

Struktur und Aktivität von Borphosphatkatalysatoren

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT
VORGELEGT VON
PAUL WALTHER
VON KIRCHLINDACH UND WOHLLEN (BE)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

Z u s a m m e n f a s s u n g

1. Borphosphat als wasserabspaltender Katalysator wurde anhand von zwei Wasserabspaltungsreaktionen untersucht. Es handelte sich hierbei um die Dehydratation von Ameisensäure einerseits und um die Wasserabspaltung aus Adipinsäure und Ammoniak andererseits. Die Untersuchungen verfolgten das Ziel, Aufschluss über das Verhalten des Kontaktes vor und während der Reaktion zu erhalten und womöglich Zusammenhänge zwischen Struktur und Aktivität aufzuzeigen.
2. Die Gleichgewichtskonstanten für die Dehydratation der Adipinsäure wurden mit Hilfe von spektroskopischen Daten berechnet und daraus Schlüsse auf den Ablauf der Reaktion gezogen.
3. Durch Tieftemperatur-Adsorptions-Messungen und chemische, röntgenographische sowie elektronenmikroskopische Untersuchungen konnte ein Einblick in die Strukturverhältnisse des Kontaktes in Abhängigkeit von der Kalziniertemperatur gewonnen werden.
4. Es wurde zwischen Porengrösse und Aktivität des Katalysators bezüglich der Wasserabspaltung aus Ameisensäure ein eindeutiger Zusammenhang gefunden.
5. Es wurde gezeigt, dass die Aktivität von Borphosphat hinsichtlich der Wasserabspaltung aus Adipinsäure und Ammoniak auf der Chemosorption von Ammoniak am Katalysator beruht.

Die Existenz eines solchen Produktes der Chemosorption konnte mit chemischen sowie röntgenographischen Methoden bewiesen und mit Hilfe der Elektronenmikroskopie sichtbar gemacht werden. Durch vorhergehendes Behandeln der Kontakte konnte eine Steigerung der Aktivität erreicht werden, wobei festgestellt wurde, dass dabei die Katalysatoren ihre ursprünglichen Oberflächen und Porenverteilungen beibehalten.

6. Adsorptionsmessungen und chemische Untersuchungen an gebrauchtem Borphosphat zeigten, dass bereits nach kurzer Betriebsdauer Poren von unter 200 Å Radius durch Ablagerungen von freiem Kohlenstoff und Adipinsäurediamid verstopft werden, was eine durchschnittliche Abnahme der Oberfläche um 20% bewirkt.
7. Es wurde gezeigt, dass der Borkomponente des Kontaktes in bezug auf die Aktivität eine stabilisierende Wirkung auf die Phosphatkomponente zugeschrieben werden muss.
8. Es wurde die Möglichkeit der Verwendung von Borphosphat auf einem Träger geprüft, ohne dass jedoch eine befriedigende Aktivität bezüglich der Wasserabspaltung aus Adipinsäure und Ammoniak erzielt wurde.
9. Eine Kombination von homogener und heterogener Katalyse (Zugabe von Phosphorsäure zu den Edukten der Reaktion) bewirkte eine beträchtliche Steigerung der Aktivität in bezug auf die Dehydratation von Adipinsäure und Ammoniak.
