



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7079

**Kinetische Untersuchungen zur
Methanol-Dampfreformierung am
PdZn/ZnO-Katalysatorsystem**

A. Kölbl

Institut für Mikroverfahrenstechnik

Dezember 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7079

**Kinetische Untersuchungen zur Methanol-
Dampfreformierung am PdZn/ZnO-
Katalysatorsystem***

Andreas Kölbl

Institut für Mikroverfahrenstechnik

* Von der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-070794

**Kinetische Untersuchungen zur Methanol-
Dampfreformierung am PdZn/ZnO-
Katalysatorsystem**

Der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Andreas Kölbl

Erlangen 2004

Als Dissertation genehmigt
von der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	01.07.2004
Tag der Promotion:	07.10.2004
Dekan:	Prof. Dr. rer. nat. A. Winnacker
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. G. Emig
	Prof. Dr. rer. nat. M. A. Liauw
	Prof. Dr.-Ing. K.-E. Wirth

In dieser Arbeit wird eine neuartige Strömungsapparatur mit Mikrostrukturreaktor vorgestellt. Diese erlaubt katalytische Experimente in einem großen Druckbereich. Verschiedene Dosierungskonzepte zur Realisierung kleiner Reaktandenpartialdrücke im Reaktor werden diskutiert. Es wird gezeigt und experimentell verifiziert, dass durch die Teilung des generierten Eduktstroms und eine Teildosierung durch Kapillaren in den Reaktor im Vergleich zu klassischen Methoden wie der zusätzlichen Dosierung von Inertgas wesentlich kleinere Partialdrücke zugänglich sind.

Die Methanol-Dampfreformierung wurde in einem Partialdruckbereich zwischen 0,6 und 200 mbar untersucht (je Wasser und Methanol). Dabei wurden unterschiedliche Dosierungsmethoden verwendet. Diese Experimente sind ein Beitrag zur Überwindung der Drucklücke in der heterogenen Katalyse am Beispiel der Methanol-Dampfreformierung. Die Messergebnisse wurden mit einem kinetischen Modell verglichen, das auf Messungen bei hohen Drücken basiert. Es wird gezeigt, dass dieses Modell auch die Messergebnisse im Partialdruckbereich zwischen 0,6 und 200 mbar wiedergibt. Im beobachteten Parameterraum kann kein Wechsel im Mechanismus der chemischen Reaktion beobachtet werden.

Die Dosierung von Methylformiat (in der Literatur zur Methanol-Dampfreformierung über Cu und PdZn-Katalysator oft als Intermediat vorgeschlagen) legt den Schluss nahe, dass dieses nicht ein Intermediat der Methanol-Dampfreformierung über PdZn ist. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit Modelldiskriminierungen, basierend auf Hochdruckmessungen.

Bei der gleichzeitigen Dosierung von Methanol-d4 und einer natürlichen Isotopomerenmischung kann ein kinetischer Isotopeneffekt beobachtet werden. Diese Beobachtung zeigt, dass ein C-H-Bindungsbruch im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der chemischen Reaktion involviert ist. Dies steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Annahme, dass die Bildung einer adsorbierten Formaldehydspezies aus einer adsorbierten Methoxyspezies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion darstellt; sowohl über Kupfer als auch über PdZn-Katalysator. Aufgrund der experimentellen Beobachtungen kann die Chemisorption von Methanol als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eindeutig ausgeschlossen werden.

Die Dosierung von Methanol in Abwesenheit von Wasser zeigt, dass die Desaktivierung des PdZn-Katalysators durch Verkokung unwahrscheinlich ist. Nach der Dosierung von Methanol ist die Aktivität des Katalysators bezüglich der Methanol-Dampfreformierung erhöht. Aus den experimentellen

Ergebnissen wird geschlossen, dass der Katalysator mindesten zwei unterschiedliche aktive Zentren aufweisen muss, die möglicherweise auch bei der Methanol-Dampfreformierung aktiv sind.

Die Variation der Verweilzeit im Mikrostrukturreaktor zeigt, dass Kohlenmonoxid im Produktgas bei einem äquimolaren Stoffmengenverhältnis von Wasser und Methanol vorwiegend durch die reverse Wassergasreaktion gebildet wird.

Kinetic Investigations of Methanol Steam Reforming on PdZn/ZnO Catalyst

A new flow type apparatus including a microstructured reactor is presented, which allows catalytic experiments from ambient to very low pressures. Different dosing concepts to realise small reactant partial pressures in the reactor are discussed. It is shown and experimentally verified that split of the generated feed stream before the reactor and partially dosing via capillaries allows to realise smaller reactant partial pressures compared to classical methods like additional dosing of carrier gas.

Methanol steam reforming has been investigated in a partial pressure range between 0.6 and 200 mbar (water and methanol) using the different dosing methods. The experiments are a contribution to bridge the pressure gap for methanol steam reforming between surface science and industrially relevant conditions. The obtained results are compared with a kinetic model based on high pressure measurements. It is shown that this model also describes the experimental data in the pressure range between 0.6 and 200 mbar. No change in the mechanism can be detected.

The dosing of methyl formate (in literature on methanol steam reforming over Cu and PdZn frequently proposed as intermediate) indicates that this compound may not be part of the mikrokinetic of methanol steam reforming over PdZn/ZnO catalysts. This observation is in correspondence with the results of model discrimination based on high pressure results.

A kinetic isotopic effect can be observed, comparing the reaction rates of methanol and methanol-d₄. This observation indicates that the C-H-bond breaking is the rate determining step. This conclusion is in agreement with the common assumption that the formation of adsorbed formaldehyde species from adsorbed methoxy species is the rate determining step of the overall reaction, both over Cu and PdZn-catalysts. Due to the different reaction rates of methanol and methanol-d₄, the adsorption of methanol can clearly be ruled out as rate determining step.

Dosage of methanol in the absence of water shows that deactivation of the catalyst due to coking is unlikely. After dosage of methanol, the catalyst activity with respect to methanol steam reforming was enhanced. It is concluded that the catalyst may exhibit two different catalytic active sites in methanol dehydrogenation in the absence of water. These sites may also be active in methanol steam reforming.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Die Druck- und Materiallücke	5
1.2	Mikrostrukturreaktoren	7
	1.2.1 Mikrostrukturreaktoren als Werkzeuge der Kinetikaufklärung	8
	1.2.2 Modellierung von Mikrostrukturreaktoren	9
1.3	Strömungsvorgänge im Vakuum	10
1.4	Transportphänomene	11
	1.4.1 Experimentelle Untersuchung auf Stofftransportlimitierung	12
	1.4.2 Transportphänomene und Mikrostruktur	16
1.5	Die Methanol-Dampfreformierung	18
1.6	Wasserstoff aus Methanol für Brennstoffzellen	24
1.7	Aufgabenstellung	26
2	Konzeption der Versuchsanlage	29
2.1	Dosierkonzepte zur Variation der Eduktpartialdrücke	29
	2.1.1 Variation der Temperatur in einem Sättigersystem	30
	2.1.2 Dosieren von zusätzlichem Inertgas	32
	2.1.3 Gesamtdruckvariation	35
	2.1.4 Teilen des Hauptstroms vor dem Reaktor	39
2.2	Analytik	41
	2.2.1 Versuchsanordnung des verwendeten Massenspektrometers	42
	2.2.2 Massenspektrometrie bei der Analyse von Produktgemischen	44
2.3	Reaktorkonzept	51
2.4	Versuchsdurchführung	53
2.5	Fließbild der Versuchsanlage	55

3	Katalysatorpräparation und Charakterisierung	56
3.1	Präparation des PdZn/ZnO-Nanopartikelkatalysators	56
3.2	Katalysatorcharakterisierung durch Röntgenbeugung	58
4	Experimentelle Voruntersuchungen	61
4.1	Untersuchungen auf Blindaktivität	61
4.2	Transportphänomene	61
	4.2.1 Experimentelle Bedingungen	62
	4.2.2 Messergebnisse	62
	4.2.3 Diskussion	63
5	Experimentelle Untersuchungen im Strömungsreaktor	68
5.1	Untersuchungen zum Aktivitätsverhalten	68
5.2	Dosierung von Methanol in Abwesenheit von Wasser	71
	5.2.1 Experimentelle Bedingungen	73
	5.2.2 Messergebnisse	73
	5.2.3 Folgeexperiment: Methanol-Dampfreformierung	75
	5.2.4 Diskussion	77
5.3	Variation der Verweilzeit	78
	5.3.1 Experimentelle Bedingungen	79
	5.3.2 Messergebnisse	79
	5.3.3 Diskussion	80
5.4	Dosierung von Methylformiat	81
	5.4.1 Experimentelle Bedingungen	81
	5.4.2 Messergebnisse	82
	5.4.3 Diskussion	82

5.5	Dosierung von isotopenmarkiertem Methanol	83
5.5.1	Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanol-Dampfreformierung	83
5.5.2	Der kinetische Isotopeneffekt	85
5.5.3	Experimentelle Bedingungen	86
5.5.4	Messergebnisse	86
5.5.5	Diskussion	87
5.6	Partialdruckvariation	89
5.6.1	Variation der Temperatur im Sättigersystem	91
5.6.2	Teilung des Hauptstroms vor dem Reaktor	92
5.6.3	Dosieren von zusätzlichem Inertgas	95
6	Kinetische Modellierung	97
6.1	Potenzansatz	98
6.2	Globaler Geschwindigkeitsansatz	98
6.3	Ansatz über detailliertere mechanistische Vorstellungen	99
7	Zusammenfassung	101
8	Literaturverzeichnis	103
	Anhang	123
A	Symbolverzeichnis	123
B	Kalibriergeraden	126

1 Einleitung

1.1 Die Druck- und Materiallücke

Die Katalyse ist von überragender Bedeutung in der chemischen Technik. Man schätzt, dass heute weltweit etwa 85-90 % aller Chemieanlagen mit einem Katalysator betrieben werden [1]. Vorwiegend handelt es sich um heterogen katalysierte Verfahren. Trotzdem ist das Verständnis der Elementarschritte der Katalyse unter Verfahrensbedingungen bis auf wenige Beispiele nur unzureichend.

Die Katalysatorforschung ist klassisch in zwei getrennt von einander operierende Arbeitsgebiete geteilt. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 1 illustriert. Oberflächenwissenschaftler, wie Physiker oder Physikochemiker, arbeiten bei sehr niedrigen Drücken und wohl definierten Materialien, während bei verfahrenstechnischen Studien prozessrelevante Bedingungen angenähert werden; das heisst Drücke von 1-1000 bar und empirisch optimierte Katalysatoren hoher Komplexität.

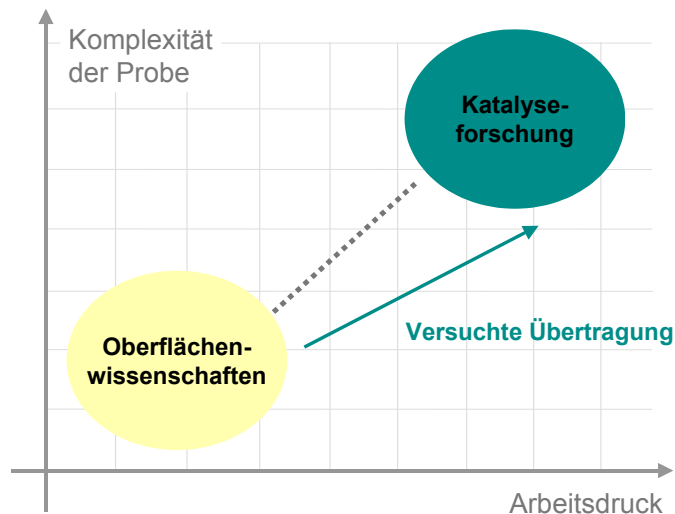


Abbildung 1: Die Druck- und Materiallücke.

Die Oberflächenwissenschaften lieferten eine Fülle von Informationen über die an Oberflächen ablaufenden Elementarschritte [2,3]. Diese Daten wurden jedoch unter idealisierten Bedingungen (UHV) an Modellsystemen (z. B. Einkristallexperimente) gewonnen. Deren Übertragung auf verfahrenstechnische Drücke und empirisch optimierte, industrierelevante Katalysatorsysteme ist im Allgemeinen nicht möglich.

Bisher ist die Übertragung kinetischer Daten aus Messungen im Ultrahochvakuum (UHV) auf verfahrensrelevante Bedingungen nur in wenigen Fällen gelungen. Beispiele hierfür sind die Ammoniaksynthese an Eisenkatalysatoren [4], die Methanisierung von Kohlenstoffmonoxid an Nickelkatalysatoren [5] sowie die CO-Oxidation an Metallen der 8.-10. Gruppe des Periodensystems der Elemente [6].

Meistens scheitert die Übertragung kinetischer Daten an folgenden Punkten: Die unter UHV-Bedingungen erhaltenen Ergebnisse spiegeln den Grenzfall geringer Umsätze bei kleinen Oberflächenbedeckungen auf wohldefinierten Oberflächen wider. Unter verfahrensrelevanten Bedingungen können durch grosse Oberflächenbedeckungen aktive Zentren inhibiert werden und ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes auftreten. Ein weiterer möglicher Grund für die Nichtübertragbarkeit von Daten aus UHV-Messungen auf hohe Drücke ist das Auftreten von Transportlimitierungen unter verfahrensrelevanten Bedingungen. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit in einem chemischen Reaktor wird hierbei nicht mehr von der Oberflächenreaktion bestimmt, sondern von den Diffusionsgeschwindigkeiten der Reaktanden. Die Nichtbeachtung von Transportphänomenen kann zur Fehlinterpretation von Daten aus kinetischen Studien führen. Beispiele zur CO-Oxidation sind von Hahn et al. [7-9] gesammelt. Ebenso sind adsorbatinduzierte, strukturelle Änderungen der Oberfläche und der Morphologie [10-15] eines festen Katalysators nachgewiesen. Da Katalyse oft an Defektstellen der Idealstruktur stattfindet, wie z. B. Terrassen oder Punktdefekten, können Messungen an einfach strukturierten Proben meist nicht auf empirisch optimierte Katalysatoren übertragen werden, da deren Morphologie im Allgemeinen nur unzureichend charakterisiert ist. Bei diesen ist die Aktivkomponente oft auf ein Trägermaterial aufgebracht, um die innere Oberfläche zu vergrößern und/oder Aktivkomponente einzusparen. Industrierelevante Katalysatoren sind oft mit Promotoren versetzt, um Stabilität, Aktivität und Selektivität zu optimieren. Die Wechselwirkung der Aktivkomponente mit dem Trägermaterial und den Promotoren ist allgemein nur unzureichend verstanden.

Die Schwierigkeit, Modellexperimente auf technisch relevante Bedingungen zu übertragen, die aus den Randbedingungen der verwendeten Versuchsbedingungen resultieren (Methodiklücke [16]), wird in der Literatur mit den Schlagworten Drucklücke (engl. pressure gap) und Materiallücke (engl. materials gap) beschrieben.

Die Übertragung gelang in oben genannten Beispielen durch mathematische Extrapolation von Daten aus Einkristallexperimenten auf die verfahrensrelevanten Bedingungen makrokinetischer Studien. Eine experimentelle Rechtfertigung

tigung dieses Vorgehens ist mit Messungen in der Drucklücke zwischen den klassischen Arbeitsbereichen von physikochemischen Untersuchungen und der Verfahrenstechnik gegeben. Hierfür gilt es, die Arbeitsdrücke der bisher weitgehend getrennt operierenden Disziplinen zu erweitern und so zu einer signifikanten Überlappung der bearbeiteten Druckbereiche zu kommen.

In dieser Arbeit wird eine neuartige Strömungsapparatur vorgestellt, mit der Messungen bei reduziertem Druck möglich sind und die sich somit apparativ von der klassischen Strömungsapparatur (Rohrreaktor) unterscheidet.

1.2 Mikrostrukturreaktoren

1991 wurde in Deutschland erstmals über die Verwendung eines Mikrostrukturapparates als Mikrostrukturreaktor berichtet [17]. Dieser Reaktor zur Oxidation von Propen basiert auf einem am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten Mikrowärmetauscher aus Kupfer (Abbildung 2) [18].



Abbildung 2: Mikrowärmetauscher aus Kupfer; entwickelt und gefertigt am Forschungszentrum Karlsruhe.

Mikrostrukturreaktoren zeichnen sich durch reduzierte Dimensionen aus. Die Breite von Strömungskanäle liegt per Definitionem zwischen einem Mikrometer und einem Millimeter [19]. Durch die kleinen charakteristischen Dimensionen ergeben sich gegenüber klassischen Reaktoren verschiedene Vorteile: Kürzerer Diffusionswege und guter Wärmeleitfähigkeit des oft metallischen Grund-

körpers führen zu verbessertem Stoff- und Wärmetransport im Mikrostrukturreaktor.

Aufgrund des größeren Oberflächen- zu Volumenverhältnisses finden bevorzugt heterogen katalysierte Reaktionen im Vergleich zu Reaktionen in homogener Phase statt. Zusammen mit der verbesserten Wärmeleitfähigkeit lassen sich in Mikrostrukturreaktoren Reaktionsmischungen im explosiven Regime gefahrlos umsetzen [20,21].

Ist ein Mikromischer dem Reaktor vorgeschaltet oder im Reaktor integriert, können höhere Ausbeuten und Selektivitäten erreicht werden, da sich Nebenreaktionen aufgrund lokaler Verarmung einer Eduktkomponente vermeiden lassen [17].

Reaktionen, wie die direkte Aromatenfluorierung [22], die bisher in klassischen Reaktoren nicht möglich waren, können durch den Einsatz von Mikrostrukturreaktoren realisiert werden.

Ein weiterer, häufig genannter Vorteil bei der Verwendung von mikrostrukturierten Reaktoren ist die Sicherheit beim Umsetzen explosionsfähiger Gemische. Neben der oben vermerkten Bevorzugung heterogen katalysierter Reaktionen über der homogenen Explosionsreaktion, sowie der Möglichkeit Wärme effizient abzutransportieren, trägt die stabile Bauweise und die Reduktion des explosionsfähigen Volumens des Gasgemisches zur Sicherheit bei [23].

Ausserdem konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Mikroreaktoren die Zeit zur Entwicklung neuer Verfahren erheblich verkürzt werden kann [24]. So können Informationen erhalten werden können, die mit konventioneller Labortechnik nicht direkt zugänglich sind.

1.2.1 Mikrostrukturreaktoren als Werkzeuge der Kinetikaufklärung

Aufgrund des verbesserten Stoff- und Wärmetransports in Mikrostrukturreaktoren sind diese auch als Werkzeuge der Kinetikaufklärung heterogen katalysierter Reaktionen von Bedeutung.

Voraussetzung zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik einer chemischen Reaktion sind definierte Temperaturen, die aus experimentellen Gründen meist nicht direkt am katalytisch aktiven Zentrum bestimmt werden können. Eine weitere Grundvoraussetzung zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik ist der

Ausschluss der Limitierung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch Transportprozesse. Sind Stofftransportprozesse geschwindigkeitsbestimmend, wird die bestimmte Makrokinetik des chemischen Reaktors von der Geschwindigkeit des Reaktandentransports zum katalytisch aktiven Zentrum dominiert. Werden Transportlimitierungen bei der kinetischen Untersuchungen nicht erkannt, führt dies zur Fehlinterpretation der Messergebnisse.

Aufgrund der herausragenden Eigenschaften von Mikrostrukturreaktoren können sogar die Kinetiken schneller und stark exothermer Reaktionen, wie die Oxidation von Wasserstoff [25] und Ammoniak [26,27] isotherm und frei von Transporteinflüssen untersucht werden. Diese Annahme muss jedoch in jedem Einzelfall überprüft werden. Am Beispiel der Ammoniakoxidation [27] konnte auf Basis von Experimenten und Simulationsrechnungen das Vorliegen von Stofftransportlimitierung bei bestimmten Betriebsparametern auch im Mikrostrukturreaktor gezeigt werden. In einer weiteren Arbeit zur Ammoniakoxidation [26] wurde der Einfluss der Filmdiffusion oberhalb einer Temperatur von 340 °C festgestellt.

1.2.2 Modellierung von Mikrostrukturreaktoren

Mikroreaktoren können bei gut definierten Bedingungen, wie festen Kanaldimensionen, isothermen Reaktionsbedingungen und kleinen Druckverlusten, betrieben werden. Daher liegen im Mikrokanalreaktor im Vergleich zur Pulverschüttung mathematisch einfachere zu beschreibende Verhältnisse als in der Pulverschüttung vor. Da der Einsatz von mikrostrukturierten Apparaten für Laboruntersuchungen noch ein junges Arbeitsgebiet ist, sind die Konzepte zur Modellierung noch in der Entwicklung, während für Pulverschüttungen bereits etablierte Konzepte existieren. Verschiedene Ansätze zur Modellierung von mikrostrukturierten Reaktoren werden von Walter [28] beschrieben.

1.3 Strömungsvorgänge im Vakuum

Nach DIN 28400 wird der gesamte Vakuumbereich von 10^3 - 10^{-12} mbar in folgende Teilbereiche unterteilt: Grobvakuum, Feinvakuum, Hochvakuum (HV) und Ultrahochvakuum (UHV) (Tabelle 1 [29]).

	Grobvakuum	Feinvakuum	Hochvakuum	Ultrahochvakuum
Druck [mbar]	1013-1	$1-10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-7}$	$< 10^{-7}$
Teilchenzahldichte [cm^{-3}]	$10^{19}-10^{16}$	$10^{16}-10^{13}$	$10^{13}-10^9$	$< 10^9$
Mittlere freie Weglänge [cm]	$10^{-5}-10^{-2}$	$10^{-2}-10$	$10-10^5$	$>10^5$
Viskosität	nicht druckabhängig	nicht druckabhängig	druckabhängig	druckabhängig

Tabelle 1: Vakuumbereiche nach DIN 28400.

Im Grobvakuum ist die mittlere freie Weglänge im Allgemeinen viel kleiner als die charakteristische Reaktordimension. Stöße der Fluidmoleküle untereinander sind viel häufiger als Stöße der Fluidmoleküle mit der Reaktorwand. Das Fluid kann dann als Kontinuum betrachtet werden. Im Grobvakuum ist die dynamische Viskosität η druckunabhängig. Die viskose Strömung kann in zwei Formen auftreten kann: Als laminare oder Schichtströmung sowie als turbulente Strömung. Viskose Strömung tritt auf, wenn der Wert der Knudsenzahl (Gleichung 1) kleiner 10^{-2} ist [29].

$Kn = \lambda/l$	Kn	Knudsenzahl [-]
	l	charakteristische Länge [m]
	λ	mittlere freie Weglänge [m]

Gleichung 1: Definition der Knudsenzahl.

