

KATALYTISCHER VERBRENNUNGSWIRKUNGSGRAD VON DURCH KOMBINATION VON Al-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Ni- UND Cu-OXIDEN HERGESTELLTEN ZWEIKOMPONENTENREAGENTIEN*

V. PECHANEC

*Institut für organische Chemie und Biochemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 166 10 Prag 6*

Eingegangen am 26. Februar 1976

Prof. Dr. S. Škramovský zum 75. Geburtstag gewidmet.

Im Rahmen einer jeden Zweikomponentenkombination wurde eine Serie von Präparaten mit abgestuftem Komponentengehalt hergestellt und ihr Verbrennungswirkungsgrad ermittelt. Bei der Mehrzahl der Kombinationen, vor allem bei Cr_2O_3 —(Mn_3O_4 , Co_3O_4 , NiO), Fe_2O_3 — Mn_3O_4 und Al_2O_3 —(Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO) wurden die Maxima der Verbrennungsaktivität gefunden, bei denen das Reagenz markant wirksamer ist als die einzelnen Komponenten. Durch röntgenographische Analyse wurden diese Substanzen als Doppeloxide vom Spinelltyp identifiziert.

Im Rahmen der systematischen Untersuchung der Verbrennungskatalysatoren¹⁻² werden wir uns sukzessive mit den Mehrkomponentenreagentien beschäftigen. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse des ermittelten Verbrennungswirkungsgrades von Zweikomponentensubstanzen vorgelegt, wo als Komponenten in der ersten Phase der Untersuchung wirksame Einkomponentenverbrennungskatalysatoren, nämlich Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Kupferoxide² zur Anwendung gelangten. Desweiteren wurde noch Aluminiumoxid herangezogen, das in einigen Fällen wahrscheinlich den Wirkungsgrad des Verbrennungsreagenz dadurch erhöht, indem es dessen Sintern bei höheren Temperaturen verhindert³.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Bei der Untersuchung des Verbrennungswirkungsgrades jeder Zweikomponentenkombination wurde eine Serie von annähernd zwanzig Präparaten einschließlich der „reinen“ Komponenten hergestellt, die sich bei sukzessive verändertem Gehalt der Komponenten um 4–6% unterscheiden. Da jedoch zahlreiche, chemisch und thermal stabile Substanzen bekannt sind, die formell als Verbindungen zweier Oxide in verschiedenem Molverhältnis anzusehen sind (z.B.⁴), wurde der Gehalt an Komponenten so gewählt, daß das Atomverhältnis der Metallelemente durch

* IV. Mitteilung der Serie Verbrennungskatalysatoren in der organischen Elementaranalyse; III. Mitteilung: diese Zeitschrift 41, 3263 (1976).

ganze Zahlen ausgedrückt wurde (Tab. I). Es ging uns nämlich gleichzeitig um die Ermittlung des Verbrennungswirkungsgrades dieser Verbindungen, insoweit sie unter unseren, bei der Herstellung der Reagentien herrschenden Bedingungen entstehen.

Herstellung der Reagentien und Ermittlung ihrer Verbrennungswirkungsgrades

Das entsprechende analysenreine Nitrat, bzw. das analysenreine Nitratgemisch im erforderlichen Gewichtsverhältnis zersetzen sich unter Rühren in der Porzellanschüssel mittels Gasbrenners bis zum Erstarren der Schmelze. Da jedoch diese Art der Zersetzung thermisch ungleichmäßig ist, wurde sie durch einstündiges Glühen des Rohproduktes im das Quarzrohr des elektrischen Ofens durchströmenden Sauerstoffstrom bei 480–500°C beendet. Das gewonnene Präparat wurde zu Teilchen von 0,3–1 mm zermahlen und die einzelnen Anteile wurden vor dem Testen 5 Std. (siehe²) im den elektrischen Ofen durchströmenden Sauerstoffstrom auf 500–1000°C (Temperaturbereich bei der Substanzverbrennung in der organischen Elementaranalyse) ge-

TABELLE I

Der Gehalt an Metallelementen und Größe der spezifischen Oberfläche von im System Cr_2O_3 - Co_3O_4 hergestellten Präparaten

