

Diss. Nr. 5210

CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN ZUR UNTERSUCHUNG VON  
ZINKOXIDKATALYSATOREN UNTER SPEZIELLER BERUECK-  
SICHTIGUNG DER ELEKTRISCHEN LEITFAEHIGKEIT

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N

H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

PIETRO VITTORIO FONTANA

Dipl. Ing. Chem. ETH

geboren am 7. Mai 1943

von Tesserete (Kt. Tessin)



Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. N. Ibl, Referent

PD Dr. G. Gut, Korreferent

1973

## 17. Zusammenfassung

1. Es wurde eine Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit entwickelt und mit derselben das Leitfähigkeitsverhalten von Zinkoxid- bzw. Zinkoxid-Magnesiumhydroxid-(Magnesiumoxid)-Katalysatoren im Temperaturbereich von 20 - 450°C gemessen.
2. Zwischen 150 und 400°C wurde ein irregulärer Leitfähigkeitsverlauf festgestellt. Durch die Kombination von Thermogravimetrie und Massenspektroskopie konnten Wasser, Kohlendioxid sowie Sauerstoff teils in physisorbierter und teils in chemisorbierter Form nachgewiesen werden. Leitfähigkeitsmessungen in feuchter Atmosphäre (350 ppm Wasser) lieferten alsdann den Beweis, dass das irreguläre Leitfähigkeitsverhalten des Zinkoxids auf einer reversiblen Wassersorption beruht.
3. Die Leitfähigkeit von Zinkoxidzylindern unterschiedlicher Porosität stimmte mit einem von SON FREI (57) aufgestellten Leitfähigkeitsmodell für binäre Systeme überein.
4. Das Leitfähigkeitsverhalten eines magnesiumhydroxidhaltigen Zinkoxids wurde vor, während und nach der thermischen Zersetzung gemessen.
5. Erstmals aufgeheizte Zinkoxidproben zeigten bei konstanter höherer Temperatur eine zeitlich zunehmende Leitfähigkeit. Mittels Heizdiffraktometer konnte nachgewiesen werden, dass diese Erscheinung in Zusammenhang mit dem bei höheren Temperaturen zu beobachtenden Kristallitwachstum steht.
6. Die thermische Stabilität von reinen Zinkoxid- sowie Zinkoxid-Magnesiumoxid-Proben wurde bis zu einer Temperatur von 1250°C untersucht, indem die Kristallitdimensionen zu verschiedenen Zeiten bei unterschiedlichen Temperaturen durch eine röntgenographische Methode bestimmt, sowie die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenradienverteilung gemessen wurden. Die Veränderung dieser Größen ist durch das Kristallitwachstum bedingt. Durch Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur von 200 auf 1200°C vergrößert sich beispielsweise der mittlere Porenradius von ca. 100 auf 10 000 Å bei einem scharf ausge-

bildeten Radienverteilungsmaximum. Die einerseits aus dem Porenvolumen und den Porenradienverteilungen und andererseits aus den röntgenographisch erhaltenen Kristallitdurchmessern berechneten Oberflächen wurden den gemessenen gegenübergestellt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ergänzten diese Untersuchungen.

7. Die thermische Zersetzung von Magnesiumhydroxid im System Zinkoxid-Magnesiumhydroxid gibt Anlass zur Bildung kleinerer Poren. Beim weiteren Erhitzen werden Magnesiumoxid-Zinkoxid-Mischkristalle gebildet, wobei Zinkoxid relativ gut im Magnesiumoxid, Magnesiumoxid jedoch schlecht in Zinkoxid löslich ist. Dies wurde einerseits durch GUINIER-Aufnahmen und andererseits mit dem EDAX-Analysengerät im Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen.
8. Augerelektronenspektroskopische Analysen von Zinkoxidkatalysatoren ergaben eine je nach Vorbehandlungstemperatur variierende Oberflächenzusammensetzung.
9. In einem sogenannten Pulsreaktor wurde die katalytische Aktivität der Katalysatoren am Beispiel der Dehydrierung von Methylecyclohexanol zu Methylcyclohexanon gemessen. Mittels Sekundärionenmassenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass hierbei die Kontaktfläche partiell reduziert wird. Für die langsame Desaktivierung ist eine Belegung mit Crackprodukten verantwortlich. Im Photoelektronenmissionsmikroskop konnte nachgewiesen werden, dass durch die Belegung mit Crackprodukten die Elektronenaustrittsarbeit erniedrigt wird. Da keine Porenverstopfung und durch Augeranalysen mit Ausnahme von Kohlenstoff auch keine zusätzlichen Elemente an der Oberfläche gefunden werden konnten, wird vermutet, dass die starke Austrittsleistungsänderung die Ursache für die Desaktivierung des Katalysators darstellt.

Abstract

An apparatus for determining the electrical conductivity of catalyst pellets has been developed. The electrical conductivity of ZnO catalyst pellets was measured in the 150°C - 450°C temperature range. The conductivity behaviour in this region was irregular due to reversible watersorption. Crystal growth occurred during the measurements, causing higher conductivity values. The thermal stability of pure ZnO and ZnO-MgO catalysts was tested in the range 25°C - 1250°C. Changes were observed in crystallite growth and morphology, specific surface area, pore volume and pore radius distribution. The formation of mixed MgO-ZnO crystals was observed using Guinier and EDAX x-ray methods. Auger spectroscopic measurements showed different elemental surface compositions when the same commercial ZnO catalyst pellet was heated to different temperatures. In the catalytic dehydrogenation reaction of methylcyclohexanol it could be shown, by using secondary ion mass spectroscopy, that some of ZnO on the catalyst surface was reduced. The observed deactivation of the catalyst under reaction conditions is assumed to arise from the change in work function (observed by photoelectronemission microscope) as a result of the deposit of cracking products on the catalyst surface.