Der Übergang zwischen beiden Strömungsarten wird durch den kritischen Wert Re_{krit} der Reynoldszahl Re (Gleichung 2) beschrieben.

$Re = \rho u l / \eta$	Re	Reynoldszahl [-]
	ρ	Dichte des Fluids [kg/m^3]
	u	mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Fluids [m/s]
	l	charakteristische Länge [m]
	η	dynamische Viskosität des Fluids [kg/ms]

Gleichung 2: Definition der Reynoldszahl.

Für Strömung in kreisrunden Rohren gilt:

$Re < 2300$ laminare Strömung
 $Re > 4000$ turbulente Strömung

Im Hoch- und Ultrahochvakuum ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle viel größer als eine charakteristische Dimension des Reaktors. Die Strömung wird durch Stöße der Fluidteilchen mit der Wand bestimmt. Molekularströmung liegt vor, wenn der Wert der Knudsenzahl (Gleichung 1) kleiner als 0,5 ist.

Das Übergangsgebiet von viskoser Strömung zu Molekularströmung wird nach DIN 28400 Knudsenströmung genannt („Die Knudsenströmung ist eine Gasströmung im Gebiet zwischen viskoser Strömung und Molekularströmung.“) Abbildung 3 gibt eine Übersicht der drei verschiedenen Strömungsbereiche.

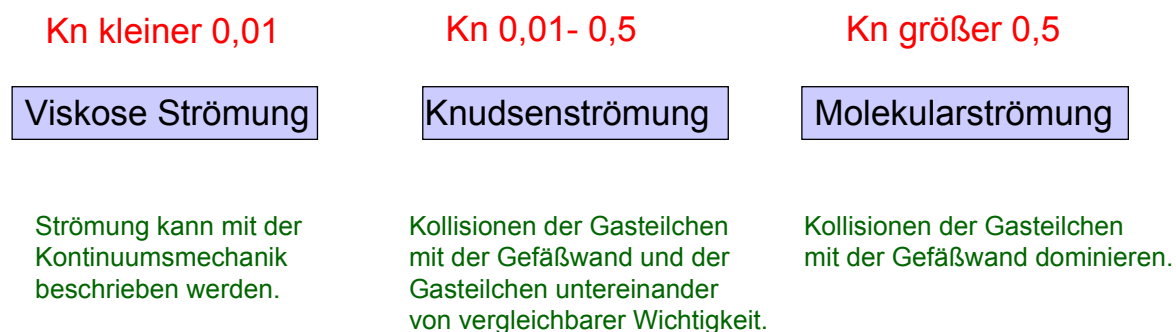


Abbildung 3: Knudsenzahl und Strömungsregime.

1.4 Transportphänomene

Die Geschwindigkeit heterogen katalysierter Reaktionen unter verfahrenstechnischen Bedingungen setzt sich aus der Geschwindigkeit von Transportvorgängen und chemischer Reaktion zusammen. Soll in einer klassischen Strömungsapparatur die Kinetik einer chemischen Oberflächenreaktion untersucht

werden, ist durch Wahl der Betriebsparameter zu gewährleisten, dass die Transportgeschwindigkeit von Produkt- und Eduktmolekülen ausreichend groß ist. Während die Produktbildungsgeschwindigkeit in einer Vielzahl chemischer Prozesse zumindest teilweise von Stoff- und Wärmetransportprozessen limitiert wird, werden Laborreaktoren meist unter kinetisch limitierten Bedingungen betrieben. Im Fall mikrokinetischer Untersuchungen ist dies zwingend notwendig. Daher müssen die Reaktionsbedingungen in einem chemischen Reaktor auf eventuelle Limitierung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransportprozesse untersucht werden.

1.4.1 Experimentelle Untersuchung auf Stofftransportlimitierung

Untersuchung auf Filmdiffusionslimitierung

In einer Strömungsapparatur mit Festbettreaktor werden die Reaktionsbedingungen üblicherweise durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit auf Filmdiffusionslimitierung untersucht. Dabei wird das Volumen des durchströmten Festbettes um den selben Faktor verändert, um eine konstante hydrodynamische Verweilzeit und Katalysatorbelastung zu gewährleisten. Alternativ hierzu kann der Durchmesser der Katalysatorpellets variiert werden; eine Vorgehensweise, die üblicherweise bei der Überprüfung auf interne Stofftransportlimitierung (Porendiffusion) angewandt wird. Da Korngrößenverteilungen meist nur unzureichend bestimmt werden können und Volumenströme und Katalysatoreinwaagen sehr präzise eingestellt werden können, ist im Allgemeinen die erste Vorgehensweise zu bevorzugen. Beide Vorgehensweisen basieren auf der Filmtheorie [30] und werden beispielsweise in [31] beschrieben.

Ein Fluid, das über die Oberfläche eines Katalysatorpellets strömt, bildet eine Grenzschicht, in der sich die Strömungsgeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche schnell ändert. Während in der Kernphase der Strömung der Massentransport durch Konvektion erreicht wird, ist in der Grenzschicht die Diffusion der vorherrschende Transportmechanismus. Der diffusive Massentransport senkrecht zur Grenzschicht wird durch Gleichung 3 beschrieben.

$J_i = \beta_i(c_{i,b} - c_{i,s})$	J	Stoffmengenstrom [$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$]
	c	Konzentration [mol/m^3]
	β	Stofftransportkoeffizient [m/s]
	i	bezüglich der Komponente i
	b	bezüglich der Kernströmung
	s	bezüglich der Katalysatoroberfläche

Gleichung 3: Berechnung des diffusiven Massentransports.

Der Stofftransportkoeffizient β_i ist eine Funktion des Diffusionskoeffizienten D_i und eines geometrischen Parameters δ (Gleichung 4).

$\beta_i = D/\delta$	D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
	β	Stofftransportkoeffizient [m/s]
	δ	geometrischer Parameter [m]
	i	bezüglich der Komponente i

Gleichung 4: Berechnung des Stofftransportkoeffizienten.

In der Filmtheorie wird δ als die Dicke einer Grenzschicht definiert, in welcher die Konzentration einer Spezies i linear vom Abstand l von der Katalysatoroberfläche abhängt, bis bei $l = \delta$ die Konzentration von i die Konzentration in der turbulenten Kernströmung erreicht (Abbildung 4).

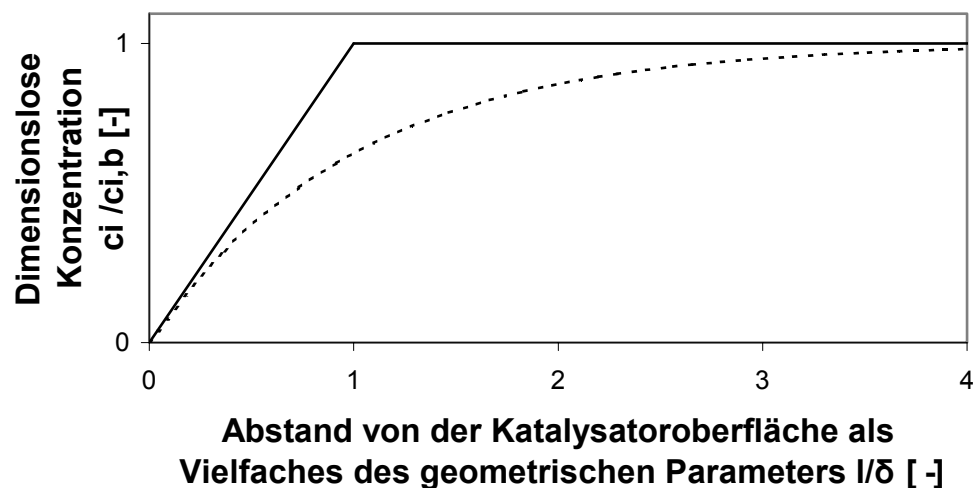


Abbildung 4: Realer Konzentrationsverlauf (gestrichelte Linie) als Funktion des Abstands zur Katalysatoroberfläche im Vergleich zum Filmmodell (durchgezogene Linie) für den Fall einer starken Filmdiffusionslimitierung.

In konventionellen Festbettreaktoren wird nun die hydrodynamische Strömungsgeschwindigkeit oder der Partikeldurchmesser der Katalysatorpellets variiert, um die Dicke der Grenzschicht zu beeinflussen; im Falle von Filmdiffusionslimitierung ändert sich dann die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit. Der Stofftransportkoeffizient β ist proportional zu $1/\delta$ (Gleichung 4) und proportional zu $(u/d_p)^{0,5}$ (Gleichung 5).

$\beta_i \sim (u/d_p)^{0,5}$	u	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
	d	Durchmesser [m]
	β	geometrischer Parameter [m]
	i	bezüglich der Komponente i
	p	bezüglich des Katalysatorpellets

Gleichung 5: Abhängigkeit des Stofftransportkoeffizienten von Strömungsgeschwindigkeit und Durchmesser des Katalysatorpellets.

Das Vorliegen von Filmdiffusionslimitierung wird durch Änderung der Produktbildungsrate bei Änderung der Parameter Partikeldurchmesser oder Fluidströmungsgeschwindigkeit erkannt. Bei Verwendung von porösen Kontakten kann im Fall der Variation der Partikelgrößen interne Stofftransportlimitierung ebenfalls erkannt werden.

Bei der Verwendung von Mikrostrukturapparaten erhält man aufgrund kleiner Kanalquerschnitte kleine Reynoldszahlen ($Re < 100$), mit einem typischen Wert von $Re = 1$ für Reaktionsbedingungen, wie sie bei den Experimenten zu vorliegender Arbeit geherrscht haben ($u_m \approx 0,3$ m/s; $l = 0,0001$ m; $\eta/\rho \approx 3,5 \cdot 10^{-5}$ m²/s). Die Bildung einer turbulenten Kernströmung ist Voraussetzung zur Anwendung der Filmtheorie bei der Überprüfung der Reaktion auf Limitierung durch äußeren Stofftransport. Das Vorliegen von turbulenter Strömung wird üblicherweise oberhalb einer kritischen Reynoldszahl von 2.300 angenommen [32]. Für Strömung in Mikrokanälen wird auch ein Übergang in der Strömungsart bei kleineren kritischen Reynoldszahlen diskutiert [33]. Überschlagsrechnungen zeigen, dass auch durch Änderung der Reaktionsbedingungen heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen, wie Änderung der Dichte (das heisst Änderung des Gesamtdrucks im Reaktor), Änderung der Strömungsgeschwindigkeit (limitiert durch vernünftige Verweilzeiten) sowie ein Wechsel des Trägergases im Mikrostrukturreaktor keine Reynoldszahlen denkbar sind, die sich der kritischen Reynoldszahl nähern. Das heisst, im Allgemeinen ist für den Fall heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen in Mikrokanalreaktoren mit dem Vorliegen eines laminaren Strömungsprofils zu rechnen. Der gesamte Mikrokanal kann daher als eine Art „Grenzschicht“ mit fixierten Dimensionen betrachtet werden, bei der der halbe Kanaldurchmesser als Diffusionsquerschnitt in Betracht zu ziehen ist. Um die Reaktionsbedingungen im Mikrokanalreaktor auf das Vorliegen von Transportlimitierung zu untersuchen, müssen entweder die Diffusionswege oder die Diffusivität der Reaktandenmoleküle variiert werden. In erstem Fall wird die Kanalbreite variiert. Zur Gewährleistung konstanter Katalysatorbelastung und hydrodynamischer Verweilzeit sind dazu gleichzeitig die Kanallänge und die Dicke der katalytischen Schicht zu variieren. Dies ist experimentell nur schwer zu bewerkstelligen [28]. Bei Ausschluss von Transportlimitierung werden konstante

Produktbildungsraten und Selektivitäten beobachtet. Eine Änderung der Diffusivität lässt sich durch Variation von Temperatur, Gesamtdrucks und Art des verwendeten Trägergases erreichen. Eine Temperaturvariation scheidet aus, da die beobachtete Größe Reaktionsgeschwindigkeit stark temperaturabhängig ist. Die Diffusivität kann also durch Variation des Gesamtdrucks und Wechsel des Trägergases beeinflusst werden. Beide Wege wurden zur Untersuchung der Methanol-Dampfreformierung auf das Vorliegen von Transportlimitierung besprochen und einander gegenübergestellt (Kap 4.2).

Untersuchung auf Porendiffusionslimitierung

Der untersuchte PdZn/ZnO-Katalysator basiert auf Zinkoxid-Nanopartikeln, die den Träger für die Aktivkomponente bilden. Daher handelt es sich bei diesem Katalysatorsystem nicht um einen porösen Kontakt. Bei der Herstellung einer fest haftenden Schicht auf der mikrostrukturierten Folie muss eine Sinterung der ZnO-Nanopartikel erreicht werden (Kap. 3). Die dabei entstehenden Makroporen besitzen etwa die selbe Größe wie der Durchmesser der verwendeten ZnO-Nanopartikel. Dies lässt sich mit Stickstoff-Adsorptionsmessungen und Quecksilber-Porosimetriemessungen zeigen [34]. Durch die oben zur Untersuchung auf Filmtransportlimitierung beschriebenen Methoden zur Variation der Diffusivität der Reaktanden kann aber auch eine mögliche Porendiffusionslimitierung erfasst werden. Eine alternative Untersuchungsmethode auf das mögliche Vorliegen von Porendiffusionslimitierung ist das Messen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Dicken der aufgetragenen katalytischen Schicht [34].

1.4.2 Transportphänomene und Mikrostruktur

Gleichung 6 zeigt eine Formel aus der kinetischen Gastheorie, die die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle als starre Kugeln in Abhängigkeit von Stoßquerschnitt, Temperatur und Gasdruck angibt. Den Zusammenhang zwischen Stoßquerschnitt und dem Kugeldurchmesser zeigt Gleichung 7.

$\lambda = \frac{kT}{p\sigma\sqrt{2}}$	λ	mittlere freie Weglänge [m]
	k	Boltzmannkonstante [J/K]
	T	absolute Temperatur [K]
	p	Druck [Pa]
	σ	Stoßquerschnitt [m ²]

Gleichung 6: Mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen nach der kinetischen Gastheorie.

$\sigma = d^2\pi$	σ	Stoßquerschnitt [m ²]
	d	Kugeldurchmesser [m]

Gleichung 7: Zusammenhang zwischen Stoßquerschnitt und Kugeldurchmesser.

Setzt man in Gleichung 6 und 7 523 K als typische Temperatur der Methanol-Dampfreformierung und 0,36 nm² als Stoßquerschnitt des verwendeten Argon-Trägergases [35] ein, so lässt sich bei einer Gleichsetzung der typischen Reaktordimensionierung und der mittleren freien Weglänge ($Kn = 1$) der Druck abschätzen, bei dem man limitierende Einflüsse von Transportphänomenen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließen kann. Durch die Verwendung von Mikrostrukturreaktoren mit kleinen Kanalquerschnitten (100 μm) erfolgt der Übergang zur Molekularströmung und damit gradientenfreies Messen im Vergleich mit konventionellen Laborreaktoren schon bei höheren Drücken. Werden die für die Methanol-Dampfreformierung typischen Daten in Gleichung 6 eingesetzt wird der Wert der Knudsenzahl $Kn = 1$ bereits bei einem Druck oberhalb von 1 mbar erreicht. Den funktionellen Zusammenhang zeigt Abbildung 5.

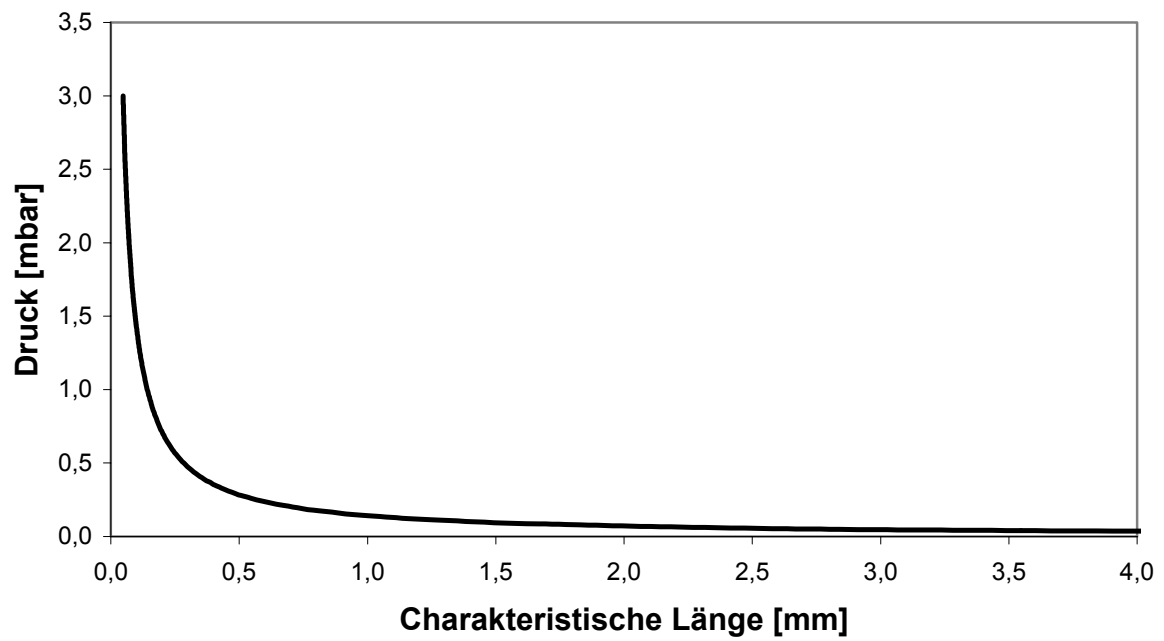


Abbildung 5: Funktioneller Zusammenhang zwischen der charakteristischen Länge des Laborreaktors und dem Gesamtdruck im Reaktor beim Übergang von viskoser Strömung zu Molekularströmung ($Kn = 1$).

1.5 Die Methanol-Dampfreformierung

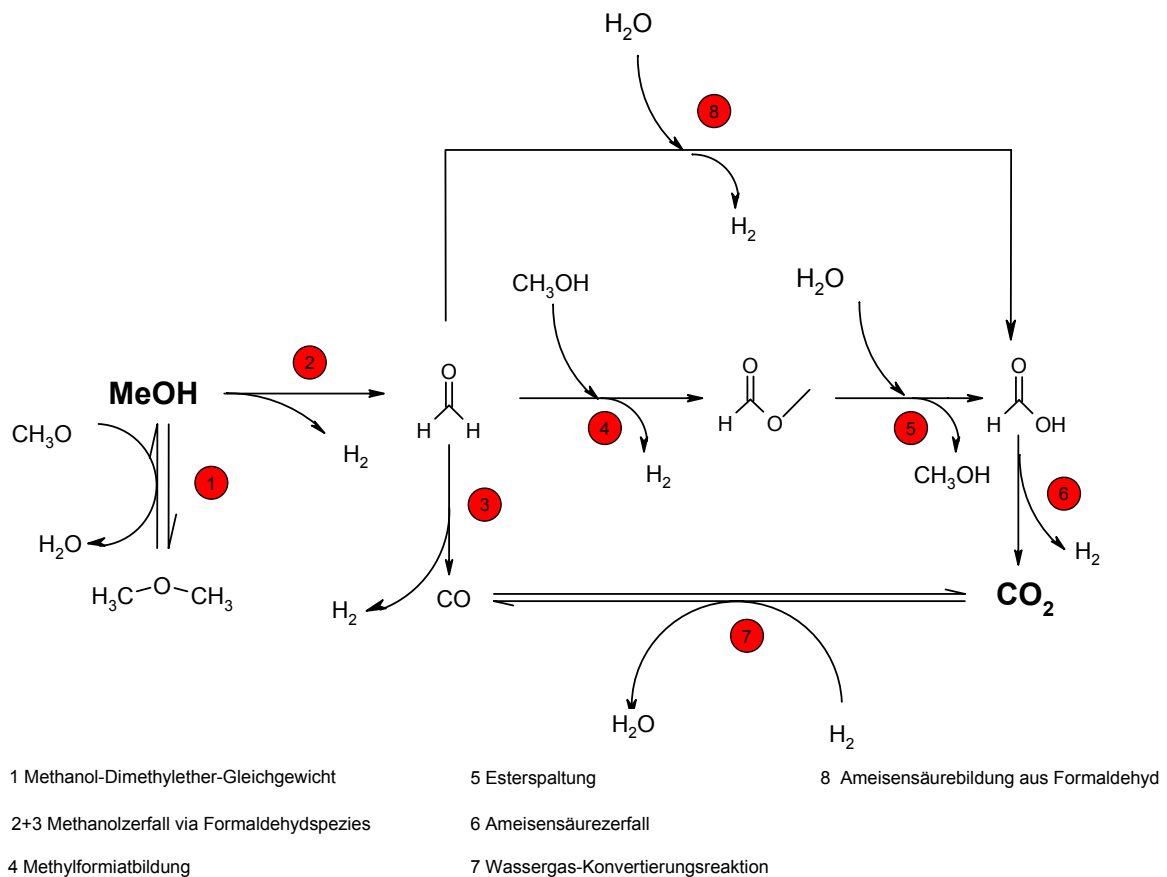


Abbildung 6: Mögliche Reaktionsschritte der Methanol-Dampfreformierung.

Abbildung 6 zeigt mechanistisch relevante Teilschritte der Methanol-Dampfreformierung, wie sie in der Literatur sowohl für das Kupfer-Katalysatorsystem als auch für den PdZn-Legierungskatalysator diskutiert werden. Für beide Katalysatorsysteme werden ähnliche Reaktionsmechanismen angenommen [36,37].

Die Reaktion von Wasser und Methanol über einem Kupferkatalysator wurde erstmals 1921 publiziert [38]. Christiansen fand als Reaktionsprodukte Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid im Verhältnis 3/1 sowie geringe Spuren von Kohlenstoffmonoxid. Kupferbasierte Katalysatoren sind die am häufigsten für die Methanol-Dampfreformierung verwendeten Katalysatoren. Ausserdem sind

sie die ausschließlich zur industriellen Produktion von Methanol verwendeten Katalysatoren (Stand 2001) [39].

Takezawa et al. fanden für Pd-Katalysatoren eine erhöhte Aktivität und Selektivität bezüglich der Methanol-Dampfreformierung, wenn Pd auf ZnO geträgert war (im Vergleich zu SiO_2 , MnO_2 , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3). Als Grund hierfür wird die Wechselwirkung von Palladium und Zink angenommen [40].

Die Aktivität und Selektivität des PdZn-Katalysators kann durch Reduktion im Wasserstoffstrom [41] erheblich geändert werden. Diese Verbesserung wird der Legierungsbildung von Palladium und Zink zugeschrieben, die mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD), der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) sowie der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) nachgewiesen werden [42-44]. Durch Legierungsbildung erhält man zum Cu-System vergleichbare Aktivitäten und Selektivitäten [34]. Aktuelle Untersuchungen (2003) [45] zeigen, dass auch mit In_2O_3 und Ga_2O_3 -Trägern und einem anschließenden Reduktionsschritt Legierungen mit Palladium und Platin erhalten werden können, die ein ähnliches katalytisches Verhalten zeigen wie die PdZn-Legierung.

