



Doctoral Thesis

## Ueber den Einfluss von Schwermetalloxyden auf die katalytischen Eigenschaften von Mangandioxyd

**Author(s):**

Vogt, Erich

**Publication Date:**

1958

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000092023> →

**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. 2819

# Über den Einfluss von Schwer- metalloxyden auf die katalytischen Eigenschaften von Mangandioxyd

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

**Erich Vogt**

dipl. Ingenieur-Chemiker  
von Grenchen

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Bieler

Zürich 1958

Offsetdruck: Schmidberger & Müller

### III. ZUSAMMENFASSUNG

1. Um den Einfluss verschiedener Schwermetalloxyde auf die katalytische Aktivität von Mangandioxyd zu untersuchen, wurden derartige Mischkatalysatoren an Hand zweier Reaktionen auf ihre Wirksamkeit geprüft. Als Zusätze zum Mangandioxyd fanden die Oxyde von Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt und Silber Verwendung.

2. Die zwei Reaktionen, die Oxydation von Kohlenoxyd sowie die Dehydrierung von Methanol, wurden unter besonderer Berücksichtigung thermodynamischer und reaktionskinetischer Gesichtspunkte auf Grund der neueren Literatur besprochen. Für die wichtigsten sich abspielenden Umsetzungen wurden die freie Energie und die Gleichgewichte berechnet.

3. Die Planung und Auswertung der Versuche wurde nach statistischen Methoden durchgeführt und an einem Beispiel die Streuungszersetzung erläutert sowie die Berechnung der Gleichung der Regressionskurve gezeigt.

4. Reines Mangandioxyd erwies sich bei der Oxydation von Kohlenoxyd als ein sehr aktiver Katalysator, dessen Wirksamkeit durch die Zusätze bei geringen Konzentrationen beträchtlich herabgesetzt wurde. Durch eine Erhöhung der Zusatzkonzentration bis auf 40 % wurde durch die Oxyde von Kupfer, Kobalt und Silber wieder eine Steigerung der Aktivität bewirkt, während Eisen- und Nickeloxyd auch in dieser Konzentration wenig wirksam waren.

5. Die Untersuchung der Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit bei der Methanol-Zersetzung führte zu folgenden Ergebnissen:

a. Es wurde festgestellt, dass der Alkohol fast ausschliesslich zu Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser zersetzt wird und nur geringe Mengen partiell oxydierter Produkte, wie Formaldehyd, auftreten.

b. Es zeigte sich, dass die Art der zweiten, neben dem Mangandioxyd vorliegenden Katalysatorkomponente einen beträchtlichen Einfluss auf die Methanol-Zersetzung ausübt. Eisen- und Kobaltoxyd waren dabei weniger wirksam als die Oxyde von Kupfer, Silber und Nickel. Im Gegensatz zum Nickeloxyd, das die Bildung beträchtlicher Mengen

Methan bewirkte, verursachten die übrigen Oxyde lediglich die Spaltung des Methanols in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff.

c. Die Konzentration der dem Mangandioxyd zugesetzten Oxyde im Katalysator hatte bei der Methanol-Dehydrierung einen grossen Einfluss auf die Wirksamkeit der Kontakte. Während der Methanol-Umsatz an reinem Mangandioxyd niedrig war, hatte bereits ein geringer Zusatz eines der Oxyde eine beträchtliche Steigerung des Umsatzes zur Folge. Höhere Konzentrationen der zweiten Katalysatorkomponente vermochte hingegen den Umsatz nur noch unbedeutend zu steigern.

6. Zur weiteren Charakterisierung der Katalysatoren wurde deren elektrische Leitfähigkeit gemessen, wobei sich die folgenden Zusammenhänge ergaben:

a. Die Leitfähigkeit der Mangandioxyd-Katalysatoren wurde durch geringe Zusätze beträchtlich herabgesetzt. Bei höheren Konzentrationen der Zusätze ergab sich wieder ein besseres Leitvermögen der Kontakte.

b. Diese Feststellung stimmt mit dem Einfluss sowohl der Art als auch der Konzentration der zweiten Katalysatorkomponente auf die Aktivität der Kontakte bei der Kohlenoxyd-Oxydation überein. Die Untersuchungen erlauben den Schluss, dass an oxydischen Mischkatalysatoren eine relativ gute elektrische Leitfähigkeit auf eine erhöhte Wirksamkeit bei der Kohlenoxyd-Oxydation hinweist.

c. Demgegenüber bewirkten Katalysatoren mit geringerer Leitfähigkeit bei der Methanol-Dehydrierung die höchsten Umsätze, so dass die Verhältnisse, wie sie hier vorliegen, umgekehrt zu denjenigen bei der Kohlenoxyd-Oxydation sind. Daraus kann auf die Eignung oxydischer Mischkatalysatoren mit geringer elektrischer Leitfähigkeit für die Dehydrierung von Methanol geschlossen werden.

---