Atomverhältnis Cr : Co		Cr % (Gehalt beider Metalle = 100%)	Co %	Spezifische Oberfläche, m ² /g nach Glühen des Reagens		
				500°C	800°C	1 000°C
“reines“	Cr_2O_3	100	—	4,7	3,1	1,2
32	1	96,4	3,6	7,4	3,9	1,5
10	1	89,8	10,2	9,7	4,8	1,9
6	1	84,1	15,9	12,7	6,5	2,4
4	1	77,9	22,1	19,5	8,4	2,5
3	1	72,6	27,4	25,8	10,3	2,5
5	2	68,8	31,2	29,2	11,1	2,6
2	1	63,8	36,2	33,9	11,9	2,7
3	2	57,0	43,0	33,6	9,7	2,6
5	4	52,4	47,6	27,4	8,8	1,8
1	1	46,9	53,1	23,0	7,4	1,2
4	5	41,4	58,6	21,8	6,4	0,9
2	3	37,0	63,0	19,6	5,6	0,8
1	2	30,6	69,4	17,7	3,4	0,6
2	5	26,1	73,9	16,2	3,1	0,4
1	3	22,7	77,3	15,3	2,8	0,5
1	4	18,1	81,9	13,0	2,4	0,3
1	6	12,8	87,2	12,4	1,9	0,2
1	10	8,1	91,9	11,9	1,5	0,2
1	24	3,5	96,5	8,2	1,2	0,3
“reines“	Co_3O_4	—	100	4,8	0,7	0,2

glüht. Die spezifische Reagenzoberfläche wurde mittels der vereinfachten BET-Methode gemessen⁵, und der Verbrennungswirkungsgrad wird durch Vergleichen der niedrigsten Temperatur bewertet, bei der eben die quantitative Verbrennung von 8 ml Methan im Sauerstoffstrom (13–15 ml/min) auf einer 4 cm langen Reagenzschicht verläuft (das Testverfahren ist in der früheren Arbeit beschrieben^{1,6}). Die gefundenen Ergebnisse, also die niedrigsten Verbrennungstemperaturen des Methans (Y-Achse) sind dann für die einzelnen Glühtemperaturen in Ab-

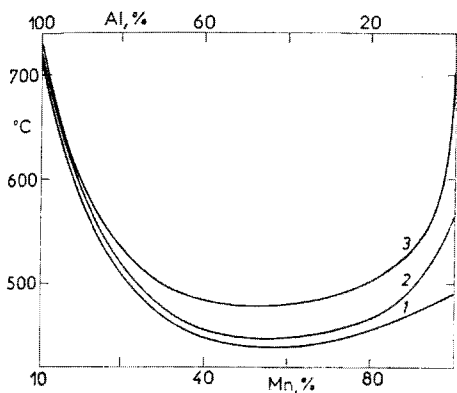


ABB. 1

Aluminiumoxid–Mangan(II,IV)-oxid
Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 700°, 3 900°.

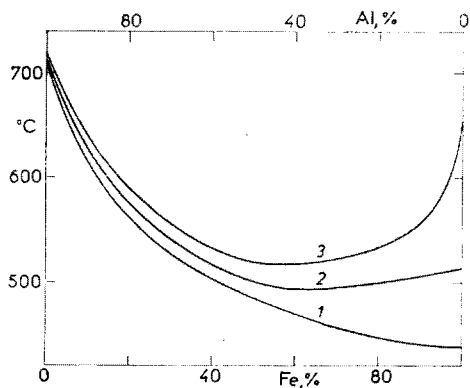


ABB. 2

Aluminiumoxid–Eisen(III)-oxid
Glühtemperatur °C 1 500°, 2 700°, 3 1000°.

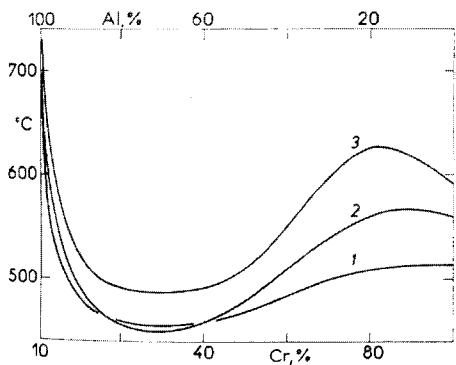


ABB. 3

Aluminiumoxid–Chrom(III)-oxid
Glühtemperatur, °C 1 700°, 2 850°, 3 1000°.