Der Reaktionsweg über einen Methanolzerfall zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid und anschließender Wassergas-Konvertierungsreaktion (Abbildung 6, Schritt 2+3+7) wurde in frühen Arbeiten [46-49] als Mechanismus der Methanol-Dampfreformierung vorgeschlagen. Es wurde von Bartoň et al. ein erster Potenzansatz zur Berechnung des Produktspektrums erstellt [46].

Takahashi et al. [50] haben 1981 erstmals einen alternativen Mechanismus mit Methylformiat als Intermediat vorgeschlagen (Abbildung 6, Schritt 2+4+5+6). Ein Argument zur Stützung dieses Mechanismus war die Dosierung von Ethanol zur Reaktionsmischung, die zur sofortigen Bildung von Essigsäure und Ethylacetat führte. Analog wurde bei der Dosierung von Ethylacetat Essigsäure und Ethanol gefunden. Der Reaktionsmechanismus via Wassergas-Konvertierungsreaktion wird von Takezawa et al. [36,50] sowohl für den Kupferkatalysator als auch den PdZn-Katalysator ausgeschlossen. Es wird angeführt, dass die Wassergas-Konvertierungsreaktion in Anwesenheit von Methanol unterdrückt wird [50]. Ausserdem wurde durch Zudosieren von Kohlenstoffmonoxid keine signifikante Veränderung des Produktspektrums beobachtet [36,50]. Im Gegensatz dazu wurde für metallisches Palladium eine höhere Ausbeute an Kohlenstoffdioxid beobachtet [51]. Dies ist ein Hinweis, dass der Mechanismus der Methanol-Dampfreformierung über Palladium die Wassergas-Konvertierungsreaktion involviert. Ausserdem waren die erhaltenen Kon-

zentrationen an Kohlenstoffmonoxid um so höher, je kürzer die hydrodynamischen Verweilzeiten waren - ein Hinweis auf CO als Zwischenprodukt. Ein weiterer Hinweis zum Ausschluss des Reaktionsweges Methanolzerfall/Wassergas-Konvertierungsreaktion an Kupfer und PdZn ist die Tatsache, dass im Produktspektrum von Takezawa et al. [36,40] geringere Konzentrationen an Kohlenstoffmonoxid beobachtet worden sind, als thermodynamisch für das Wassergasgleichgewicht zulässig sind.

In Arbeiten von Trimm et al. [52-54] wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Methanol-Dampfreformierung über Cu-Katalysatoren der Geschwindigkeit der Methanoldehydrierung zu Methylformiat in Abwesenheit von Wasser entspricht. Daraus wurde geschlossen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanol-Dampfreformierung Teil der Bildung von Methylformiat aus Methanol und nicht Teil der Weiterreaktion von Methylformiat zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff ist. Die für die Methanoldehydrierung bestimmte Aktivierungsenergie von 103 kJ/mol entspricht in etwa der Aktivierungsenergie, die für den Gesamtprozess bestimmt wurde (105 kJ/mol). Die Modellierung der experimentellen Ergebnisse gelang nicht mit der Annahme anderer geschwindigkeitsbestimmender Schritte. Es wurde kein Kohlenstoffmonoxid im Produktspektrum unterhalb einer Temperatur von 300 °C gefunden. Es wurde ein kinetisches Modell erstellt, das auf einem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus basiert und kein CO berücksichtigt.

Der Kupfer- und der PdZn-Katalysator unterscheiden sich im weiteren Verlauf der Reaktion von Metallen der 8.-10. Gruppe des Periodensystems der Elemente. Während bei Metallen der 8.-10. Gruppe die adsorbierte Formaldehydspezies weiter zu CO und H₂ zerfällt (Abbildung 6: Schritt 3), wird vom Cu- und PdZn-System angenommen, dass die adsorbierte Spezies mit einem Nucleophil (Methoxy- bzw. Hydroxyspezies) weiter reagiert [36,55] und zur entsprechenden Carbonsäure bzw. zum Carbonsäureester umgesetzt wird (Abbildung 6, Schritt 4+5 bzw. 8). Die unterschiedliche Reaktivität von adsorbiertem Formaldehyd wird den unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien zugeschrieben [36,51] (Abbildung 7).

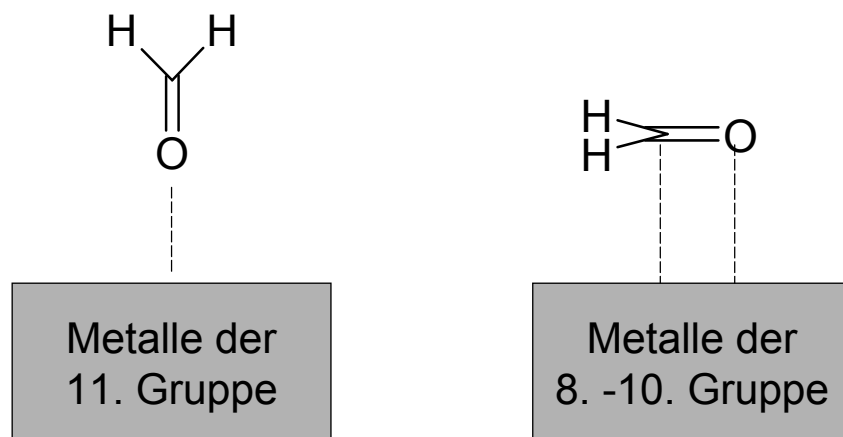


Abbildung 7: Adsorption von Formaldehyd auf Metallen der 11. Gruppe (Bsp. Kupfer) und Metallen der 8.-10. Gruppe des Periodensystems der Elemente (Bsp. Palladium).

Oberflächenuntersuchungen zeigen, dass Aldehyde auf Metallen der 11. Gruppe (Cu und Ag) bevorzugt in $\eta^1(O)$ -Geometrie adsorbiert werden, während Aldehyde auf Metallen der 8.-10. Gruppe des Periodensystems der Elemente in $\eta^2(CO)$ -Geometrie adsorbiert werden [56-64]. In Experimenten zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD) können Aldehyde von Kupfer und Silber ohne Zersetzung desorbiert werden, während für $\eta^2(CO)$ -adsorbierte Spezies rascher C-C- und C-H-Bindungsbruch nachgewiesen werden kann [57,65-68]. Während die $\eta^1(O)$ -adsorbierten Spezies im weiteren Verlauf der Reaktion wie oben beschrieben mit einem Nucleophil weiter reagieren, wird angenommen, dass die auf Metallen der 8.-10. Gruppe adsorbierten Spezies rasch zerfallen. Grund ist die starke, zwischen Metall und der CO-Gruppe gebildete Rückbindung und der damit verbundene Ladungstransfer in die antibindenden π^*_{CO} -Orbitale [57,61,69-74].

Ein weiterer Hinweis auf den unterschiedlichen Reaktionsmechanismus über metallischem Palladium und dem PdZn-Katalysator ist die durch die Legierungsbildung geschwächte Metall-CO-Bindung, die von Rodriguez [75] sowohl experimentell durch thermische CO-Desorption von PdZn-Filmen auf Ru(001)-Kristallen, als auch theoretisch durch ab initio SCF-Rechnungen (Self Consistent Field) belegt wird. Diese Rechnungen wurden sowohl für das PdZn-Molekül, wie auch für die Cluster Pd_nZn_n ($n = 2-4$) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass es zu einer Entleerung des Pd(4d)-Zustands gemäß $Pd(4d) \rightarrow Zn(4p)$ und $Pd(4d) \rightarrow Pd(5s,5p)$ kommt. Diese durch das Zink induzierte Störung führt zu einer verringerten CO-Adsorptionsfähigkeit durch Schwächung der Pd(4d)-CO(2π)-Wechselwirkung. Durch den Ladungstransfer erhöht sich die Bindungsenergie der inneren Orbitale und der Valenzorbitale des Palladiums und es senkt sich die Bindungsenergie der inneren Orbitale und Valenzorbitale des Zinks. Dies lässt sich durch XPS-Messungen zeigen. Als

Konsequenz der beschriebenen Effekte ist die Adsorptionsenthalpie von CO auf PdZn im Vergleich zu reinen Pd-Oberflächen um 12-16 kcal/mol schwächer [75].

Als Indiz für die Rolle von Formaldehyd im Reaktionsmechanismus wird dessen komplette Umsetzung mit Wasser gewertet, wenn dieses zum Produktstrom zusätzlich dosiert wird. Im Produktspektrum der Umsetzung von Formaldehyd mit Wasser finden sich Methanol, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff [51].

In DRIFTS-Untersuchungen von Peppley et al. [76] an Cu-Katalysatoren konnten Methoxy- und Formiat-Spezies identifiziert werden. Es wurde allerdings kein Hinweis auf Methylformiat gefunden. In Anwesenheit von Methanol wird über kupferbasierte Katalysatoren Methylformiat aus Formaldehyd gebildet. Dies bildet sich zwar auch aus Formaldehyd allein, aber die Bildungsgeschwindigkeit ist in Anwesenheit von Methanol wesentlich schneller. Die Bildung von Methylformiat aus Methanol lässt sich auch durch Verwendung isotopenmarkierter Chemikalien belegen [77]. Es konnte von Takahashi et al. [51] an Kupferkatalysatoren gezeigt werden, dass bei gleichen Reaktionsbedingungen die Umsatzzahl pro katalytisch aktivem Zentrum (TOF) bei der Dosierung von Methylformiat um den Faktor 30 größer ist als bei der Methanol-Dampfreformierung. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass bei Involvierung von Methylformiat in den Reaktionsmechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion Teil der Bildung von Methylformiat ist und nicht Teil des Zerfalls von Methylformiat. Takahashi et al. [51] schlagen für Kupferkatalysatoren vor, dass die Reaktion bei hohen Temperaturen bevorzugt über Methylformiat als Zwischenstufe abläuft (Abbildung 6, Schritt 4+5), während bei niedrigen Temperaturen direkt Ameisensäure (Abbildung 6, Schritt 8) gebildet wird. Als Indiz wird angeführt, dass Methylformiat bei niedrigen Temperaturen nur träge (engl. sluggishly) mit Wasser reagiert. Nähere Angaben werden nicht gemacht [51].

In den Arbeiten von Jiang et al. [52,53] wurde kein Kohlenstoffmonoxid im Produktspektrum gefunden. Die Entstehung von Kohlenstoffdioxid über den direkten Methanolzerfall und die anschließende Wassergas-Konvertierungsreaktion (Abbildung 6, Schritt 3+7) wurde nicht berücksichtigt, da die Zudosierung von Kohlenstoffmonoxid zum Eduktgas keine sichtbare Veränderung des Produktgasspektrums erbrachte. Die Bedeutung der Wassergas-Konvertierungsreaktion wurde negiert. Dies wurde zusätzlich mit dem Argument belegt, dass bei der konkurrierenden Adsorption von CO und Methanol über kupferbasierte Katalysatoren Methanol bevorzugt adsorbiert wird. Diese Argumentation berücksichtigt nicht, dass bei Vollumsatz, wenn im Strömungsröhre noch Katalysator zur Verfügung steht, die Wassergas-

Konvertierungsreaktion trotzdem auftritt und diese dann auch in der Modellierung des entsprechenden Reaktors berücksichtigt werden muss. Zu ähnlichen Ergebnissen kam Dümpelmann [78].

Peppley et al. [76,77] fanden dagegen nicht zu vernachlässigende Mengen an CO im Produktgemisch; auch bei nicht vollständigem Methanolumsatz. Sie schlossen, dass ein beträchtlicher Teil des Kohlenstoffmonoxids aus dem direkten Methanolzerfall (Abbildung 6, Schritt 3) und ein geringerer Teil aus dem Wassergas-Konvertierungsgleichgewicht (Abbildung 6, Schritt 7) stammt. Von Peppley et al. [76,77] wurde im Gegensatz zu Jiang et al. ein kinetisches Modell erstellt, dass alle Teilreaktionen (Methanol-Dampfreformierung, Methanolzerfall und Wassergas-Konvertierungsreaktion) einschließt. Bei der Analyse der kinetischen Daten wurde geschlossen, dass der Methanolzerfall im Vergleich zur Methanol-Dampfreformierung und der Wassergas-Konvertierungsreaktion an verschiedenen aktiven Zentren des Katalysators stattfindet. Zu analogen Ergebnissen kam Dümpelmann [78].

Von Amphlett et al. [79] wurde 1981 erstmals über ausführliche thermodynamische Studien zur Methanol-Dampfreformierung berichtet. Die Bildung von Methan ist über einen weiten Bereich von Reaktionsbedingungen thermodynamisch begünstigt. Diese Reaktion wird allerdings weder vom Kupferkatalysator noch vom PdZn-System katalysiert. Eine maximale Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Produkte der Methanol-Dampfreformierung (CO₂ und H₂) erhält man bei einer Temperatur von 500 K, kleinen Drücken und Wasser im Überschuss.

Viele Arbeitsgruppen [80] berichten über einen steigenden CO-Gehalt im Produktgas mit steigender Temperatur und steigender Verweilzeit im Reaktor. Letzteres wird mit der Bildung von Kohlenstoffmonoxid aus CO₂ durch das Wassergasgleichgewicht begründet. Pfeifer [34] konnte für den PdZn-Katalysator bei Verweilzeitvariation, durch Variation der Kanallängen im Mikrostrukturreaktor annähernd konstante CO-Konzentrationen finden und schloss, dass Kohlenstoffmonoxid bevorzugt im Reaktoreingang entsteht.

Arbeiten von Vanderborgh et al. [81] mit einem Cu/Zn/Al₂O₃-Katalysator geben Hinweise auf die Rolle des Trägers, die eventuell auch für den PdZn/ZnO-Katalysator gelten. Es wurden Katalysatorproben präpariert, die nur isotopenmarkierten Sauerstoff (¹⁸O) enthielten. Bei Beaufschlagung des Katalysators mit nichtmarkiertem Wasserdampf und Methanol wurde sofort doppelt markiertes Kohlenstoffdioxid (C¹⁸O₂) detektiert (Maximale Menge: 90 % des detektierten Kohlenstoffdioxids). Es wurde allerdings kein isotopenmarkiertes Kohlenstoffmonoxid (C¹⁸O) gefunden. Dies zeigt, dass CO bei diesen Reakti-

onsbedingungen über eine separate Syntheseroute erhalten wird. Untersuchungen zur Methanolsynthese können weiteren Aufschluss über die Rolle des ZnO-Trägers bei der Methanol-Dampfreformierung geben. Die temperaturprogrammierte Desorption von Methanol auf teilweise oxidiertem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator führt zu einem Desorptionspeak von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid im Massenspektrum bei 440 K. Dieser Peak konnte der Zersetzung einer adsorbierten Formaldehydspezies auf Kupfer zugeordnet werden. Ein weiterer Peak bei 580 K wurde der Zersetzung adsorbierter Formaldehydspezies auf ZnO zugeordnet [82].

1.6 Wasserstoff aus Methanol für Brennstoffzellen

Die Gewinnung und Bereitstellung von Wasserstoff als Energieträger für stationäre und mobile Anwendungen steht nachhaltig im Vordergrund wissenschaftlichen Interesses [83].

Wirtschaftlicher Hintergrund zur Untersuchung der Methanol-Dampfreformierung ist die mögliche Rolle von Methanol als Energieträger beim Einsatz von Brennstoffzellen bei mobilen Anwendungen. Die Wasserstoffherzeugung findet dann z.B. im Fahrzeug selbst durch Reformierung von Methanol statt. Der Gesamtwirkungsgrad von Brennstoffzellen übersteigt mit 35-40 % den Wirkungsgrad von Verbrennungsmaschinen (25-30%), sodass auch bei der Umsetzung von Methanol aus fossilen Rohstoffen eine Einsparung an Kohlenstoffdioxidemissionen erreicht werden kann.

Die katalytische Umsetzung von Flüssigkeiten mit einem hohen Wasserstoff-/Kohlenstoffverhältnis, wie primären Alkoholen, ist bei relativ niedrigen Temperaturen (200-300 °C) möglich und wird von der Automobilindustrie als Möglichkeit zur Wasserstoffherzeugung im Fahrzeug überdacht [84]. Methanol ist wegen seines hohen Wasserstoff-/Kohlenstoffverhältnisses (4/1), niedriger Verdampfungsenthalpie und hoher Produktionskapazität ein attraktiver Energieträger. Methanol ist nach Ammoniak und Ethylen die am häufigsten produzierte Chemikalie. Die Produktionskapazität übersteigt mit 35 Millionen Jahrestonnen bei weitem den Bedarf von 28 Millionen Jahrestonnen (2001) [85].

Im Vergleich zu anderen primären Alkoholen besitzt Methanol wegen der Abwesenheit von Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen eine geringe Tendenz zur Verkockung des Reformierkatalysators.

Die größten Methanolmengen werden zur Zeit aus Erdgas erzeugt. Da Methanol aus alternativen Energiequellen produziert werden kann, ergibt sich die Perspektive, ein zero-emission vehicle gemäß CARB (California Air Resources Board) [86] zu produzieren.

Der Methanolzerfall, die Partialoxidation und die Dampfreformierung sind die wichtigsten Wege aus Methanol Wasserstoff zu erzeugen.

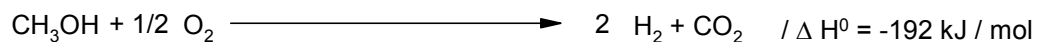
Der Methanolzerfall (Reaktionsgleichung 1) ist ein stark endothermer Prozess.



Reaktionsgleichung 1: Methanolzerfall.

Er führt im Idealfall zu einer Produktgaszusammensetzung mit einem Wasserstoffgehalt von 67 %. Aufgrund des hohen Anteils an Kohlenstoffmonoxid im Produktgas wäre dieser Prozess nur mit hohem Aufwand an Reinigungsschritten durchführbar, falls PEM-Brennstoffzellen für mobile Anwendungen zum Einsatz kommt [87].

Die Partialoxidation (Reaktionsgleichung 2) ist eine schnelle und exotherme Reaktion.

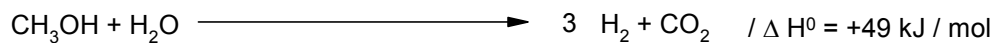


Reaktionsgleichung 2: Partialoxidation von Methanol.

Mit diesem Prozess lassen sich kompakte und dynamische Systeme für automobiler Anwendungen konstruieren [88-91]. Theoretisch lässt sich im Produktstrom ein Wasserstoffanteil von 67% erhalten, wenn die partielle Oxidation mit reinem Sauerstoff durchgeführt wird. In der Anwendung ist jedoch nur die Oxidation mit Luft vorstellbar. Der maximale Anteil Wasserstoff im Produktgas reduziert sich dadurch auf 44%. Bei niedrigem Wasserstoffanteil im Produktgas wird die Massentransfargeschwindigkeit und damit der Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems limitiert [92]. Wegen des stark exothermen Prozesses muss die Auslegung des Reaktors mit Vorsicht erfolgen. Durch Bildung von „hot spots“ kann es zur Katalysatordesaktivierung kommen. Das

führt zu einer schleichenden Leistungsminderung im Brennstoffzellenfahrzeug.

Mit der Methanol-Dampfreformierung (Reaktionsgleichung 3) lassen sich hohe Wasserstoffkonzentrationen (bis 75%) im Produktgas erreichen.



Reaktionsgleichung 3: Methanol-Dampfreformierung.

Die Methanol-Dampfreformierung wurde intensiv über verschiedenen Katalysatoren, wie Nickel [93], Cobalt [93] Kupfer [38,76-81,89,90,94-98], Palladium [36,40,93,99] und Platin [51,93] untersucht. Es lassen sich hohe Selektivitäten bezüglich Kohlenstoffdioxid erreichen. Hauptnebenprodukt ist Kohlenstoffmonoxid. Der Dampfreformierungsprozess wird üblicherweise mit einem Überschuss an Wasser betrieben, um die Konzentration an CO im Produktgas zu minimieren. Der CO-Reinigungsschritt bei der selektiven Oxidation in wasserstoffreichen Gasen wird dabei in einer Mehrbettanordnung mit Zwischenkühlung über geträgerten Platinkatalysatoren mit Luft als Oxidationsmittel durchgeführt [87]. Dadurch wird im Fahrzeug ein Zusatzvolumen benötigt. Der Wirkungsgrad der Fahrzeuge vermindert sich weiter, da bei der selektiven CO-Oxidation eine nicht unerhebliche Menge Wasserstoff verbraucht wird.

Ein detaillierteres Verständnis des Mechanismus der Methanol-Dampfreformierung ist wünschenswert, um über gezielte Prozessführung und Katalysatorpräparation den CO-Gehalt im Produktgas zu minimieren und damit den Wirkungsgrad eines Brennstoffzellenfahrzeugs mit Methanol weiter zu verbessern.

Die PdZn-Legierung zeigt gegenüber dem Kupfersystem eine höhere katalytische Aktivität und zeichnet sich durch eine höhere Stabilität gegenüber Luft bei höheren Temperaturen aus, speziell bei Lastenwechsel, wie sie für mobile Anwendungen typisch sind [34].

1.7 Aufgabenstellung

Die Methanol-Dampfreformierung wurde von Pfeifer [34] in einer klassischen Hochdruckströmungsapparatur bei einem Gesamtdruck von 3 bis 6 bar in einem

Mikrostrukturreaktor untersucht. Aus den experimentellen Ergebnissen und mechanistischen Teilschritten, die in der Literatur für den Kupfer- und den PdZn-Katalysator diskutiert werden, wurde ein kinetisches Modell, basierend auf einem mikrokinetischen Mechanismus erstellt, das die experimentellen Ergebnisse im von Pfeifer bearbeiteten Parameterraum ($\theta = 210\text{-}290\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{MeOH}} = 90\text{-}720\text{ mbar}$, Stoffmengenverhältnis Wasser/Methanol = 1,2-3) hervorragend wiedergibt. Auf Seiten der Oberflächenwissenschaften wird die Methanol-Dampfreformierung an der Universität Erlangen-Nürnberg in der Arbeitsgruppe Prof. Steinrück sowohl an Modellkatalysatoren wie Einkristalloberflächen als auch am von Pfeifer [34] verwendeten industrierelevanten Nanopartikelkatalysator [100] untersucht. Der Vergleich verschiedener Modellkatalysatoren mit dem Nanopartikelkatalysator („Realkatalysator“) soll zum besseren Verständnis und der Identifikation der aktiven Zentren des Nanopartikelkatalysators beitragen. Damit soll ein Beitrag zur Überwindung der Materiallücke in der heterogenen Katalyse gegeben werden. Die Kenntnis von Struktur-Wirkungsbeziehungen, die an Modellkatalysatoren gewonnen werden, kann für ein „rationales Katalysatordesign“ genutzt werden und damit zu einer Verbesserung der meist empirisch optimierten industrierelevanten Katalysatoren führen [101]. Am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Universität Erlangen-Nürnberg, AG Prof. Wasserscheid (ehem. Lehrstuhl für Technische Chemie I, AG Prof. Emig), wird die Methanol-Dampfreformierung mittels insitu-Infrarotspektroskopie untersucht. In einer vakuumtauglichen DRIFTS-Zelle [102,103] wird der PdZn-Katalysator im Druckbereich zwischen 10^{-2} und 1000 mbar mit Modellgasgemischen und relevanten Einzelspezies der Methanol-Dampfreformierung beaufschlagt. Über die Auswertung der Schwingungsspektren lassen sich Informationen über Adsorbate und Intermediate bei verschiedenen Reaktionsbedingungen erhalten. Im Vergleich mit den bei identischen Drücken bestimmten kinetischen Parametern soll eine detailliertere mechanistische Vorstellung der Methanol-Dampfreformierung an PdZn/ZnO-Katalysatoren erarbeitet werden und ein eventuell in der Drucklücke auftretender Mechanismenwechsel nachgewiesen werden.

