechanismus  
von Ammoniak/Kohlenwasserstoff-Reaktionen  
an Platin-Tonerde-Katalysatoren**

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von  
RUDOLF HEINRICH HÄUSLER  
dipl. Ing.-Chem. E.T.H  
von Thalwil (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer  
Korreferent: Herr P.-D. Dr. N. Ibl

Juris-Verlag Zürich  
1962

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Unter der Annahme, dass eine heterogen katalysierte Reaktion in drei geschwindigkeitsbestimmende Schritte (Adsorption der Edukte, Oberflächenreaktion, Desorption der Produkte,) aufgeteilt werden kann, wurde die Kinetik des Ammoniakzerfalles, des Methanzerfalles und der Cyanwasserstoffsynthese an Platin-Tonerde-Katalysatoren untersucht.
2. Die Messungen erfolgten in einer Strömungsapparatur, welche für kinetische Studien die günstigste Anordnung darstellt. Da alle drei Reaktionen mit einer Volumenerweiterung behaftet sind und die Geschwindigkeitsgesetze, in welche dieser Effekt einbezogen ist, sich für die Analyse der Messergebnisse als zu schwerfällig erweisen, wurde die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten angewendet.
3. Der Ammoniakzerfall gehorcht dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k \frac{K_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3}}{K_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}$$

Die Versuche in einem mit Platin imprägnierten Tonerderohr ergaben nach dieser Gleichung eine bezüglich Ammoniak 16 mal stärkere Sorption des Wasserstoffes; ausserdem zeigte der Katalysator ein homogenes Verhalten. Die Versuche an körnigen Platin-Katalysatoren auf porösem Trägermaterial ergaben eine 0,3 bis 1,4 mal stärkere Sorption des Wasserstoffes, wobei hier ein heterogenes Verhalten der Oberfläche beobachtet wurde.

4. Die Heterogenität der porösen Katalysatoren konnte auf Grund des folgenden Ansatzes für die Abhängigkeit der Sorptionsenergie vom Oberflächenbedeckungsgrad

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{ads}}^{\circ} - \alpha \theta$$

erklärt werden. Derselbe Ansatz liegt auch der Sorptionsisotherme von Frumkin und Slygin zugrunde.

5. Sorptionsmessungen bei Zimmertemperatur ergaben, dass die Sorptionsisotherme von Frumkin und Slygin auf das untersuchte System angewendet wer-

den kann. Die integrale Sorptionswärme von Ammoniak betrug 11 kcal und ist mit der Neutralisationswärme vergleichbar.

6. Aktivierungsenergien und Stossausbeutefaktoren des Ammoniakzerfalles nehmen mit steigendem Platingehalt des Katalysators zu. Unter der Annahme, dass die Aktivierung des Ammoniaks durch die sauren Zentren stattfindet, konnte dieser Effekt gut erklärt werden.
7. Kinetische Untersuchungen über den Methanzerfall erfolgten analog denjenigen über den Ammoniakzerfall. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$v^0 = k \frac{K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4}}{K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

Es gilt nur für die Anfangsgeschwindigkeiten, da auch Kohlenstoff eine hemmende Wirkung besitzt. Für Aluminiumoxyd betrug das Verhältnis der Sorptionskonstanten,  $K_{\text{H}_2}/K_{\text{CH}_4}$ , 1,3, für den 2,2% Platin-Tonerde-Katalysator 1,9.

8. Es konnte theoretisch gezeigt werden, dass die scheinbare Reaktionsordnung in keinem eindeutigen Zusammenhang mit dem Reaktionsmechanismus steht, sondern eine Funktion des Verhältnisses der Sorptionskonstanten darstellt.
9. Während beim Ammoniakzerfall, wie auch beim Methanzerfall Platin lediglich modifizierend auf die Katalysatoroberfläche wirkt, erlangt es bei der Cyanwasserstoffsynthese eine zentrale Bedeutung. Kinetische Untersuchungen liessen die Cyanwasserstoffsynthese als bimolekulare Reaktion erkennen. Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus wurde ein Karboniumion postuliert. Damit gelang es zu verstehen, warum an guten Katalysatoren Ammoniak und Methan nur in einer Richtung reagieren.
10. Dieselben Katalysatoren, die offensichtlich saure wie auch dehydrierende Eigenschaften besaßen, wurden zur Benzonnitrilsynthese aus Toluol und Ammoniak verwendet. Die relativ geringen Ausbeuten, die erhalten wurden, sind darauf zurückzuführen, dass bei hohen Temperaturen Crackreaktionen zu rascher Verkohlungen des Katalysators führen, während bei tieferen Temperaturen die dehydrierende Aktivität sich als zu schwach erwies zur Bildung der Nitrilbindung.