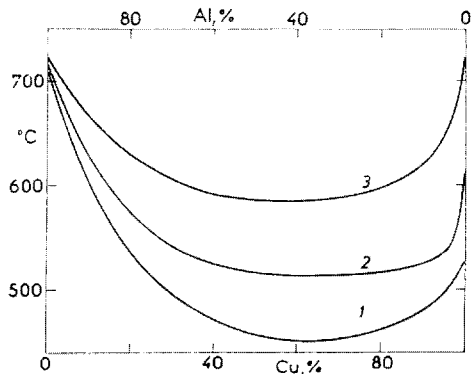


ABB. 4

Aluminiumoxid–Kupfer(II)-oxid
Glühtemperatur, °C 1 700°, 2 850°, 3 1000°.

hängigkeit vom Komponentengehalt (X-Achse) in Abb. 1–17 ausgedrückt. Der in ihnen angeführte prozentuelle Gehalt an den einzelnen Metallelementen ist auf den mit 100% angenommenen Gehalt beider Metalle bezogen.

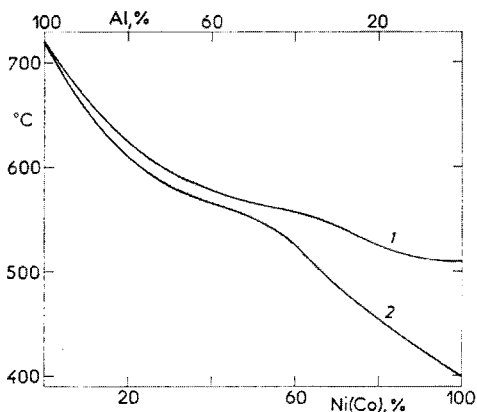


ABB. 5

Aluminiumoxid–Nickel(II)-oxid 1; Aluminiumoxid–Kobalt(II,III)-oxid 2
Glühtemperatur 700°C.

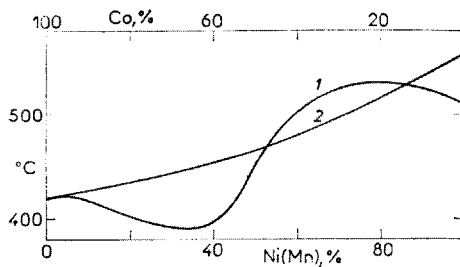


ABB. 6

Kobalt(II,III)-oxid–Nickel(II)-oxid 1; Kobalt(II,III)-oxid–Mangan(II,IV)-oxid 2
Glühtemperatur 700°C.

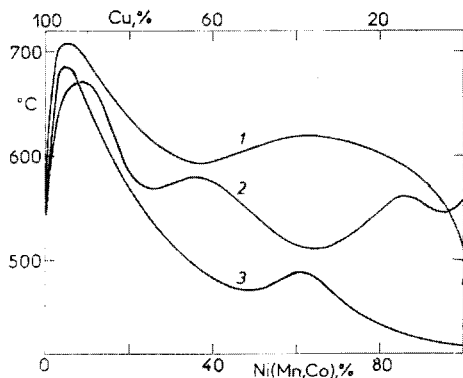


ABB. 7

Kupfer(II)-oxid–Nickel(II)-oxid 1; Kupfer(II)-oxid–Mangan(II,IV)-oxid 2; Kupfer(II)-oxid–Kobalt(II,III)-oxid 3
Glühtemperatur 700°C.

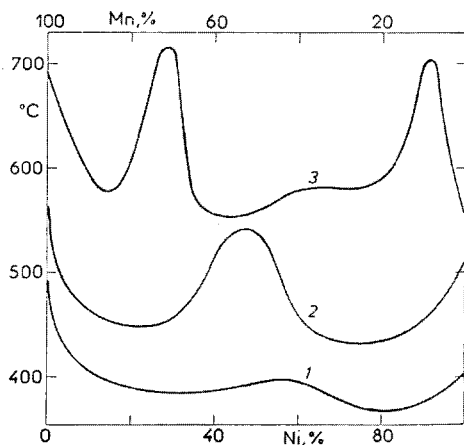


ABB. 8

Mangan(II,IV)-oxid–Nickel(II)-oxid
Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 700°, 3 900°.