Es soll versucht werden, die in den Oberflächenuntersuchungen zu gewinnenden Erkenntnisse auf das Modell von Pfeifer abzubilden und so die Drucklücke in der heterogenen Katalyse am Beispiel der Methanol-Dampfreformierung überwinden. Wenn die Übertragung nicht gelingt, ist ein Mechanismenwechsel der chemischen Reaktion in der Drucklücke wahrscheinlich.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Durchführung von katalytischen Experimenten in einer Strömungsapparatur. Dabei soll der Druck im Reaktor sukzessive abgesenkt werden, um sich den Drücken der Oberflächenwissenschaften zu nähern. Wenn die Übertragung von Daten der Oberflächenwissenschaften auf

das bei Hochdruckmessungen erstellte Modell nicht gelingt, sollen durch Messungen in der Drucklücke experimentelle Hinweise auf einen eventuellen Mechanismenwechsel gefunden werden. Wenn die Übertragung gelingt, geben katalytische Messungen in der Drucklücke die experimentelle Rechtfertigung, Messungen der Oberflächenwissenschaften bei tiefen Drücken und Temperaturen an Modellkatalysatoren auf industrierelevante Bedingungen zu übertragen. Diese Vorgehensweise wird als „surface science approach“ bezeichnet [2].

In Voruntersuchungen zu den katalytischen Messungen in der Drucklücke soll geklärt werden, ob die bestimmten kinetischen Parameter weitgehend von Stofftransportvorgängen determiniert werden oder die intrinsische chemische Kinetik reflektieren.

Die Hauptschwierigkeit bei der Überwindung der Drucklücke in der heterogenen Katalyse ist die sogenannten Methodiklücke [16]. Die in den klassisch getrennt voneinander operierenden Fachdisziplinen verwendeten Apparaturen sind für die jeweils herrschenden Arbeitsbedingungen optimiert und gestatten oft nur eine geringe Variation der Arbeitsbedingungen. Daher sollen verschiedene Möglichkeiten der Variation der Partialdrücke in einer Strömungsapparatur evaluiert werden.

Zur Durchführung der Experimente in der Drucklücke soll ein mikrostrukturierter Reaktor verwendet werden, der dieselbe Geometrie besitzt wie der von Pfeifer [34] für Hochdruckmessungen verwendete Reaktor. Damit sollen apparative Unterschiede im Vergleich zu den Hochdruckmessungen weitgehend ausgeschlossen werden.

Mit der Überwindung der Druck- und Materiallücke soll ein Betrag zum umfassenden Verständnis der Kinetik der Methanol-Dampfreformierung geliefert werden.

2 Konzeption der Versuchsanlage

In Kapitel 2 wird der Aufbau der Versuchsanlage beschrieben. Abweichungen gegenüber einer klassischen Strömungsapparatur in den Bereichen Dosierung, Reaktorkonzeption und Analytik, die bei Messungen im Vakuumbereich zu berücksichtigen sind, werden diskutiert.

2.1 Dosierkonzepte zur Variation der Eduktpartialdrücke

Zur Dosierung der Edukte Wasser und Methanol wurde ein Sättigersystem aus Glas verwendet. Dabei wurde ein Trägergasstrom, üblicherweise Argon, in einem Vorratsgefäß bei erhöhter Temperatur mit den entsprechenden Dämpfen gesättigt. Die präzise Einstellung der gewünschten Partialdrücke erfolgt anschließend in aufgesetzten Rückflusskühlern durch Kondensation bei den Temperaturen, die mit den gewünschten Partialdrücken korrespondieren [104,105] (Abbildung 8).

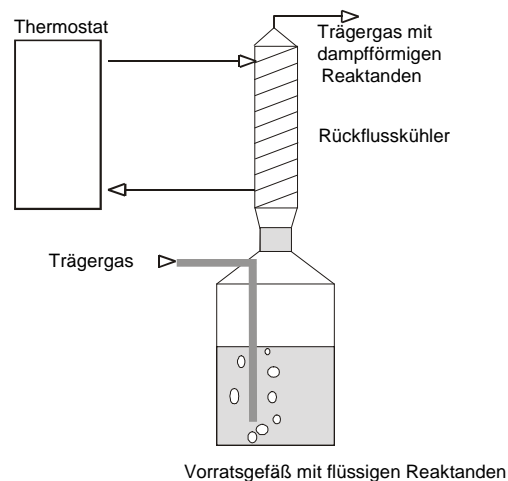


Abbildung 8: Sättigung eines Trägergasstroms mit Reaktandendampf (siehe auch [106]).

Der Fluss an dampfförmigem Edukt, eine nicht direkt zugängliche Größe, errechnet sich aus dem Trägergasfluss, (wird am Massendurchflussregler oder einem Nadelventil eingestellt und mit einem Seifenblasenströmungsmesser überprüft), sowie dem Verhältnis von Trägergas- und Eduktpartialdruck. Dieses Verhältnis wird durch die Einstellung des Gesamtdrucks und der Temperatur im Sättiger bestimmt (Gleichung 8).

$\dot{V}_{ed}/\dot{V}_{tr} = p_{ed}/p_{tr}$	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	p	Druck [Pa]
	ed	bezüglich der Edukte
	tr	bezüglich des Trägergases

Gleichung 8: Berechnung des Volumenstroms der dampfförmigen Edukte.

In Kapitel 2 verschiedene Methoden diskutiert, den Partialdruck von Methanol und Wasser zu erniedrigen. Durch zusätzliches Dosieren von Inertgas sowie eine Absenkung des Gesamtdrucks im Reaktor, mit dem auch der Partialdruck der Eduktkomponenten abgesenkt wird, kann ein tieferer Partialdruck der Eduktkomponenten erreicht werden. Schließlich wird eine Versuchsanordnung vorgestellt, mit der wesentlich kleinere Absolut- und Partialdrücke realisiert werden können.

2.1.1 Variation der Temperatur in einem Sättigersystem

Durch Variation der Temperatur in den Eduktsättigern lassen sich die Eduktpartialdrücke in gewissen Grenzen variieren. Die Strömungsapparatur lässt sich dadurch als klassische Strömungsapparatur mit Strömung gegen Atmosphärendruck betreiben. Dies wird mit Abbildung 9 illustriert.

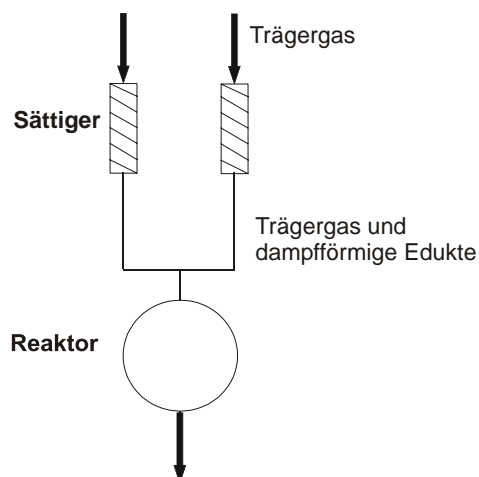
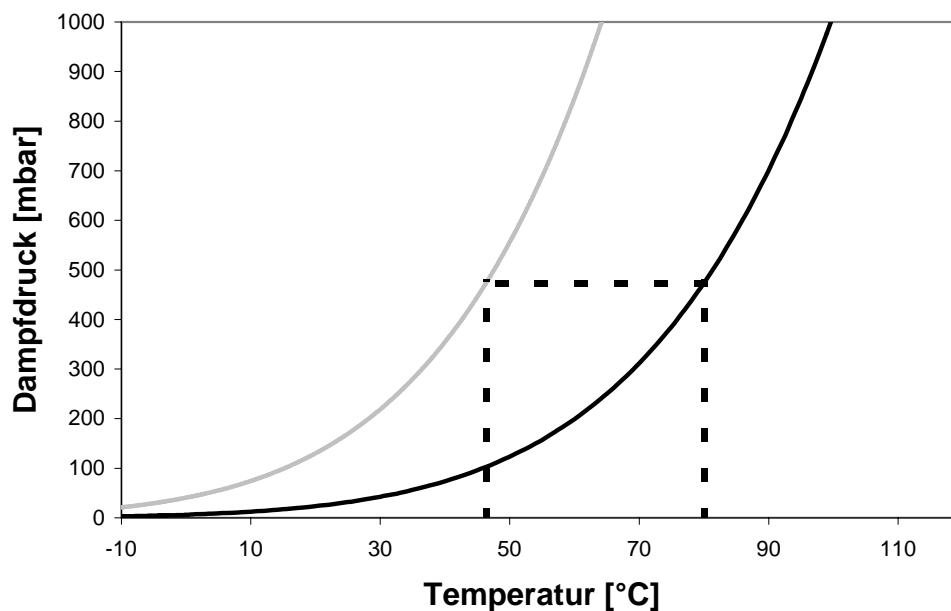


Abbildung 9: Betrieb der Versuchsanlage als klassische Strömungsapparatur bei direkter Adaption des Sättigersystems an die Strömungsapparatur.

Die obere Grenze im zugänglichen Dampfdruck wird mit der Annäherung an den Siedepunkt der zu sättigenden Komponente erreicht. Mit Annäherung an den jeweiligen Siedepunkt lassen sich die dampfförmigen Edukte nicht mehr pulsationsfrei dosieren. Der obere zugängliche Partialdruck von etwa 400 mbar im Wassersättiger wird dabei durch die korrespondierende Temperatur im

Wassersättiger von etwa 80 °C begrenzt [105]. Bei einem maximalen Edukt-Stoffmengenstromverhältnis von 1/1 (Methanol/Wasser) resultiert daraus im Reaktor ein maximaler Eduktpartialdruck von 200 mbar. Im Gang zu tiefen Eduktpartialdrücken ist eine Limitierung erreicht, wenn die Temperatureinstellung im Rückflusskühler durch die Kryostaten, die mit dem Rückflusskühler über Schläuche verbunden sind, nicht mehr zuverlässig erfolgt. Zusätzlich muss bedacht werden, dass zur Kalibrierung der Analytik mit Modellgasgemischen noch tiefere Partialdrücke zugänglich sein müssen. In vorliegender Arbeit konnten Partialdrücke von etwa 30 mbar Methanol im Sättiger reproduzierbar eingestellt werden. Diese korrespondieren mit einer Temperatur von -5 °C [104] im Sättiger und führen bei einem molaren Methanol/Wasserverhältnis von 1 zu einem minimalen Partialdruck von 15 mbar im Reaktor.

Abbildung 10 a und b veranschaulichen graphisch den zugänglichen Partialdruckbereich durch die „Methode“ Temperaturvariation im Sättiger. Die obere und die untere realisierbare Temperatur im Sättiger determiniert dabei die Temperatur im Sättiger der zweiten Komponente (symbolisiert durch die unterbrochenen Strecken).



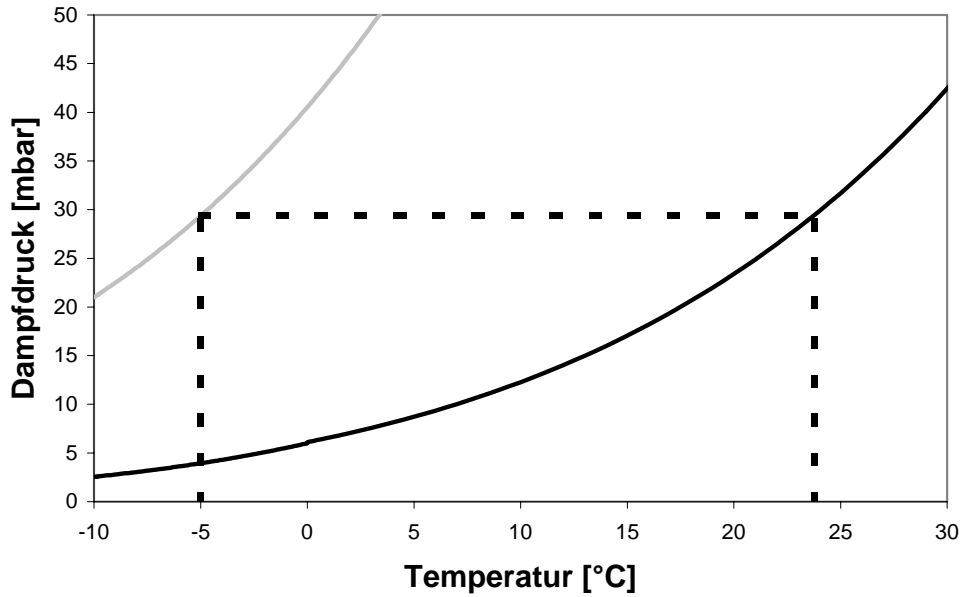


Abbildung 10 a und b: Dampfdruckkurven von Methanol (grau) und Wasser (schwarz).

2.1.2 Dosieren von zusätzlichem Inertgas

Durch zusätzliches Dosieren von Inertgas über einen Massendurchflussregler oder ein Nadelventil lässt sich der Partialdruck der Edukte weiter absenken. Die Versuchsanordnung wird durch Abbildung 11 symbolisiert.

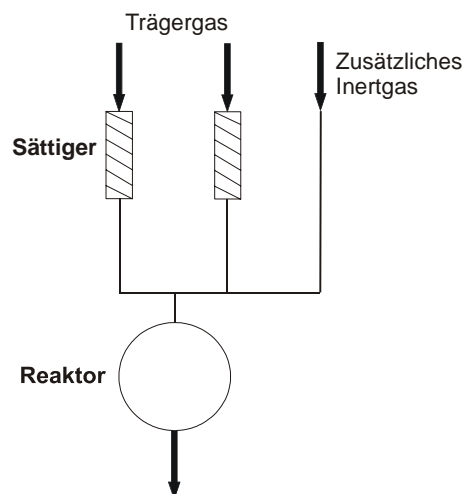


Abbildung 11: Versuchsanordnung zur Absenkung der Reaktandenpartialdrücke durch Dosierung von zusätzlichem Inertgas.

Mit dem zusätzlichen Volumenstrom an Inertgas ist eine Absenkung des Trägergasstroms über die Sättiger nötig, um den Gesamtvolumenstrom und damit die hydrodynamische Verweilzeit im Reaktor konstant zu halten. Die zusätzliche Eduktpartialdruckabsenkung wird durch den unteren Arbeitsbereich der

Massendurchflussregler von etwa 1 Nml/min sowie der tiefsten in dem Sättigersystem realisierbaren Temperatur (Kap. 2.1.1) limitiert.

Im folgenden wird ein mathematischer Ausdruck für den tiefsten im Reaktor zugänglichen Partialdruck abgeleitet. Ansatz hierfür ist, dass die Verhältnisse der Partialdrücke der Einzelkomponenten im Reaktor dem Verhältnis der Eingangsvolumenströme dieser Komponenten in den Reaktor entspricht (Gleichung 9).

$\dot{V}_{ed,N}/\dot{V}_{ges,N} = p_{ed,rea}/p_{ges}$	p	Druck [Pa]
	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	ed	bezüglich der Eduktkomponenten
	ges	bezüglich aller Komponenten
	rea	Reaktionsbedingungen
	N	Normbedingungen (1013 mbar, 273 K)

Gleichung 9: Verhältnis zwischen Eingangsvolumenströmen und Drücken im Reaktor.

Der Gesamtvolumenstrom unter Normbedingungen (0°C) ergibt sich nach Gleichung 10 aus dem Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen (250 °C), der wiederum aus dem Reaktorvolumen und der hydrodynamischen Verweilzeit errechnet werden kann (Gleichung 11).

$\dot{V}_{ges,rea} = T\dot{V}_{ges,N}/T_N$	T	absolute Temperatur [K]
	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	ges	bezüglich aller Komponenten
	rea	Reaktionsbedingungen
	N	Normbedingungen (1013 mbar, 273 K)

Gleichung 10: Verhältnis zwischen Volumenströmen bei Normbedingungen und Reaktorbedingungen.

$\dot{V}_{ges,rea} = V_{rea}/\tau$	V	Volumen [m ³]
	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	ges	bezüglich aller Komponenten
	rea	Reaktionsbedingungen
	τ	hydrodynamische Verweilzeit [s]

Gleichung 11: Berechnung des Gesamtvolumenstroms aus dem Reaktorvolumen und der hydrodynamischen Verweilzeit.

Der Volumenstrom dampfförmiger Edukte durch das Sättigersystem errechnet sich aus Gleichung 12, einer Modifikation von Gleichung 8, aus dem Volumenstroms des Trägergases durch die Massendurchflussregler (mfc) und dem Druckverhältnis von Trägergas und dem Wasser- bzw. Methanoldampfdruck im Sättiger, der über die Betriebstemperatur im Sättiger eingestellt wird (Kap. 2.1.1) (Abbildung 10).

$\frac{P_{ed,sät}}{P_{ges} - P_{ed,sät}} = \frac{\dot{V}_{ed,sät}}{\dot{V}_{mfc}}$	p	Druck [Pa]
	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	ed	bezüglich der Eduktkomponenten
	ges	bezüglich aller Komponenten
	sät	Verhältnisse im Sättiger
	mfc	Massendurchflussregler

Gleichung 12: Berechnung des Volumenstroms an dampfförmigem Edukt aus dem Volumenstrom an Trägergas und den Druckverhältnissen im Sättiger.

Durch Kombination von Gleichung 9 - 12 ergibt sich Gleichung 13, mit der sich der Methanolpartialdruck im Reaktor aus zugänglichen Größen berechnen lässt.

$P_{ed,rea} = \frac{P_{ed,sät}}{P_{ges} - P_{ed,sät}} \frac{\dot{V}_{mfc}}{V_{rea}} \tau \frac{T}{T_N} P_{ges}$	p	Druck [Pa]
	V	Volumen [m ³]
	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	τ	hydrodynamische Verweilzeit [s]
	rea	Reaktorbedingungen
	ed	bezüglich der Eduktkomponenten
	ges	bezüglich aller Komponenten
	sät	Verhältnisse im Sättiger
	N	Normbedingungen (1013 mbar, 273 K)
mfc	Massendurchflussregler	

Gleichung 13: Berechnung des Partialdrucks im Reaktor aus zugänglichen Größen bei der Methode „Zusätzliches Dosieren von Inertgas“.

Mit Gleichung 13 lässt sich der geringste Partialdruck der Eduktkomponenten berechnet, der durch die Methode „Zudosieren von Inertgas“ erreicht werden kann. Bei gegebenem Reaktor, Reaktortemperatur und Verweilzeit wird dieser Partialdruck wie in 2.1.1 durch die tiefste im Sättigersystem realisierbare Temperatur und den kleinsten durch den Massendurchflussregler reproduzierbar einzustellenden Volumenstrom an Trägergas bestimmt. Aus Gleichung 13 errechnet ein unterer zugänglicher Partialdruck der Edukte von etwa 1 mbar. Weiterhin gilt wie in Kap. 2.1.1 die Einschränkung, dass zur Kalibrierung

der Analytik tiefere Partialdrücke realisiert werden müssen. Mikrostrukturierte Reaktoren mit kleinen Reaktorvolumina sind für diese Methode der Partialdruckabsenkung wenig geeignet, da der realisierbare Partialdruck in einem umgekehrt proportionalem Verhältnis zum Reaktorvolumen steht. Das Volumen eines klassischen Pulverschüttungsreaktors lässt sich sehr flexibel gestalten. Durch die Realisierung großer Reaktorvolumina sind durch Verdünnung des Eduktvolumenstroms mit Inertgas sehr kleine Partialdrücke im Reaktor realisierbar. Aus apparativer Sicht gibt es im Gang zu tiefen Eduktpartialdrücken keine Grenzen, wenn bei konstantem Eduktvolumenstrom das Reaktorvolumen und der Volumenstrom an Inertgas sukzessive vergrößert wird. Die Grenzen bei diesem Vorgehen werden durch die Reinheit des verwendeten Inertgases sowie der Genauigkeit der Analytik bestimmt.

2.1.3 Gesamtdruckvariation

Tiefere Partialdrücke können auch mit einer Reduktion des Gesamtdrucks erreicht werden. Die tiefen Drücke werden dabei durch eine Pumpe am Ende der Versuchsanordnung generiert. Die Versuchsanordnung wird in Abbildung 12 schematisch wiedergegeben.

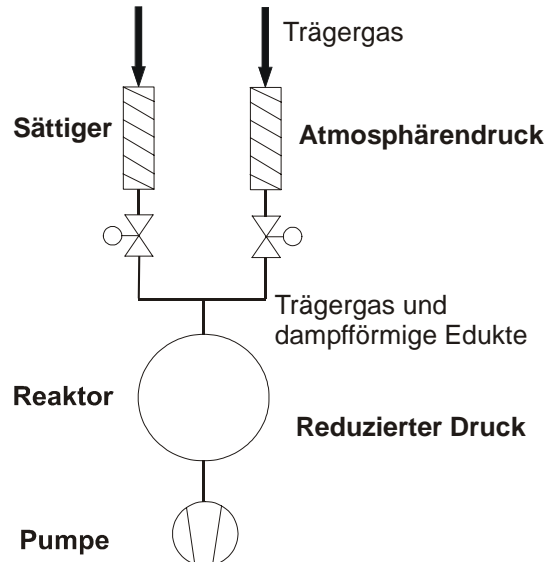


Abbildung 12: Versuchsanordnung zur Absenkung der Reaktandenpartialdrücke durch Reduktion des Gesamtdrucks.