SCHLUSSFOLGERUNG

Mit der Untersuchung des Verbrennungswirkungsgrades der Mehrkomponentenreagentien beschäftigte sich bereits eine Reihe von Autoren⁷⁻²⁰. Ihre Ergebnisse und Ansichten gehen jedoch vollkommen auseinander. Dies kann höchstwahrscheinlich damit erklärt werden, daß bei der Bewertung der Mehrkomponenten-

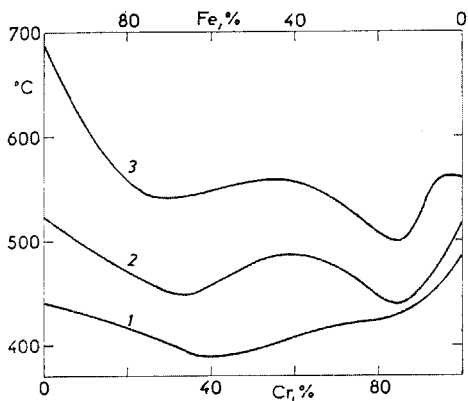


ABB. 9

Eisen(III)-oxid-Chrom(III)-oxid

Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 700°, 3 900°.

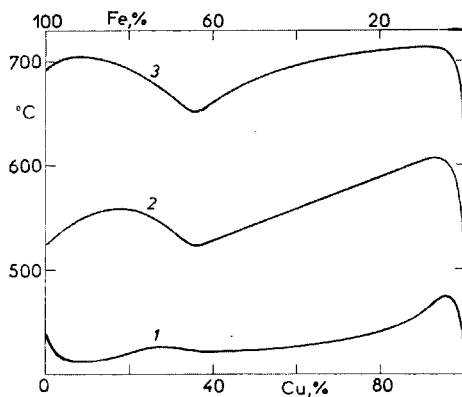


ABB. 10

Eisen(III)-oxid-Kupfer(II)-oxid

Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 700°, 3 900°.

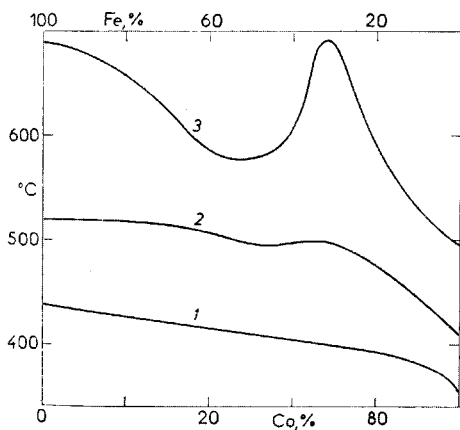


ABB. 11

Eisen(III)-oxid-Kobalt(II,III)-oxid

Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 700°, 3 900°.

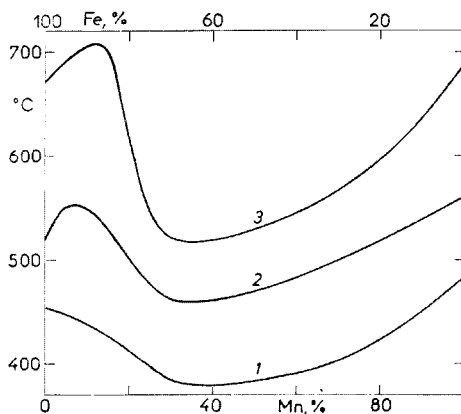


ABB. 12

Eisen(III)-oxid-Mangan(II,IV)-oxid

Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 700°, 3 900°.

reagentien einerseits der Vergleich mit dem Wirkungsgrad der „reinen“ Komponenten fehlt, die unter gleichen Bedingungen hergestellt und getestet wurden und vor allem durch vollkommen zufällige Wahl der gehaltmäßig vertretenen Komponenten.