Proportional zum Gesamtdruck sinken die Partialdrücke der Einzelkomponenten der Mischung. Mit Absenken des Gesamtdrucks ist eine Absenkung des Gesamtvolumenstroms nötig, um die hydrodynamische Verweilzeit im Reaktor konstant zu halten. Limitierend auf den unteren zugänglichen Druckbereich ist daher wieder der unterste, reproduzierbar einstellbare Fluss durch die Massen-

durchflussregler von etwa 1 Nml/min sowie die tiefsten in den Sättiger-
systemen realisierbaren Temperaturen.

Folgend wird ein mathematischer Ausdruck für die tiefsten im Reaktor zu-
gänglichen Partial- und Gesamtdrücke abgeleitet. Gleichung 11 verknüpft den
Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen mit dem Reaktorvolumen und der hydro-
dynamischen Verweilzeit. Der Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen wird
mit dem Volumenstrom unter Normbedingungen über Gleichung 14 verknüpft, die
eine Erweiterung von Gleichung 10 darstellt. Gleichung 14 enthält noch ei-
nen zusätzlichen Druckterm, da neben der Temperaturänderung noch zusätzlich
Druckänderung im Vergleich zwischen Reaktionsbedingungen und Normbedingun-
gen berücksichtigt werden müssen.

$\dot{V}_{\text{ges,rea}} = \frac{p_N}{p} \frac{T}{T_N} \dot{V}_{\text{ges,N}} = V_{\text{rea}}/\tau$	T	absolute Temperatur [K]
	p	Druck [Pa]
	V	Volumen [m ³]
	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	ges	bezüglich aller Komponenten
	N	Normbedingungen (1013 mbar, 273 K)
	rea	Reaktorbedingungen
	τ	Verweilzeit [s]

Gleichung 14: Verhältnis zwischen Volumenströmen bei Normbedingungen und Reaktorbedingungen.

Der Gesamtvolumenstrom setzt sich aus dem Volumenstrom durch die zwei Mas-
sendurchflussregler (Trägergasstrom, $2 \dot{V}_{\text{mfc}}$) sowie der zu sättigenden dampf-
förmigen Komponenten (Wasser und Methanol; $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ und \dot{V}_{MeOH}) zusammen (Glei-
chung 15).

$\begin{aligned} \dot{V}_{\text{ges,N}} &= 2\dot{V}_{\text{mfc}} + \dot{V}_{\text{H}_2\text{O,N}} + \dot{V}_{\text{MeOH,N}} \\ &= 2(\dot{V}_{\text{mfc}} + \dot{V}_{\text{ed}}) \end{aligned}$	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	ed	bezüglich der Eduktkomponenten
	ges	bezüglich aller Komponenten
	MeOH	Methanol
	mfc	Massendurchflussregler
	N	Normbedingungen (1013 mbar, 273 K)

Gleichung 15: Zusammensetzung des Gesamtvolumenstroms.

Die Flüsse an Methanol und Wasser lassen sich aus der Betriebstemperatur der Sättiger sowie dem Volumenstrom an Trägergas durch die jeweiligen Sättiger bestimmen (Gleichung 12). Kombiniert man Gleichung 12, 14 und 15 erhält man einen Ausdruck für den zugänglichen Gesamtdruck im Reaktor bei konstanter Verweilzeit (Gleichung 16).

$p_{rea} = \left(1 + \frac{p_{ed,sät}}{p_{ges,sät} - p_{ed,sät}}\right) 2 \frac{\dot{V}_{mfc}}{V_{rea}} \tau \frac{T_{rea}}{T_N} p_N$	p	Druck [Pa]
	V	Volumen [m ³]
	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	τ	hydrodynamische Verweilzeit [s]
	rea	Reaktorbedingung
	ed	bezüglich der Eduktkomponenten
	ges	bezüglich aller Komponenten
	sät	Sättigerbedingungen
	N	Normbedingungen (1013 mbar, 273 K)
	mfc	Massendurchflussregler

Gleichung 16: Berechnung des erreichbaren Gesamtdrucks im Reaktor.

Damit kann der geringste erreichbare Gesamtdruck zu etwa 50 mbar berechnet werden. Das Verhältnis der Partialdrücke der Komponenten Wasser bzw. Methanol ($p_{ed,rea}$) im Reaktor zum Gesamtdruck im Reaktor ergibt sich aus Gleichung 17.

$2 p_{ed,rea}/p_{ges} = p_{ed,sät}/p_{sät}$	p	Druck [Pa]
	ed	bezüglich der Eduktkomponenten
	ges	bezüglich aller Komponenten
	rea	Reaktionsbedingungen
	sät	Sättigerbedingungen

Gleichung 17: Verhältnis der Partialdrücke der Eduktkomponenten zum Gesamtdruck im Reaktor und im Sättiger.

Durch Kombination von Gleichung 16 und 17 erhält man einen Ausdruck für den resultierenden Partialdruck der Eduktkomponenten aus leicht zugänglichen Größen (Gleichung 18).

$p_{ed,rea} = \frac{p_{ed,rea}}{p_{ges}} \left(1 + \frac{p_{ed,sät}}{p_{sät} - p_{ed,sät}} \right) \frac{\dot{V}_{mfc}}{V_{rea}} \tau \frac{T_{rea}}{T_N} p_N$	p	Druck [Pa]
	V	Volumen [m ³]
	\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
	T	absolute Temperatur
	τ	hydrodynamische Verweilzeit [s]
	rea	Reaktorbedingungen
	ed	bezüglich der Eduktkomponenten
	ges	bezüglich aller Komponenten
	sät	Sättigerbedingungen
	N	Normbedingungen (1013 mbar, 273 K)
	mfc	Massendurchflussregler

Gleichung 18: Berechnung des resultierenden Eduktpartialdrucks im Reaktor.

Mit Gleichung 18 errechnet sich der tiefste zugängliche Partialdruck bei der „Methode“ Strömung bei reduziertem Gesamtdruck zu 1 mbar.

Man kann Gleichung 18 ausserdem entnehmen, dass eine weitere Absenkung der Partialdrücke der dampfförmigen Edukte durch höhere Drücke im Sättiger-system erreicht werden kann. Dann verschiebt sich im Sättiger das Mi-schungsverhältnis von Trägergas und Eduktkomponente zugunsten des Trägerga-ses, da der Dampfdruck der Edukte von der Temperatur im Sättiger bestimmt wird und somit bei Druckerhöhung konstant bleibt.

2.1.4 Teilen des Hauptstroms vor dem Reaktor

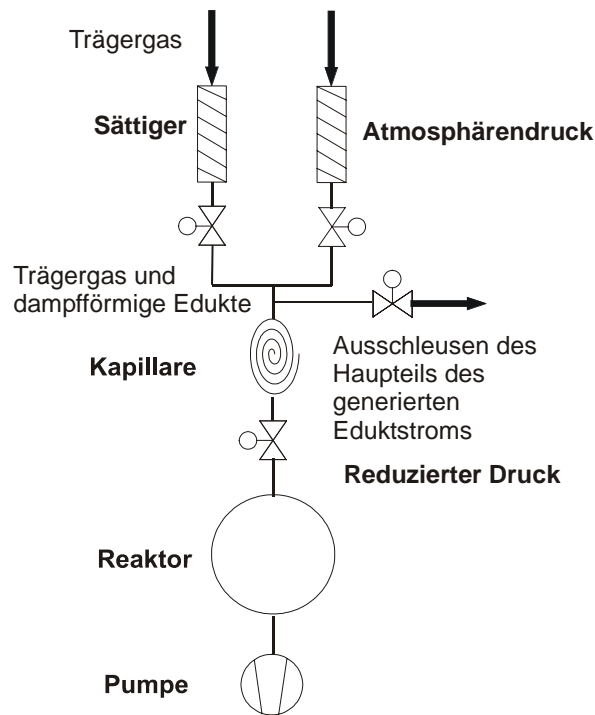


Abbildung 13: Versuchsanordnung zur Partialdruckvariation durch Teilen des generierten Eduktstroms vor dem Reaktor.

In Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 konnte gezeigt werden, dass durch zusätzliche Dosierung von Inertgas sowie eine Absenkung des Gesamtdrucks im Reaktor der Partialdruck der dampfförmigen Edukte im Vergleich zur Versuchsanordnung „klassische Strömungsapparatur“ weiter abgesenkt werden kann. Um zu einer signifikanten Absenkung in Richtung der Arbeitsdrücke der Oberflächenwissenschaften zu gelangen, sind diese Konzepte aber nicht ausreichend. Limitierend sind in den in Kap. 2.1.2 und 2.1.3 beschriebenen Versuchsanordnungen die tiefsten, im Sättigersystem reproduzierbar einstellbaren Temperaturen, sowie der untere Arbeitsbereich der verwendeten Massendurchflussregler von etwa 1 Nml/min. Zur Aufrechterhaltung einer konstanten hydrodynamischen Verweilzeit bei reduziertem Druck im Reaktor kann die Menge an generiertem Gesamtvolumenstrom durch Ausschleusen eines Teilstroms herabgesetzt werden. So kann auch mit Hilfe von Modellproduktgemischen bei kleineren Drücken kalibriert werden. Die dazu verwendete neuartige Versuchsanordnung ist in Abbildung 13 schematisch wiedergegeben. Im Sättigersystem wird ein Eduktgemisch generiert. Der Hauptteil des Volumenstroms wird über ein Nadelventil in das Abgas gegeben. Ein kleinerer Teil wird über eine Kapillare in den Reaktor dosiert. Eine Pumpe am Ende der Versuchsanordnung stellt den Ge-

samtdruck im Reaktor sowie den Druckgradienten entlang der Kapillare, die in Abbildung 13 durch die Spirale symbolisiert wird, ein. Nicht dargestellt ist ein Differenzdruckaufnehmer, der den Differenzdruck zwischen Eingang und Ausgang der Kapillare misst. Die Eingangs- und Ausgangsdrücke sind derart gehalten (1000-1200 mbar), dass bei Verwendung einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von 500 μm die Kontinuumsmechanik ihre Gültigkeit behält. Anhand des ermittelten Differenzdrucks kann der Volumenstrom durch die Kapillare und somit durch den Reaktor ermittelt werden, um eine konstante hydrodynamische Verweilzeit zu gewährleisten. Der Innendurchmesser der verwendeten Kapillare war ausreichend groß, dass die Kalibrierung über die Massendurchflussregler gelang. Ein ähnliches Konzept zur Dosierung kleinster Stoffmengenströme in eine DRIFTS-Apparatur wird von Projektpartnern an der Universität Erlangen-Nürnberg (Kap. 1.7) im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1091 angewendet [107]. Abbildung 14 zeigt gemessene Differenzdrücke in Abhängigkeit verschiedener Volumenströme des Trägergases Argon.

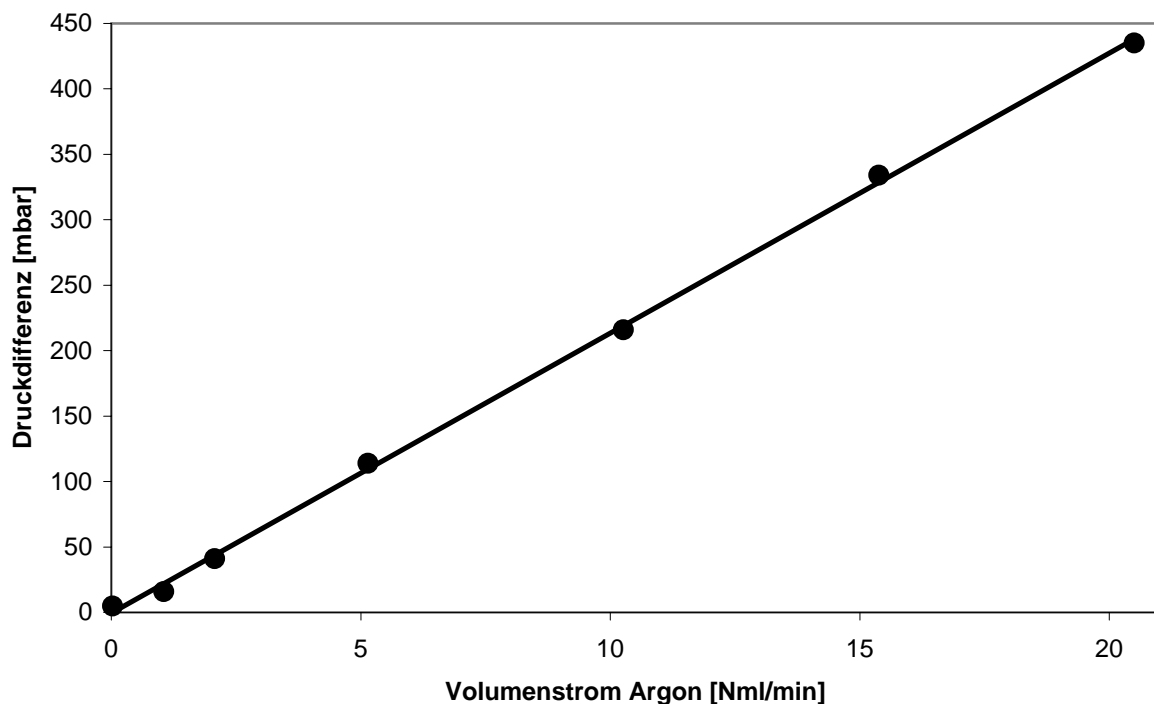


Abbildung 14: Differenzdruck über der verwendeten Kapillare bei verschiedenen Argonvolumenströmen.

2.2 Analytik

2.2.1 Versuchsanordnung des verwendeten Massenspektrometers

In einer Strömungsapparatur, die bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck betrieben wird ist im Allgemeinen die Gaschromatographie die Methode der Wahl zur Analyse des Produktgemisches [106]. Gaschromatographen zeichnen sich durch eine lange Stabilität der Kalibrierung aus sowie bei geeigneter Wahl von Chromatographiesäule und Detektoren, über eine gute Quantifizierbarkeit des Produktgemischs.

Bei Reaktionen im Vakuumbereich scheidet die Verwendung von Gaschromatographen aus. In Spezialfällen eignen sich optische Methoden, bei denen im Allgemeinen die Quantifizierung von Mischungen schwierig ist. Allgemein einsetzbar ist die Massenspektrometrie. Als Werkzeug der UHV-Technik ist sie bei beliebig kleinen realisierbaren Drücken verwendbar. Zur Analyse der Produktgemische wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers, Quadstar QMS 200) verwendet.

In einem Massenspektrometer wird aus einer Substanzprobe ein Strahl gasförmiger Ionen erzeugt. Dieser wird nach dem Masse-/Ladungsverhältnis (m/z) aufgetrennt und ein Massenspektrum erzeugt. Auf der Abszisse ist das Masse-/Ladungsverhältnis und auf der Ordinate der entsprechende, detektierte Ionenstrom, der üblicherweise logarithmisch aufgetragen wird, abgebildet. Exemplarisch ist in Abbildung 15 das Massenspektrum des Trägergases Argon dargestellt. Neben Argon ($m/z = 20$ und 40) ist im Massenspektrum ein Stickstoffuntergrundsignal bei $m/z = 14$ und 28 zu sehen.

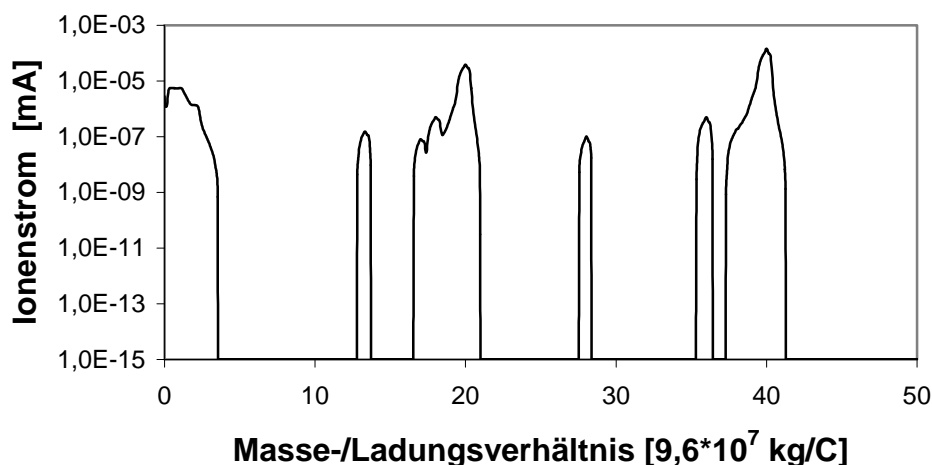


Abbildung 15: Massenspektrum des Argon-Trägergasstroms.

Das verwendete Massenspektrometer ist modular aufgebaut. Im Aufbau eines Massenspektrometers wird zwischen drei Bereichen unterschieden: Einlasssystem, Ionenquelle und Analysator. Diese Bereiche können unterschiedlich gestaltet sein und richten sich nach den jeweiligen Anforderungen des Experiments. Zur Erzeugung des erforderlichen Hochvakuums ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar) im Analysator wurde eine Turbomolekularpumpe verwendet.

Einlasssystem

Die Analyse aller Produktgemische dieser Arbeit erfolgte durch kontinuierliche Probennahme. Bei Experimenten oberhalb eines Gesamtdrucks von 100 mbar kam ein differentiell gepumptes System zum Einsatz, das in Abbildung 16a [108] schematisch dargestellt ist.

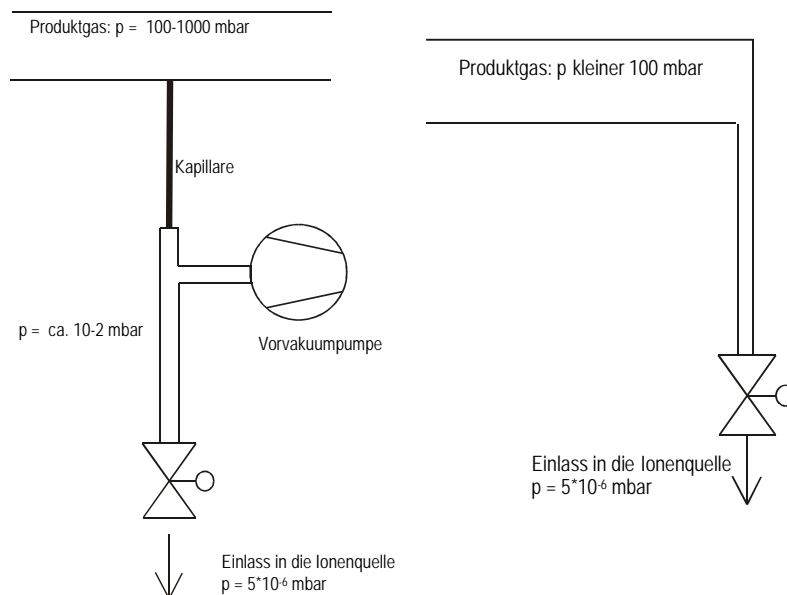


Abbildung 16a und b: Kontinuierlicher Einlass eines Gasmisches in die Ionenquelle des Massenspektrometers.

Ein Teil des Produktgases (etwa 1,6 Nml/min) wird über eine Quarzkapillare (150/230 μm ; 1,2 m Länge) in das Massenspektrometer dosiert. Zwischen Kapillare und Einlassventil in das Massenspektrometer (Pfeiffer UDV 140) befindet sich eine Drehschieberpumpe, die ein Vorvakuum von etwa 0,16 mbar erzeugt. Durch diese Versuchsanordnung werden starke Konzentrationsschwankungen des Produktgases in der Ionenquelle vermieden, wie sie durch Temperaturschwankungen im Einlassventil hervorgerufen werden können (Temperaturschwankungen im Einlassventil korrespondieren mit einer Längenausdehnung der Nadel im Einlassventil). Diese Versuchsanordnung kann bis zu einem Gesamtdruck von etwa 100 mbar verwendet werden. Unterhalb dieses Drucks ist der Druckgradient über der Kapillare zu gering, um ausreichende Gasmengen durch die Kapillare zu transportieren. Bei tieferen Gesamtdrücken wurde der

gesamte Produktstrom über das Massenspektrometer geführt. Dies ist in Abbildung 16b schematisch dargestellt.

Ionenquelle

Es existieren verschiedene Verfahren zur Erzeugung eines Ionenstroms aus dem zu analysierenden Produktgas. Die älteste und verbreitetste Methode ist die Elektronenstoßionisation (EI). Dabei wird senkrecht zum Produktgasstrom ein Elektronenstrahl von einer Glühkathode zu einer Anode hin beschleunigt. Die wichtigste Wechselwirkung der Elektronen mit den Produktgasmolekülen ist die Bildung positiv geladener Molekülionen durch Entfernung eines Elektrons aus den Produktgasmolekülen mittels Stößen mit den Elektronen des Elektronenstrahls. Diese Elektronen müssen mindestens soviel kinetische Energie mit sich führen, wie zur Entfernung eines Elektrons der Produktgasmolekülen aus dem höchst besetzten Orbital nötig ist (1. Ionisierungspotential). Typischerweise wird zwischen Anode und Glühkathode eine Potentialdifferenz von 70 V angelegt, so dass die Energie der Elektronen des Elektronenstrahls 70 eV beträgt. Im Allgemeinen erreicht man damit speziell bei organischen Molekülen gute Ionenausbeuten und gut reproduzierbare Spektren, da die Ionenausbeute organischer Moleküle zwischen 50 und 100 eV ein breites Maximum annimmt und so durch Schwankungen der Anregungsenergie die Ionenausbeute nur gering beeinflusst wird [109]. Mit geringeren Anregungsenergien (kleiner 20 eV) lässt sich eine Fragmentierung der Ionen weitgehend unterdrücken. Dies wirkt sich positiv auf Quantifizierung bei der Gemischanalyse aus. Ein Signal im Massenspektrum wird dann weitgehend nur von einer Ionensorte (in diesem Fall dem sog. Molekülpeak) besetzt. Nachteil dieser Vorgehensweise ist jedoch, dass mit der geringen Fragmentierung die Empfindlichkeit des Massenspektrometers herabgesetzt wird. Zur Analyse der Produktgase in vorliegender Arbeit wurde eine Ionisierungsenergie von 70 eV gewählt.