Die Mehrzahl der von uns systematisch untersuchten Zweikomponentenkombinationen zeigt mehr oder weniger markante Maxima des Verbrennungswirkungsgrada

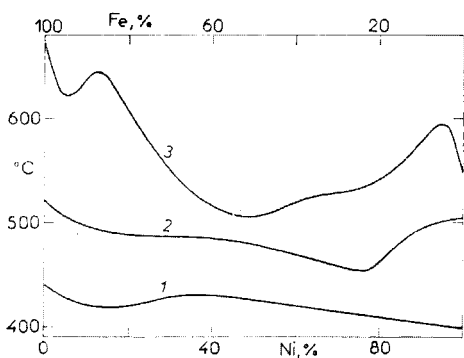


ABB. 13

Eisen(III)-oxid-Nickel(II)-oxid

Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 700°, 3 900°.

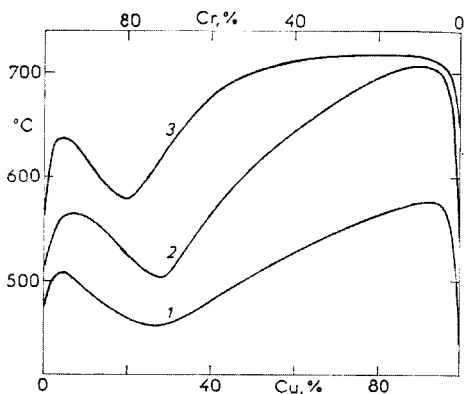


ABB. 14

Chrom(III)-oxid-Kupfer(II)-oxid

Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 700°, 3 900°.

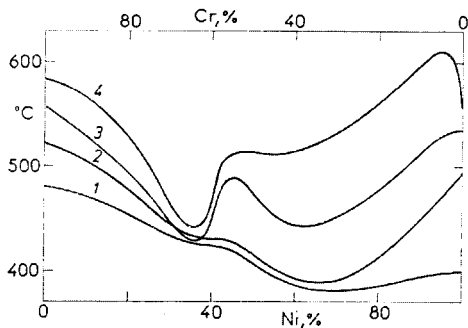


ABB. 15

Chrom(III)-oxid-Nickel(II)-oxid

Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 700°, 3 850°, 4 1000°.

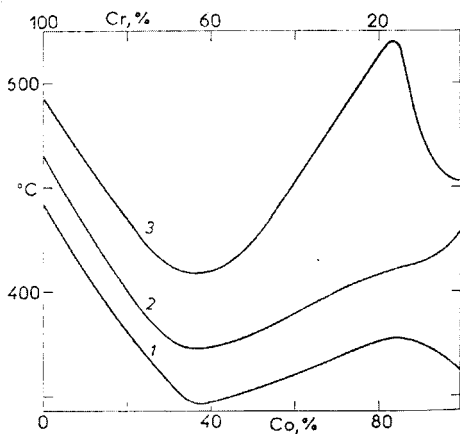


ABB. 16

Chrom(III)-oxid-Kobalt(II,III)-oxid

Glühtemperatur, °C 1 500°, 2 800°, 3 1000°.

des (in Abb. 1–17 entsprechen ihnen die Temperaturminima), von denen diejenigen wichtig sind, bei denen das entsprechende Reagenz nach dem Glühen im Temperaturbereich von 500–1000°C markant wirksamer ist als die einzelnen Komponenten. Dies betrifft vor allem die Kombinationen Cr_2O_3 –(Mn_3O_4 , Co_3O_4 , NiO , siehe Abb. 15–17) und Fe_2O_3 – Mn_3O_4 (Abb. 12), in denen das Maximum des Verbrennungswirkungsgrades den Präparaten mit dem Atomverhältnis $\text{Cr} : (\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})$, bzw. $\text{Fe} : \text{Mn} 2 : 1$ entspricht. Mittels röntgenographischer Analyse wurden diese Präparate als Doppeloxide vom Spinelltyp identifiziert. Etwas anders ist die Situation bei den Kombinationen Al_2O_3 –(Mn_3O_4 , CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3) (Abb. 1–4), wo das Maximum des Verbrennungswirkungsgrades einen weiten Bereich der prozentuellen Komponentenvertretung in sich einschließt. Dies ist wahrscheinlich dadurch gegeben, daß sich Aluminiumoxid an dem hohen Wirkungsgrad außer der Spinellbildung (mit Ausnahme der Kombination Al_2O_3 – Cr_2O_3 wurden Spinelle bei den übrigen Kombinationen mittels röntgenographischer Analyse ermittelt) auch durch die Bildung eines festen Skeletts beteiligt, das bei höherer Temperatur das Sintern und damit auch das Absinken des Wirkungsgrades der zweiten katalytisch wirksamen Komponente verhindert.