Analysator

Die Analysatoreinheit besteht aus einer Anordnung zur Auftrennung der verschiedenen Ionen und einem Detektorsystem. Zur Trennung der erzeugten Ionen im Massenspektrometer wurde ein Quadrupolmassenfilter verwendet. Quadrupolgeräte sind die am weitesten verbreiteten Massenspektrometer. Es sich im Vergleich zu anderen Massenspektrometern um preiswerte und kompakte Geräte, die eingesetzt werden können, wenn keine exakte Massenmessung der Ionen oder keine besonders hohe Auflösung nötig ist. Mit Quadrupolmassenfiltern sind im Vergleich zu Magnetfeldgeräten schnelle Messungen bei mehreren m/z-Verhältnissen möglich: Ein Vorteil bei der Analyse von Produktgemischen in Laborversuchsapparaturen und in der Prozesskontrolle. Der Quadrupol besteht aus vier parallel im Quadrat angeordneten Metallstäben. Durch alternierende

elektrische Felder werden die erzeugten Ionen nach ihrem Masse-/Ladungsverhältnis (m/z) getrennt. Dabei sind die Potentiale der Stäbe derart gestaltet, dass jeweils nur Ionen mit einem bestimmten Masse-/Ladungsverhältnis die Stäbe in axialer Richtung passieren können. Andere Ionen werden an den Stäben entladen (Zur Funktionsweise [110]).

Die Detektion der Ionen erfolgte durch einen Faradayauffänger. Alternativ kann im verwendeten Gerät auch ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verwendet werden. Dieser zeichnet sich durch eine größere Empfindlichkeit aus. Nachteilig gegenüber dem Faradayauffänger ist jedoch die geringere Langzeitstabilität. Diese ergibt sich aus der Veränderung der Dynodenoberfläche durch Aufladungs- und Adsorptionseffekte (Untergrunddrift 50-100 % innerhalb weniger Stunden).

2.2.2 Massenspektrometrie bei der Analyse von Produktgemischen

Hauptnachteile bei der Verwendung der Massenspektrometrie bei der Analyse von Produktgemischen sind die geringe Langzeitstabilität der Signale sowie der Tatsache, dass ein Signal im Massenspektrum von verschiedenen Spezies belegt werden kann. Massenspektrometer gelten als wenig langzeitstabile Detektoren. Die Quantifizierung von Produktgemischen mit Quadrupolmassenspektrometern gilt als möglich, wenn Fehler in der Quantifizierung von etwa 10 % akzeptiert werden können [111]. Ursachen für diesen großen Fehler können chemischer Natur, wie nicht identifizierte Ionen im Spektrum, oder nicht stabile elektrische Potentiale des Quadrupolmassenfilters sein. Letzteres führt zu einer sog. „Drift“ der Signale. Weiterhin sorgen die Kontaminierung der Ionenquelle und der Analysatoreinheit für eine zunehmend schlechtere Reproduzierbarkeit der Messergebnisse im Langzeitbetrieb. Die Erfahrung im Umgang mit dem Massenspektrometer (Balzers QMS 200) hat gezeigt, dass eine allgemeine Drift, die alle Signale gleichmäßig beeinflusst von einer Drift überlagert ist, in der alle Signale statistisch verteilt driften. Zur Umgehung der Problematik der „allgemeinen Drift“ wurde das Argonträgergas als externer Standard verwendet. Bei den zu den Experimenten erstellten Kalibrierkurven wurden Konzentrationsverhältnisse der zu detektierenden Komponenten zum Trägergas aufgetragen. Die Argonkonzentration wird dabei durch die Einstellung der Massendurchflussregler bestimmt.

Aufgrund der geringen Langzeitstabilität wurde jedes Experiment zu vorliegender Arbeit von einer Kalibrierung begleitet. Durch Adsorptionseffekte in der Versuchsanlage und Totvolumina kann es bis zu 2 Stunden dauern, bis die

Signale konstante Werte erreichen. Exemplarisch ist in Abbildung 17 eine Kalibriergerade für die Schlüsselkomponente Methanol dargestellt.

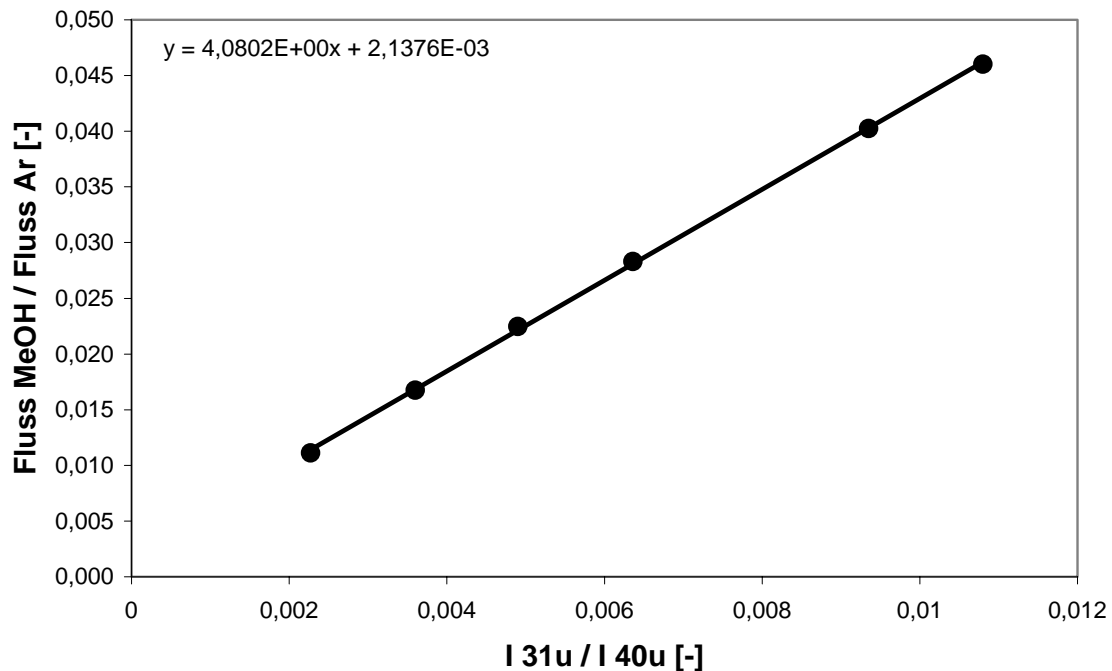


Abbildung 17: Kalibriergerade für die Schlüsselkomponente Methanol.

Problematischer als die geringe Langzeitstabilität der Kalibrierung war die Tatsache, dass eine direkte Quantifizierung von Kohlenstoffmonoxid und somit eine genaue Selektivitätsbestimmung im Allgemeinen nicht möglich war. Kohlenstoffmonoxid ist das wichtigste Nebenprodukt der Methanol-Dampfreformierung. Gaschromatographische Bestimmungen des CO-Gehalts bei Hochdruckmessungen [34] der Methanol-Dampfreformierung an PdZn/ZnO-Katalysatoren zeigen, dass Kohlenmonoxid stets mit einer Selektivität kleiner 5 % entsteht. Selektivitätsbestimmungen sind aber vor dem wirtschaftlichen Hintergrund der Brenngasgenerierung für PEM-Brennstoffzellen von großer Wichtigkeit, da Kohlenstoffmonoxid als Gift für die Membran der PEM-Brennstoffzelle wirkt. Es konnte gezeigt werden, dass erst unterhalb einer CO-Konzentration von 100 ppm in Wasserstoff eine PEM-Brennstoffzelle bis zu einer Austauschstromdichte von 0,4 A/m² ohne Leistungsverluste im Vergleich zu reinem Wasserstoffbrenngas betrieben werden kann [112]. Zur Aufklärung der Struktur-Wirkungsbeziehung des PdZn/ZnO-Katalysators bei einem möglichen rationalen Katalysatordesigns sind solche Selektivitätsbetrachtungen unerlässlich.

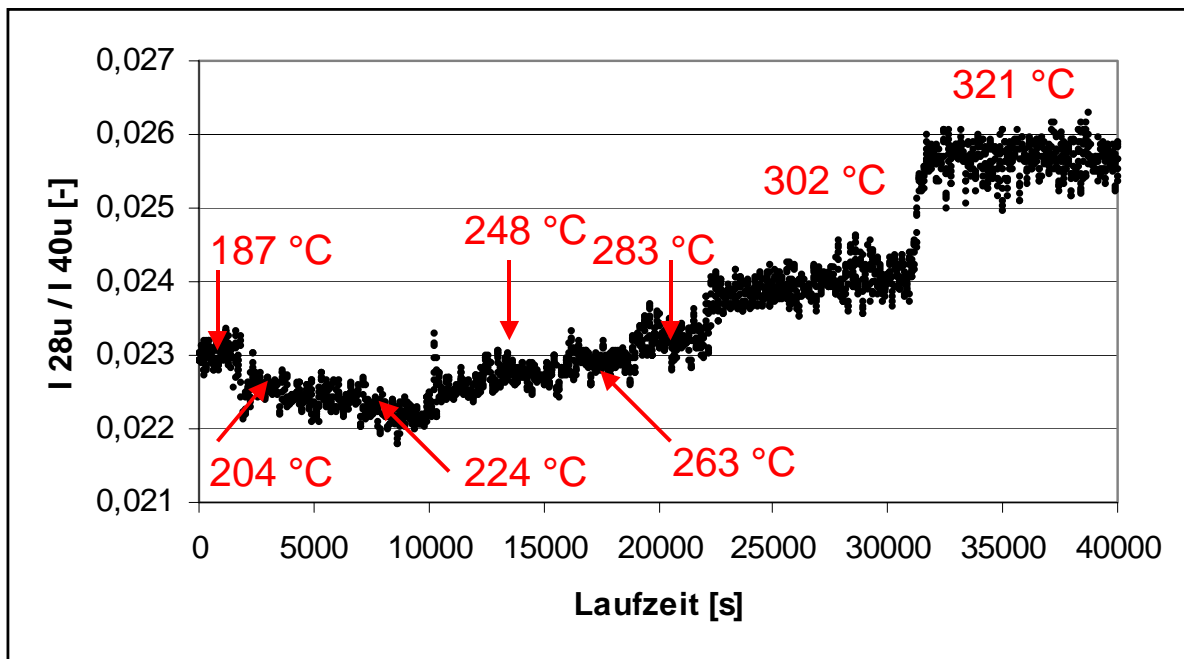


Abbildung 18: Verhältnis der Ionenströme bei $m/z = 28$ und $m/z = 40$ bei verschiedenen Temperaturen.

Das Problem bei der Quantifizierung von Kohlenstoffmonoxid mit Hilfe der Massenspektrometrie resultiert aus der Tatsache, dass das Signal bei $m/z = 28$ im Massenspektrum sowohl von CO als auch von Stickstoff belegt wird. Im Massenspektrum ist immer ein Untergrundsignal von Stickstoff zu finden, auch bei geschlossenem Einlassventil. Quellen von Stickstoff können sowohl Undichtigkeiten der Versuchsanlage als auch des Massenspektrometers sein. So bildete sich der Ionenstrom bei $m/z = 28$ vorwiegend von Stickstoffkationen und nur zu einem Bruchteil von CO^+ . Speziell bei Betrieb im Unterdruckbereich fallen daher höhere Messsignale bei $m/z = 28$ an. Die Intensität des beobachteten Ionenstroms fällt mit steigender Temperatur des Reaktors (auch ohne chemische Reaktion). Dies ist ein Hinweis, dass ein Großteil des Stickstoffs über die Dichtung des Reaktors eindringt und dieser erst ab einer bestimmten Temperatur von ca. 230 °C wirksam schließt. Abbildung 18 zeigt das Verhältnis der Ionenströme bei $m/z = 28$ und $m/z = 40$ bei verschiedenen Temperaturen. Bei Temperaturen von 302 und 321 °C werden zwar Plateaus im Verhältnis erreicht, die Werte ergeben, die für eine Auswertung geeignet scheinen. Dies ist der Temperaturbereich, in dem erfahrungsgemäß größere Mengen an Kohlenstoffmonoxid anfallen. In dem für die Methanol-Dampfreformierung relevanten Temperaturbereich von 200-300 °C ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Bei 248-283 °C lassen sich Plateaus erkennen. Die Varianz der Streuung der Messwerte liegt jedoch im Bereich der Erhöhung des Mittelwerts. Daher sind diese Werte bei einer konservativen Auswertung nicht mehr zu Verwerten. Das Absinken der Werte bis 224 °C kann aus kinetischer und thermodynamischer Sicht nicht mit dem Verschwinden von CO erklärt

werden. Es resultiert vermutlich aus der zunehmenden Dichtung des Reaktors bei erhöhter Temperatur. Eine andere mögliche Erklärung eine zufällige Bewegung der Signale gemäß einer statistischen „Drift“. Schwerwiegend ist, dass keine Basislinie eines konstanten „Stickstoffuntergrunds“ gefunden werden kann. Diese wäre für eine Kalibrierung und somit für eine Quantifizierung von CO unerlässlich.

Multiple Ion Detection

Zur Überprüfung der Fragmentierung der Einzelsubstanzen wird ein gesamtes Massenspektrum aufgenommen, wie es in Abbildung 15 für den Argon-Trägergasstrom dargestellt ist. Wenn alle Signale im Gesamtspektrum zugeordnet werden können, ist es ausreichend sich auf die Messung charakteristischer Signale zu beschränken. Dadurch wird ein Gewinn an Empfindlichkeit und Messzeit erreicht. Dieses Vorgehen wird Multiple Ion Detection (MID) genannt. Zur Analyse wurden bevorzugt Signale gewählt, die nur von einer bestimmten Spezies belegt werden. Neben Molekülfragmenten sind auch Iotopomere und deren Fragmente zu berücksichtigen. Abbildung 19 zeigt die wichtigsten Fragmente, die aufgrund der Angaben des Herstellers des Massenspektrometers zu erwarten sind [113]. In Abbildung 19 sind die Produkte und Edukte der Methanol-Dampfreformierung sowie CO, Argon als Trägergas und Sauerstoff und Stickstoff als Komponenten eindiffundierender Luft berücksichtigt. Bei speziellen Untersuchungen wie Experimenten mit Dimethylether, Methylformiat oder isotonenmarkierten Substanzen wurden für diese Stoffe analoge Überlegungen zur Fragmentierung angestellt.

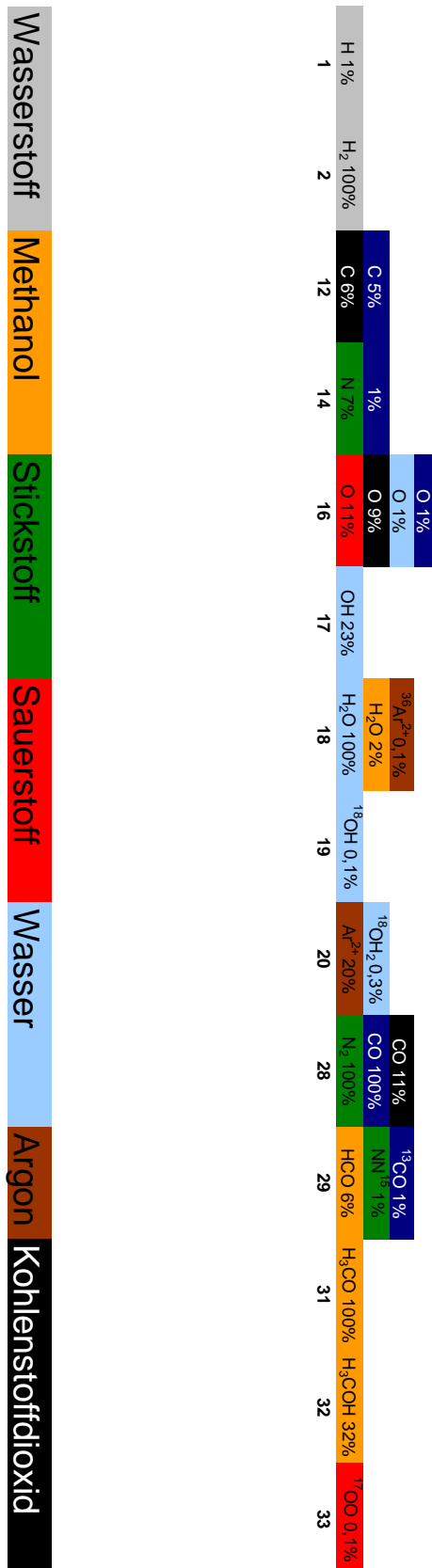


Abbildung 19: Signale von wichtigen Stoffkomponenten der Methanol-Dampfreformierung und deren Fragmente im Massenspektrum.

Eine Farbe repräsentiert Fragmente, die von einer bestimmten Stoffkomponente stammen. Die relativen Intensitäten der Signale werden dabei durch Prozentwerte angegeben und sind nur innerhalb einer Stoffkomponente zu vergleichen. Wie in der Massenspektrometrie üblich, wird dabei das höchste Signal mit dem Wert 100 % gekennzeichnet. Tabelle 2 zeigt die zur Auswertung üblicherweise benutzte Signale.

Substanz	Masse- / Ladungsverhältnis (m/z)
Wasserstoff	2
Wasser	17
Methanol	31
Argon	40
Kohlenstoffdioxid	44

Tabelle 2: Zur Auswertung bei Routinemessungen benutzen Messsignale.

Quantifizierung

Zur Quantifizierung einer Komponente in einer Produktgasmischung ist ein proportionales Verhältnis zwischen der Substanzmenge im Ionenstrom und der Signalintensität nötig. Wird die Konzentration der zu analysierenden Komponente zu klein, können die Signale im statistischen Rauschen nicht mehr gefunden werden. Werden die Konzentrationen der zu detektierenden Komponente zu groß, tritt ein Sättigungseffekt ein und die Signalintensitäten wachsen nicht mehr proportional zu den Konzentrationen. Diese Effekte werden in Abbildung 20 [109] illustriert.

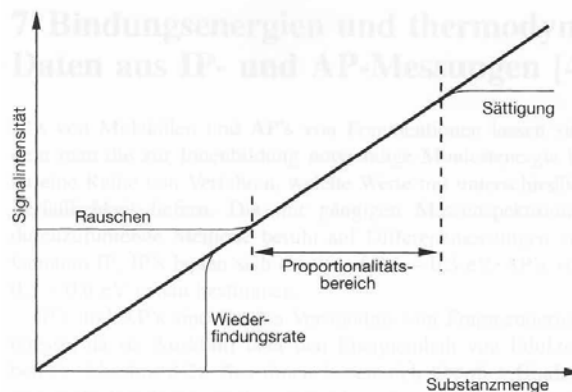


Abbildung 20: Konzentrationsbereich, in dem Quantifizierung mittels Massenspektrometrie möglich ist.

Vor Durchführung eines Experiments ist daher zu prüfen, ob oben skizzierter Proportionalitätsbereich bei den verwendeten Betriebsparametern der Versuchsanlage gewährleistet ist. In Abbildung 17 ist exemplarisch die Kalibrierkurve der Schlüsselkomponente Methanol für ein Experiment dargestellt, bei der die Strömungsapparatur als Normaldruckströmungsapparatur betrieben

wurde. Das Verhältnis der Volumenströme des dampfförmigen Methanols und des Argon-Trägergases wurde über die Temperatur im Sättiger eingestellt und über dem Verhältnis der Massenspektrometersignale bei $m/z = 31$ und $m/z = 40$ für verschiedene Mischungen aufgetragen. Mit der „Methode der kleinsten Quadrate“ wurde eine Ausgleichsgerade an die Messpunkte angepasst. Für weitere relevante Spezies ist je eine Kalibrierung exemplarisch in Anhang B dargestellt. Die geringen Abweichungen der Messpunkte von den bestimmten Ausgleichsgeraden zeigen, dass bei zeitnaher Messung zur Kalibrierung eine Quantifizierung mit Hilfe des Quadrupolmassenspektrometers möglich ist und der Fokus der Aufmerksamkeit sich auf die Beobachtung der Stabilität der Kalibrierung richten soll. Im Fall von Methylformiat und Kohlenstoffmonoxid gelingt die Kalibrierung nur bei höheren Konzentrationen, als sie für die Methanol-Dampfreformierung relevant sind. Diese Kalibrierkurven wurden zur Untersuchung der Methanolkonvertierung in Abwesenheit von Wasser erstellt (Kap. 5.2 und 5.4).

2.3 Reaktorkonzept

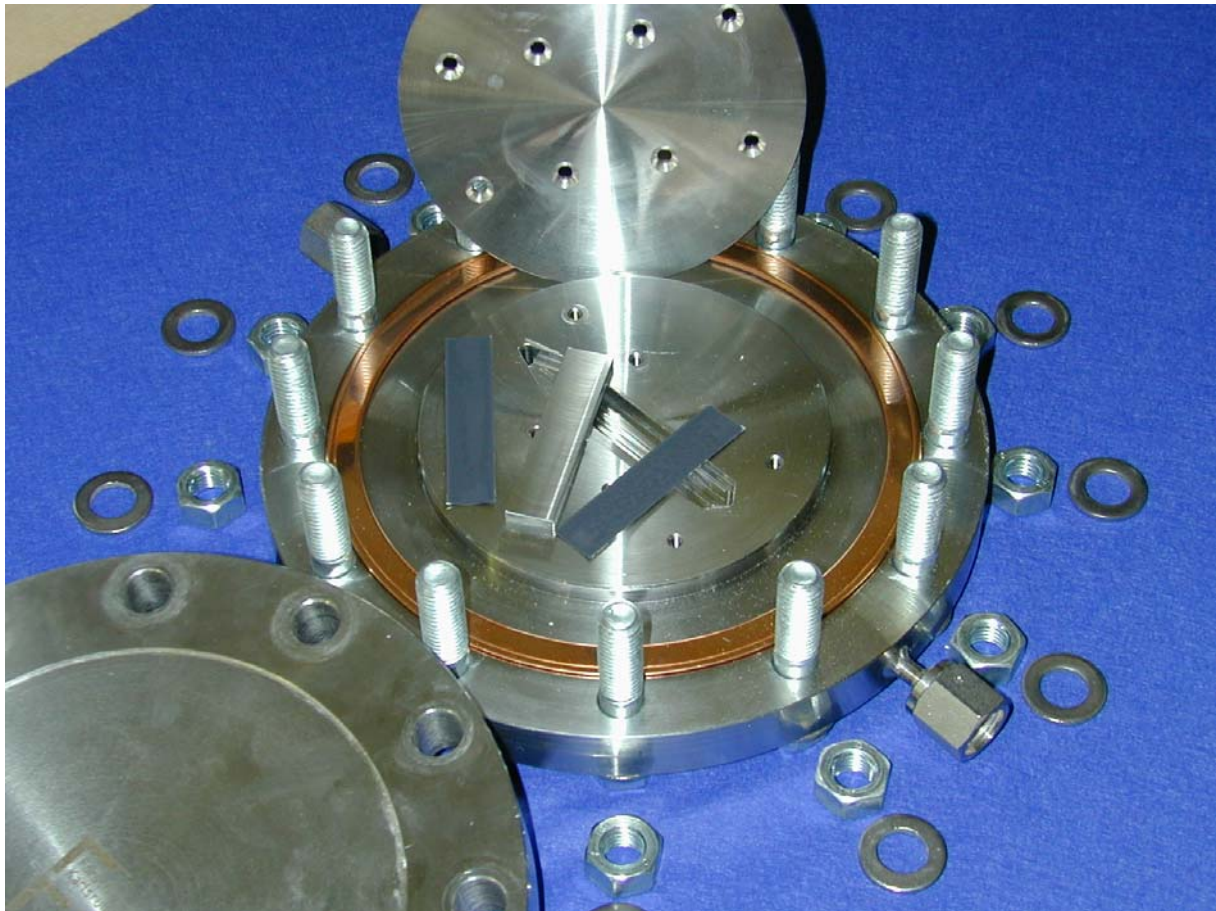


Abbildung 21: Mikrostrukturreaktor zur Evaluierung kinetischer Daten bei reduziertem Druck.

Abbildung 21 zeigt den Aufbau des Mikrostrukturreaktors, der für kinetische Messungen im Vakuumbereich konzipiert wurde. Die Reaktorgeometrie gleicht einem Reaktor [34] wie er zur Untersuchung der Methanol-Dampfreformierung bei hohen Drücken verwendet wurde. Dadurch soll ein direkter Vergleich mit kinetischen Daten aus Hochdruckmessungen möglich sein und apparative Unterschiede möglichst ausgeschlossen werden. Die beiden Reaktoren unterscheiden sich in der Art der Abdichtung gegen die Atmosphäre. Die Dichtung des Reaktors für den Vakuumbereich erfolgt in Analogie zu einem CF-Flansch mit einer Kupferdichtung. Der Reaktor ist über stoßfreie, vakuumtaugliche Dichtungen mit Metallscheiben (Swagelock VCR) an das Rohrleitungssystem adaptiert. Der geöffnete Reaktor zeigt zwei katalytisch beschichtete, mikrostrukturierte Folien (Kap. 3) sowie einen Edelstahlquader zur Fixierung der Folien. Die Fixierung erfolgt durch die abgebildete Deckplatte mit acht Schrauben. Nicht abgebildet (Abbildung 21) ist eine Blindfolie, die in der Dicke variieren kann und zwischen Edelstahlquader und katalytisch beschichteten Folien platziert wird, um Toleranzen auszugleichen. Entscheidend ist

die richtige Wahl der Blindfoliendicke. Sind die Folien zu dick, wird der Leakagestrom zu groß, da die Deckplatte den Kern des Reaktors nicht mehr vollständig schließt. Ist die Dicke der Blindfolien zu gering, kommt es nicht zur Ausbildung von Mikrokanälen durch Aneinanderpressen der mikrostrukturierten Folien. Abbildung 22 zeigt das Schließprinzip des Mikrostrukturreaktors.

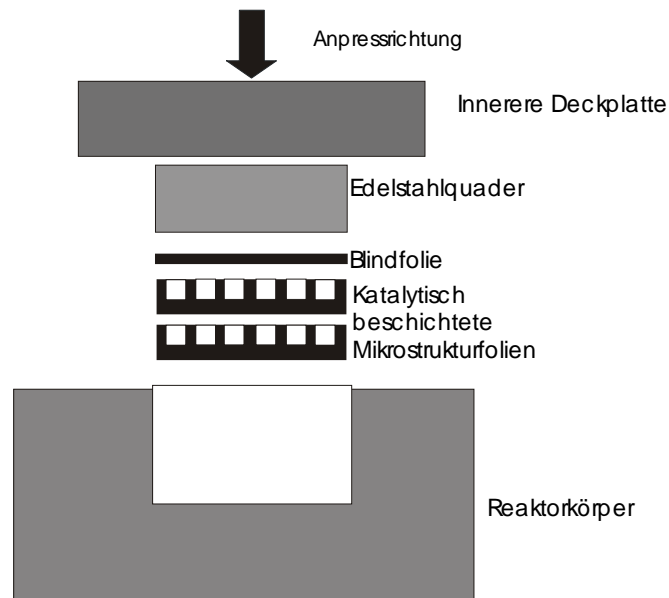


Abbildung 22: Schließprinzip des Mikrostrukturreaktors.

Zur Ermittlung der optimalen Blindfoliendicke kommt folgendes Verfahren zum Einsatz (Weitere Informationen zum Verfahren und zur Bedeutung der Schichtdicke der aufgetragenen Katalysatormasse finden sich in [34]): Mit Hilfe eines Massendurchflussreglers wird ein Volumenstrom von 200 Nml Luft pro Minute dosiert. Kontrollmessungen vor und nach dem Reaktor dienen zur Erkennung von Leakageströmung. Mit Hilfe eines Differenzdruckmessers wird der Druckabfall über dem Reaktor ermittelt. Je optimaler es zur Ausbildung der Mikrokanäle kommt, um so größer ist der gemessene Druckverlust. Die optimale Blindfoliendicke ist also erreicht, wenn maximaler Druckverlust bei möglichst geringem Leakagestrom erreicht wird. Abbildung 23 zeigt exemplarisch die Messwerte für eine Variation der Blindfoliendicke. Die Dreiecke symbolisieren den Volumenstromverlust, der sich aus der Beziehung $100(\dot{V}_{\text{ein}} - \dot{V}_{\text{aus}}) / \dot{V}_{\text{ein}}$ berechnet. Die Kreise symbolisieren die korrespondierenden Druckverluste. In vorliegendem Beispiel erweist sich eine Blindfoliendicke von 0,6 mm als optimal. Es wird ein hoher Druckverlust bei moderater Leakageströmung erhalten.

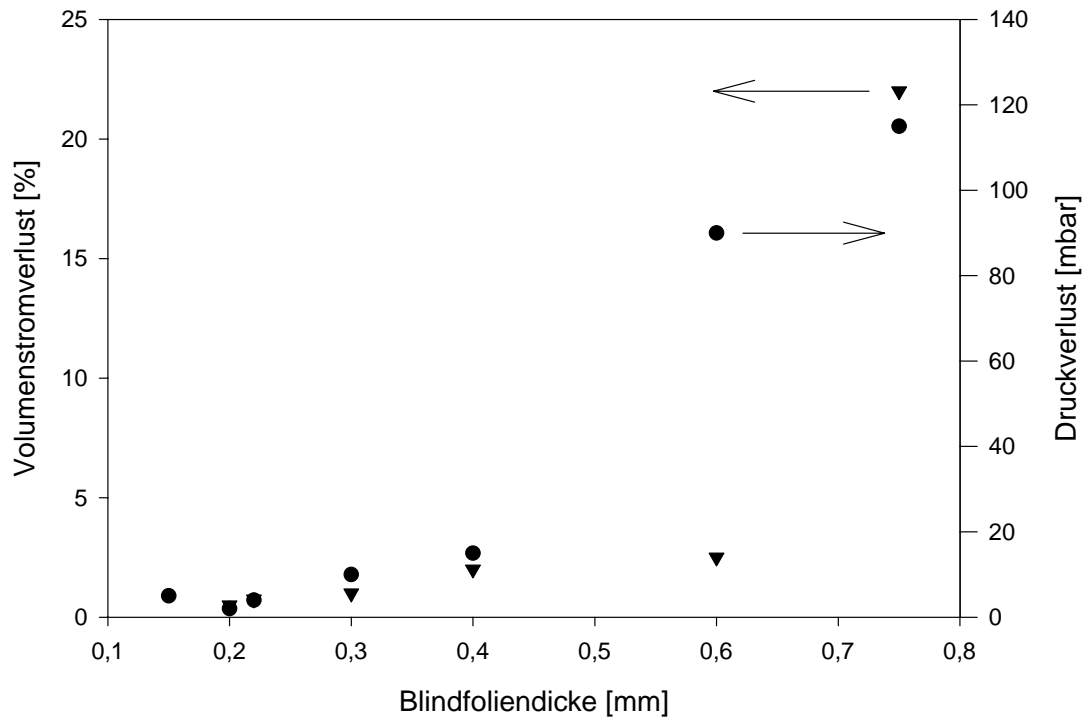


Abbildung 23: Leckagestrom und Druckverlust bei verschiedenen Blindfoliendicken.

Die Beheizung des Reaktors erfolgt über zwei Heizescheiben aus Aluminium, in die jeweils spiralförmig ein Heizband gewickelt wurde. Die Temperatur in den Heizescheiben wurde mit Thermoelementen (NiCrNi) gemessen und über Regler (Eurotherm 2408) gesteuert. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde am Reaktorausgang mit einem Thermoelement (NiCrNi) gemessen. Durch Messung der Gaseintritts- und Austrittstemperatur [34] sowie radialen Temperaturmessungen an der Reaktorwandung konnte beim verwendeten Reaktorkonzept keine Temperaturgradienten nachgewiesen werden.

2.4 Versuchsdurchführung

Das Eduktgasgemisch aus Trägergas, Methanol (Merck p. a.) und Wasser (ultrafiltriert) wird in einem in Abbildung 8 (Kap. 2.1) beschriebenen Sättigersystem aus Glas generiert. Abgesehen von den Versuchen zur Transportlimitierung (Kap. 4) wurde Argon (Messer-Griesheim 4.8) als Trägergas verwendet. Der Partialdruck der Reaktanden Methanol und Wasser wird über die Temperatur im Rückflusskühler der Sättiger eingestellt. Der Strom an Trägergas

und die damit verbundene Verweilzeit im Reaktor wird über Massendurchflussregler (Brooks 5850S, 0-50 Nml Ar/min) geregelt. Über die geregelten Heizscheiben wurde eine Temperatur im Reaktor gestellt, die mit Thermoelementen (NiCrNi) gemessen wurde. Bei Konstanz der Messsignale des Massenspektrometers wurde über die verwendeten Heizscheiben die nächste Temperatur im Reaktor angesteuert. Auf diese Weise wurde in Schritten von etwa 20 °C der relevante Temperaturbereich von etwa 200-300 °C erfasst. Aufgrund der Ungenauigkeiten bei der Quantifizierung von Produktgemischen mit Hilfe der Massenspektrometrie sind bei der Darstellung der Messergebnisse in den Paritätsdiagrammen in Kapitel 5 nur Umsatzgrade größer 0,02 berücksichtigt.

2.5 Fließbild der Versuchsanlage

Abbildung 24 zeigt einen schematischen Überblick über die gesamte Versuchsanlage.

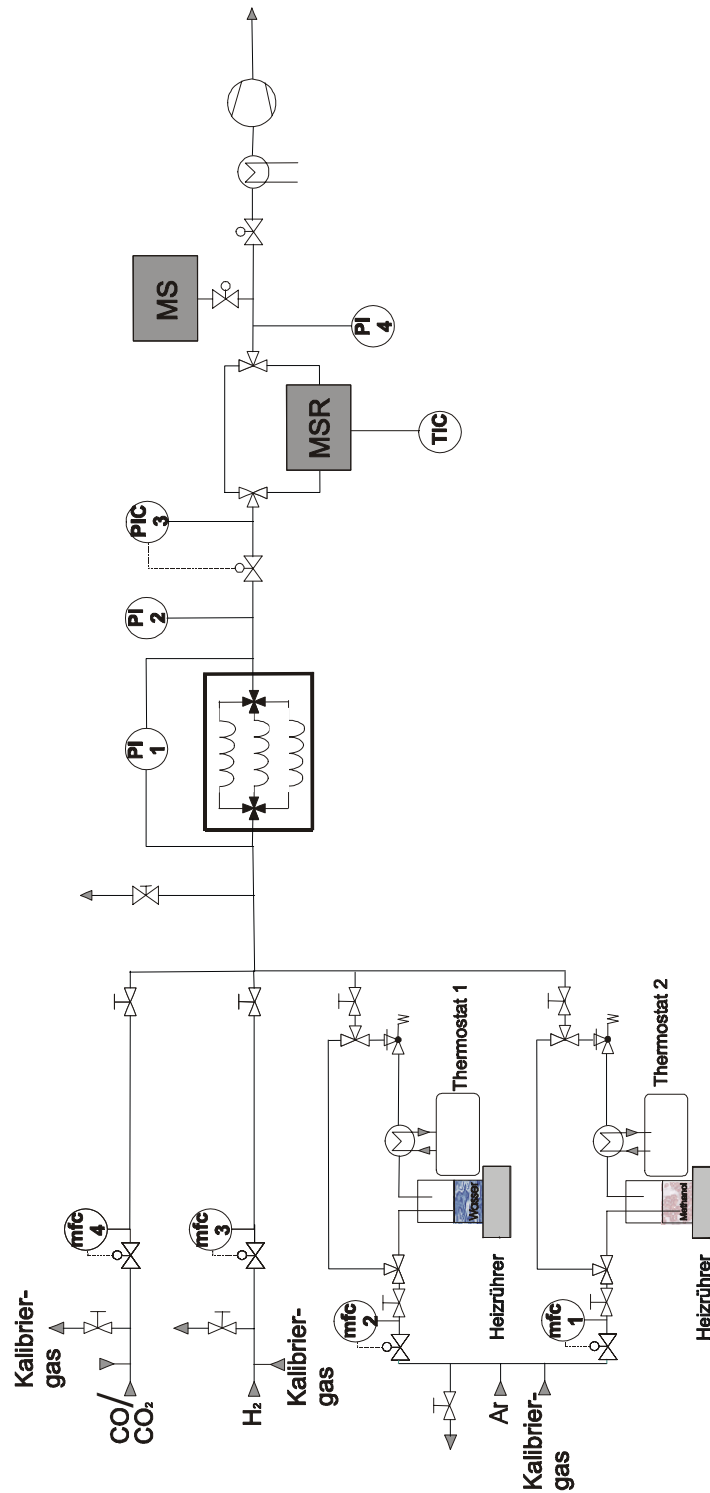


Abbildung 24: Fließschema der Versuchsanlage zur Bestimmung kinetischer Daten im Vakuumbereich.

3 Katalysatorpräparation und Charakterisierung

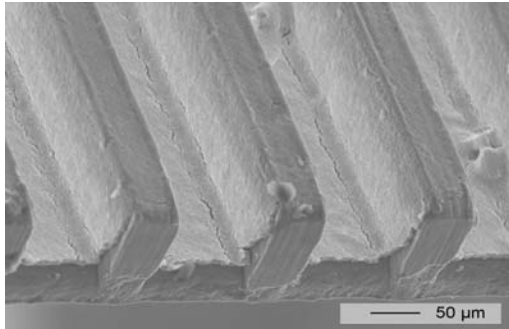


Abbildung 25: Mikrostrukturierte, katalytisch beschichtete Aluminiumfolie.

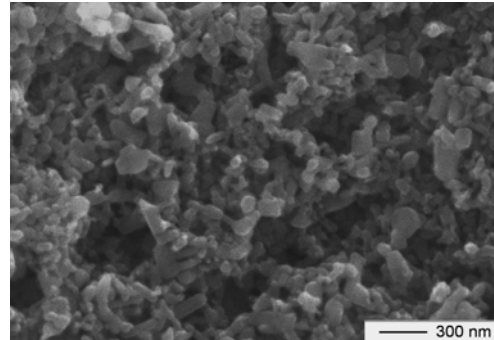


Abbildung 26: REM-Aufnahme des PdZn/ZnO-Nanopartikelkatalysators.

Abbildung 25 zeigt eine mikrostrukturierte, katalytisch beschichtete Aluminiumfolie [114]. Die Strömungskanäle wurden mit spanabhebenden Verfahren hergestellt (80 Kanäle pro Folie). Sie besitzen einen Querschnitt von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ bei einer Stärke der Böden und Stege von $50 \mu\text{m}$. Die in den Reaktor (Kap. 2.3) eingesetzten, katalytisch beschichteten Folien wurden auf eine Länge von 60 mm zugeschnitten. Für die Experimente zur Transportlimitierung (Kap. 4) und zur Umsetzung von Methylformiat in Abwesenheit von Wasser (Kap. 5.4) wurden zwei Folien in den Reaktor eingesetzt. Für alle weiteren Experimente wurden sechs Folien eingesetzt.

Abbildung 26 zeigt eine REM-Aufnahme [115] der katalytischen Schicht in einer höheren Auflösung. In der Aufnahme ist eine enge Partikelgrößenverteilung der Schicht zu erkennen. Das Massenverhältnis Pd zu ZnO-Nanopartikel beträgt 1/99 (Standardbeladung der gemessenen Katalysatoren 10/90).

3.1 Präparation des PdZn/ZnO-Nanopartikelkatalysators

In diesem Abschnitt werden beispielhaft Zahlenwerte für eine Ansatzgröße von 4 g des Trägermaterials ZnO und einer Beladung von 10 Massen-% Palladium angegeben [34]. Diese Beladung wurde für die katalytischen Experimente zu vorliegender Arbeit gewählt, um eine ausreichende Katalysatorstabilität zu gewährleisten.

Imprägnieren der ZnO-Nanopartikel mit Palladiumacetatlösung

In einem Rundkolben mit aufgesetztem CaCl_2 -Trockenrohr wird 0,931 g Palladiumacetat (ABCR) mit 75 ml Toluol (Merck-Schuchard p. a.) versetzt. Nach etwa 1 h hat sich eine orangebraune Lösung gebildet. In diese Lösung werden 4 g ZnO-Nanopartikel (Nanophase) gegeben und die bräunliche Suspension eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Zersetzung des Palladiumsalzes

Die imprägnierten Nanopartikel werden 2 h getempert (250 °C). Dadurch werden letzte Reste an Toluol entfernt und es kommt zu einer Zersetzung von Palladiumacetat zu vorwiegend metallischem Palladium neben kleineren Mengen Palladiumoxid. Dadurch ändert sich die Farbe der Pulverprobe von rotbraun nach schwarz.

Dispergieren der Nanopartikel in einer Polymerlösung

1 g Hydroxyethylcellulose (Merck-Schuchard 92 %) wird in 100 ml demineralisiertes Wasser gegeben und etwa 24 h gerührt. In dieser Zeit kommt es zur Ausbildung einer klaren Lösung. In 20 g dieser Lösung werden 3 g der imprägnierten Nanopartikel eingetragen und die Suspension 24 h gerührt, um Agglomerate zu zerstören.

Beschichtung mikrostrukturierter Folien

Die mikrostrukturierten Folien werden mit dieser schwarzen Suspension beschichtet. Dabei wird eine Trockenmasse von etwa 30 mg aufgebracht. Nach Trocknen an Luft werden die beschichteten Folien 5 h an Luft bei 450 °C calciniert. Dabei kommt es zum Abbrand des Polymers und zur Bildung von Palladiumoxid.

Legierungsbildung

Die Folien werden in einem Strom von 1 Vol.-% Wasserstoff in Argon bei einer Temperatur von 500 °C reduziert. Dabei kommt es innerhalb von 5 h zur Ausbildung der PdZn-Legierung.

Reproduzierbarkeit der Folienbeschichtung

Abbildung 27 zeigt die Masse der aufgetragenen Katalysatorschicht auf die mikrostrukturierten Folien am Beispiel von acht Folien einer präparierten Foliencharge. Da die Länge der Folien sehr gut bei 60 mm eingestellt werden kann, stammt die Größe der Fehlerbalken der ermittelten Messwerte hauptsächlich von der Bestimmung der Masse der aufgetragenen Schicht. Diese Masse wird durch Differenzwägung der beschichteten und unbeschichteten Folien ermittelt. Da die katalytisch wirksame Schicht eine viel geringere Masse

aufweist als die mikrostrukturierte Folie, ergeben sich durch Differenzwägung größere Fehler. In allen synthetisierten Folienchargen weichen die ermittelten Messwerte maximal 10 % vom Mittelwert, der durch die horizontale Linie in Abbildung 27 symbolisiert wird, ab. Es kann festgestellt werden, dass trotz Beschichtung von Hand die Masse der aufgetragenen Schicht innerhalb einer Foliencharge gut reproduzierbar ist.

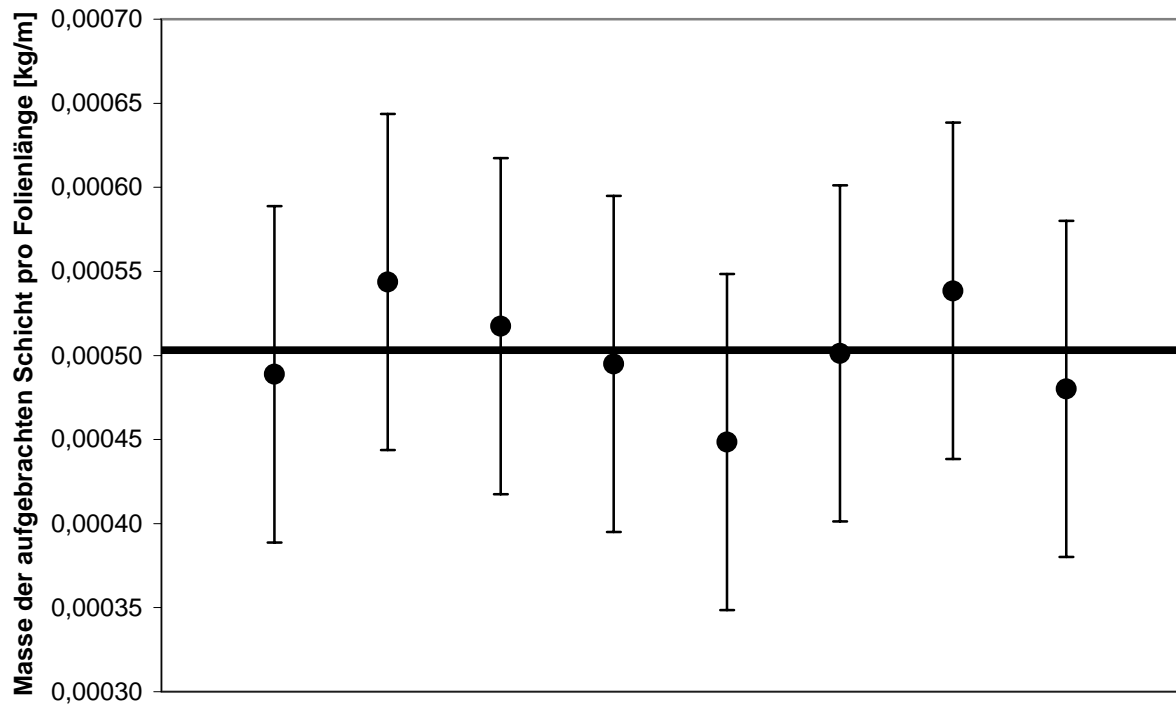


Abbildung 27: Statistische Auswertung der Folienbeschichtung.

3.2 Katalysatorcharakterisierung durch Röntgenbeugung

Heterogene Katalyse findet an einer Phasengrenze statt [116]; im Falle von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen wie der Methanol-Dampfreformierung an PdZn/ZnO-Katalysator an der Oberfläche des festen Katalysators. Durch Beugung von Röntgenstrahlen an Pulverproben wird die Volumenphase des Katalysators charakterisiert. Sie diente in erster Linie zur Überprüfung der Einzelschritte der Präparation.