Insoweit es sich um die Größe der spezifischen Oberfläche handelt, wächst sie von den „reinen“ Komponenten und erreicht das Maximum bei Präparaten vom Spinelltyp (Tab. I). Im System Al_2O_3 – Cr_2O_3 erreicht die spezifische Oberfläche das Maximum bei Präparaten mit dem Verhältnis $\text{Al} : \text{Cr} 5-6 : 1$.

Abschließend sprechen wir Dr. V. Seidl und Herrn K. Blabolil, Technische Hochschule für Chemie, Prag, für die Durchführung der röntgenographischen Analysen unseren Dank aus.

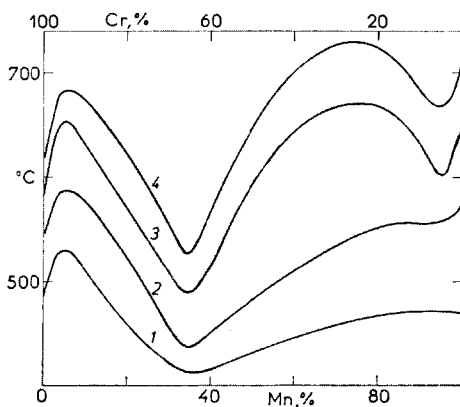


ABB. 17

Chrom(III)-oxid-Mangan(II,IV)-oxid
 Glüh Temperatur, °C 1 500°, 2 800°, 3 900°,
 4 1000°.

LITERATUR

1. Pechanec V.: diese Zeitschrift 38, 2917 (1973).
2. Pechanec V.: diese Zeitschrift 39, 431 (1974).
3. Pechanec V., Horáček J.: diese Zeitschrift 41, 3263 (1976).
4. Remy H.: *Anorganická chemie*, I. Band, S. 368; II. Band, S. 155. Herausgegeben von SNTL, Prag 1962.
5. Kljachko-Gurvich A. L.: *Izv. Akad. Nauk UdSSR* 1961, 1884.
6. Pechanec V., Horáček J.: diese Zeitschrift 35, 2749 (1970).
7. Yant W. P., Hawk C. O.: *J. Amer. Chem. Soc.* 49, 1454 (1927).
8. Campbell J. R., Gray T.: *J. Soc. Chem. Ind.* 49, 447 T (1930).
9. Arneil A.: *Soc. Chem. Ind.* 1934, 90 T.
10. Pospëkhov D. A.: *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 10, 305 (1937).
11. Walker I. F., Christensen B. E.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 7, 9 (1935).
12. Reihlen H.: *Mikrochemie* 23, 285 (1938).
13. Brückner H., Schick R.: *Gas, Wasserfach* 82, 289 (1939).
14. Elovich S. Ju, Zhabrova G. M., Margolis L. Ja., Roginskij S. Z.: *Dokl. Akad. Nauk UdSSR* 52, 425 (1946).
15. Horáček J., Körbl J.: *Chem. Ind. (London)* 1958, 101.
16. Kainz G., Horwatitsch H.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 175, 272 (1960).
17. Večeřa M., Šnobl D., Synek L.: *Mikrochim. Acta* 1961, 370.
18. Anderson P. B., Stein K. C., Feenan J. G., Hofer J. E.: *Ind. Eng. Chem.* 53, 809 (1961).
19. Kakabadse G. J., Manohin B.: *Mikrochim. Acta* 1965, 1136.
20. Pella E.: *Mikrochim. Acta* 1969, 490.

Übersetzt von K. Grundfest.