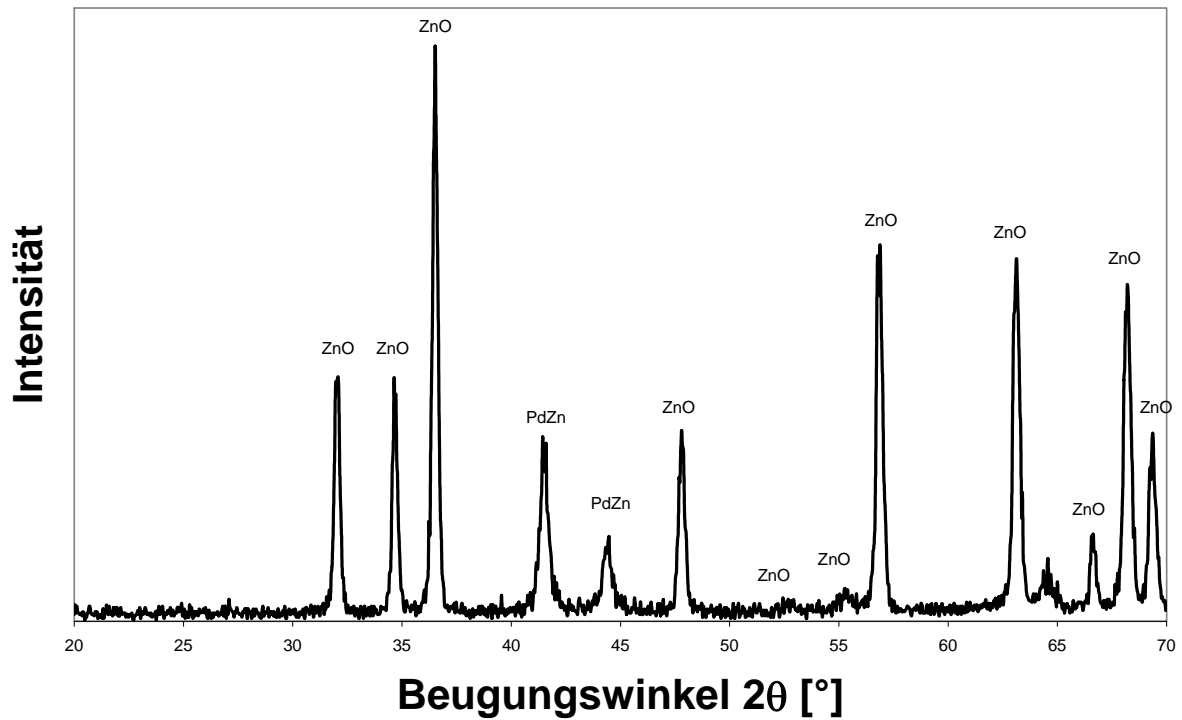


Abbildung 28: Röntgenbeugungsdiagramm einer Pulverprobe des PdZn/ZnO-Katalysators.

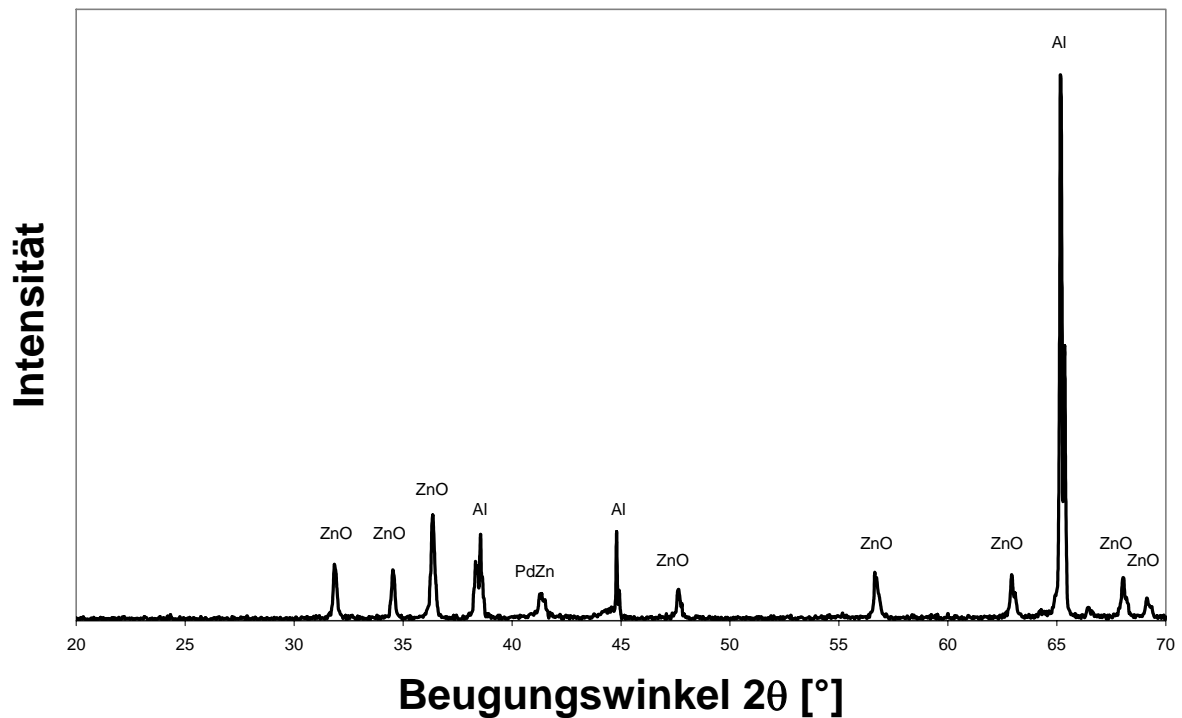


Abbildung 29: Röntgenbeugungsdiagramm einer katalytisch beschichteten mikrostrukturierten Folie.

Abbildung 28 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm einer Pulverprobe des PdZn/ZnO-Katalysators. Charakteristisch für die PdZn-Legierung ist der Reflex bei $2\theta = 40,2^\circ$ [117,118].

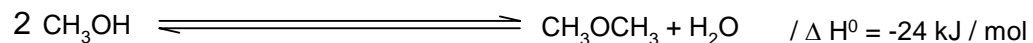
Abbildung 29 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm einer katalytisch beschichteten Folie. Der Reflex mit der größten Intensität ($2\theta = 65,2^\circ$) ist dem Folienmaterial zugeordnet [119]. Das beobachtete Signal-/Rauschverhältnis des für die PdZn-Legierung charakteristischen Signals ($2\theta = 40,2^\circ$) ist im Vergleich zur Pulverprobe wesentlich geringer (bei identischen Aufnahmebedingungen).

4 Experimentelle Voruntersuchungen

In Kapitel 4 werden Untersuchungen zur Blindaktivität des Reaktors sowie die eventuell im Reaktor auftretenden, limitierenden Einflüsse von Transportphänomenen auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit beschrieben. Durch diese Untersuchungen soll sichergestellt werden, dass die in Kapitel 5 vorgestellten Untersuchungen die Kinetik der Oberflächenreaktionen auf dem PdZn/ZnO-Katalysator reflektieren.

4.1 Untersuchungen auf Blindaktivität

Der Reaktor wurde bei verschiedenen Drücken (1-1000 mbar) und verschiedenen Temperaturen (200-350 °C) mit einer Reaktionsmischung (Trägergas, Wasser und Methanol) beaufschlagt. Es konnte im Massenspektrometer keine signifikante Veränderung der Signale beobachtet werden. Besonderes Augenmerk galt dabei der etwaigen Bildung von Dimethylether aus Methanol an der Reaktorwandung (Reaktionsgleichung 4).



Reaktionsgleichung 4: Dimethyletherbildung.

4.2 Transportphänomene

Zur Untersuchung der Reaktionsbedingungen der Methanol-Dampfreformierung auf eine eventuelle Limitierung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch Transportphänomene wurde die Diffusivität der Reaktandenmoleküle variiert (Kap. 1.4.1). Dies geschah

a) durch Wechsel des Trägergases von Argon als Standardträgergas zu Helium bzw. Stickstoff und

b) durch Absenkung des Gesamtdrucks auf 600 bzw. 800 mbar.

Die Vernachlässigbarkeit von Stofftransportprozessen wird bei konstanten Eingangspartialdrücken der Edukte sowie konstanter Verweilzeit im Reaktor

durch konstante Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsatzgrade angezeigt. Im Extremfall einer starken Filmdiffusionslimitierung wird durch die oben genannten Änderungen eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten maximal um denselben Faktor erwartet, mit der die Diffusionsgeschwindigkeit der am langsamsten diffundierenden Eduktkomponente (in allen Fällen Methanol) steigt. Bei nur teilweiser Transportlimitierung oder einem eventuellen Wechsel des Reaktionsmechanismus kann der beobachtete Effekt kleiner ausfallen.

4.2.1 Experimentelle Bedingungen

Die experimentellen Untersuchungen zum möglichen Vorliegen von äußerer Stofftransportlimitierung wurden bei einer konstanten mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 0,6 m/s durchgeführt: Das heißt, es wurde bei allen Experimenten eine konstante hydrodynamische Verweilzeit von 0,1 s bezüglich des Volumens der unbeschichteten Kanäle (96 mm^3) und einer mittleren Temperatur von 250 °C realisiert. Das Stoffmengenverhältnis Wasser/Methanol war stets 1/1. Die Eingangpartialdrücke von Wasser und Methanol waren je 50 mbar.

4.2.2 Messergebnisse

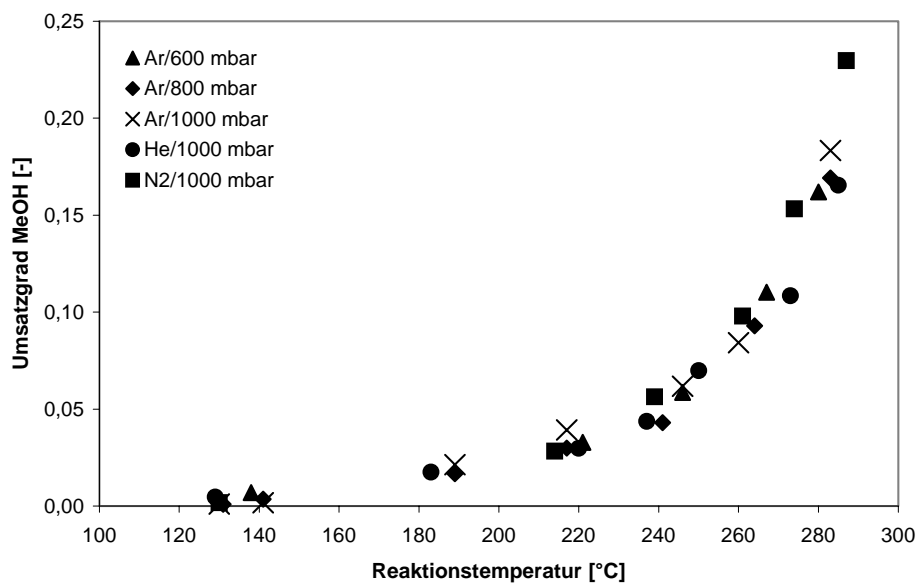


Abbildung 30: Umsatzgrade Methanol über der Temperatur bei verschiedenen Gesamtdrücken und Trägergasen.

Abbildung 30 zeigt die Umsatzgrade Methanol über der Temperatur bei verschiedenen Gesamtdrücken und Trägergasen.

4.2.3 Diskussion

Die in Abbildung 30 gezeigten Umsatzgrade von Methanol sind trotz Änderung der Diffusivität der Reaktandenmoleküle konstant. Abweichungen der einzelnen Messpunkte von der „wahren Ideallinie“ reflektieren die Ungenauigkeiten bei der Verwendung von Quadrupolmassenspektrometern zur Quantifizierung der Produktgaszusammensetzung (Kap. 2.2.2).

Binäre Diffusionskoeffizienten können mit einer Genauigkeit von 10 % mit Hilfe der Chapman-Enskog Gleichung (Gleichung 19) aus der molaren Masse der gasförmigen Komponenten und dem Gesamtdruck errechnet werden [120,121].

$D_{12} = \frac{0,0018583T^{1,5}[(M_1+M_2)/M_1M_2]^{0,5}}{(p\sigma_{12}^2\Omega)}$	D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
	T	absolute Temperatur [K]
	M	molare Masse [kg/kmol]
	p	Druck [Pa]
	σ	Stoßquerschnitt [10 ⁻¹⁰ m]
	Ω	Kollisionsintegral [-]
	1	bezüglich der Komponente 1
	2	bezüglich der Komponente 2

Gleichung 19: Chapman-Enskog Gleichung.

Das Kollisionsintegral Ω ist eine Funktion der Kraftkonstante ε_{12} , der Boltzmannkonstante k und der absoluten Temperatur T (Gleichung 20). Werte des Kollisionsintegrals sind in [120,121] angegeben.

$\Omega = f(kT)/\varepsilon_{12}$	Ω	Kollisionsintegral [-]
	k	Boltzmannkonstante 1,38*10 ⁻²³ J/K
	T	absolute Temperatur [K]
	ε	Kraftkonstante [J]
	1	bezüglich der Komponente 1
	2	bezüglich der Komponente 2

Gleichung 20: Abhängigkeit des Kollisionsintegrals von der Temperatur und den Kraftkonstanten des Lennard-Jones Potentials.

Die Kraftkonstanten ϵ_{12} und der Stoßquerschnitt σ_{12} können über die Gleichungen 21 und 22 berechnet werden. Werte für die Stoffgrößen σ und ϵ finden sich in [120,121].

$\epsilon_{12} = (\epsilon_1 \epsilon_2)^{0,5}$	ϵ	Kraftkonstante [J]
	1	bezüglich der Komponente 1
	2	bezüglich der Komponente 2

Gleichung 21: Berechnung der Kraftkonstante ϵ_{12} .

$\sigma_{12} = 0,5(\sigma_1 + \sigma_2)$	σ	Stoßquerschnitt [10^{-10}m^2]
	1	bezüglich der Komponente 1
	2	bezüglich der Komponente 2

Gleichung 22: Berechnung des Stoßquerschnitts σ_{12} .

Die binären Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Wasser,Trägergas}}$ und $D_{\text{Methanol,Trägergas}}$ wurden auf Basis der Chapman-Enskog Gleichung bei einer mittleren Temperatur von 250 °C und verschiedenen Gesamtdrücken berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 31 gezeigt.

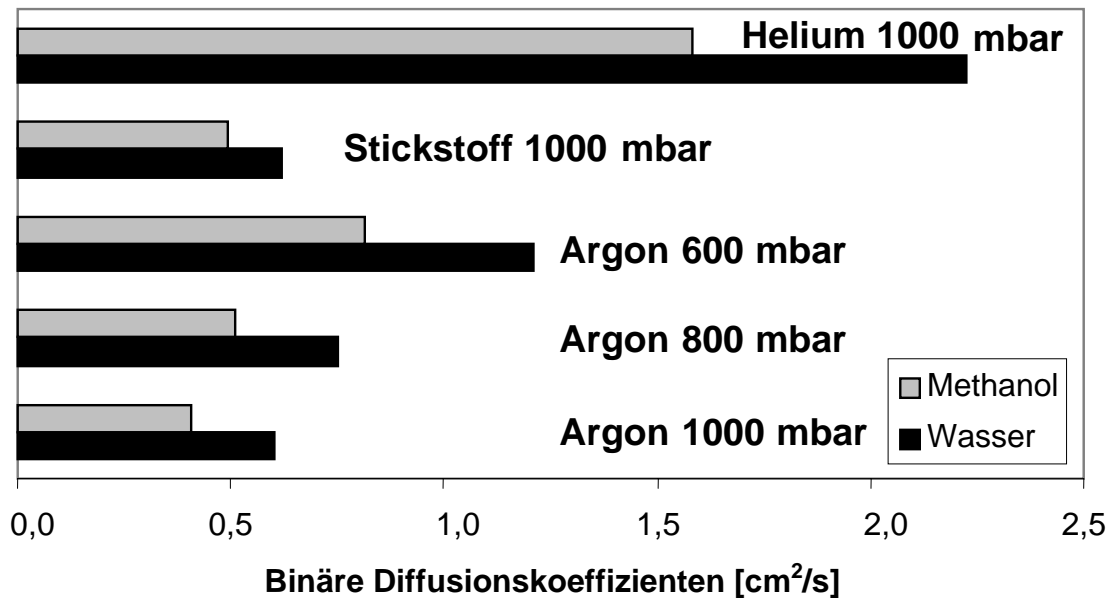


Abbildung 31: Diffusionskoeffizienten der Eduktmoleküle bei verschiedenen Trägergasen und Gesamtdrücken.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten zeigt, dass in allen vorliegenden Fällen Methanol die am langsamsten diffundierende Eduktkomponente ist. Mit Hilfe der für Methanol errechneten Diffusionskoeffizienten können für

die verschiedenen Reaktionsbedingungen bei einer starken Diffusionslimitierung des Basisexperiments (Ar/1000 mbar) die maximal zu erwartenden Umsatzgrade errechnet werden (Abbildung 32). Grundlage für die Rechnungen ist das Basisexperiment bei einem Gesamtdruck von 1000 mbar und Argon als Trägergas.

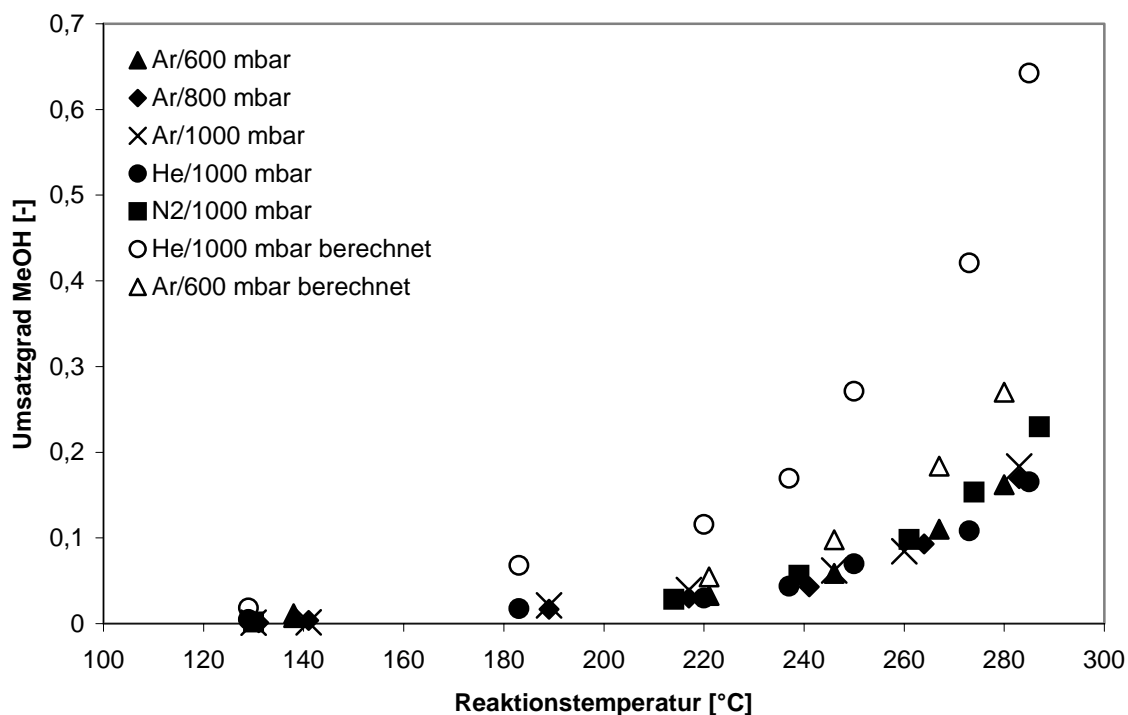


Abbildung 32: Umsatzgrade Methanol im Fall einer starken Filmdiffusionslimitierung bei Wechsel des Trägergases zu Helium bzw. Absenkung des Gesamtdrucks auf 600 mbar (lichte Symbole) im Vergleich zum Referenzexperiment (1000 mbar, Argon als Trägergas, Kreuze).

Bei den Randbedingungen der verwendeten Versuchsapparatur zeigt die Änderung des Trägergases von Argon nach Helium eine größere mögliche Änderung der Umsatzgrade als die Reduzierung des Gesamtdrucks von 1000 mbar auf 600 mbar.

Die Diffusionskoeffizienten für die Edukte könnten durch Absenkung des Partialdrucks des Trägergases weiter erhöht werden. Wenn eine Strömungsapparatur mit einem Sättigersystem benutzt wird (wie in dieser Arbeit), sind die Partialdrücke des verwendeten Trägergases und der Edukte jedoch nicht unabhängig von einander einstellbar. Im Gang zu tiefen Trägergaspartialdrücken wird eine Grenze erreicht, wenn die Betriebstemperatur des Sättigers sich dem Siedepunkt der flüssigen Komponente nähert. Die erfolgreiche Anwendung der Variation des Trägergaspartialdrucks zur Untersuchung auf äußere Stoff-

transportlimitierung in einer UHV-Apparatur mit Rührkessel-Rückmischverhalten wurde von Hahn [7-9] erfolgreich demonstriert. Bei diesen Arbeiten zur Oxidation von Kohlenstoffmonoxid an Edelmetallkatalysatoren wurde der Inertgaspartialdruck und somit auch die Knudsenzahl systematisch variiert. Im Gang zu kleinen Inertgaspartialdrücken blieb der Umsatz an Kohlenstoffmonoxid bei gegebenen Reaktionstemperaturen konstant, bis zu bestimmten Werten an Inertgaspartialdrücken, bei denen die Umsätze an Kohlenstoffmonoxid zu steigen begannen. Dies markiert den Übergang von Transportlimitierung zu kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen. Bei Verwendung von katalytisch beschichteten Mikrokanälen kann dieser Übergang bei höheren Drücken beobachtet werden (Abbildung 5). Die Knudsenzahl wird durch Verkleinerung der charakteristischen Dimension zusätzlich erhöht. In besonders kleinen mikrostrukturierten Kanälen können schon bei Atmosphärendruck Molekularströmungsbedingungen erreicht werden [122]. Im Mikrokanal liegt dann Molekularströmung vor. Stöße mit der katalytisch aktiven Wand sind signifikant häufiger als Stöße der Moleküle untereinander. Der Übergang von Transportkontrolle zu kinetischer Kontrolle führt zu höheren beobachteten Umsatzgraden.

Ein weiteres Indiz für die kinetische Kontrolle der Reaktionsbedingungen ist die typische Arrheniusform der Umsatzkurve über der Temperatur (Abbildung 30). Auf Basis der Chapman-Enskog Gleichung (Gleichung 19) wurde der binäre Diffusionskoeffizient von Methanol in Argon für eine Temperatur von 200-300 °C berechnet (Abbildung 33).

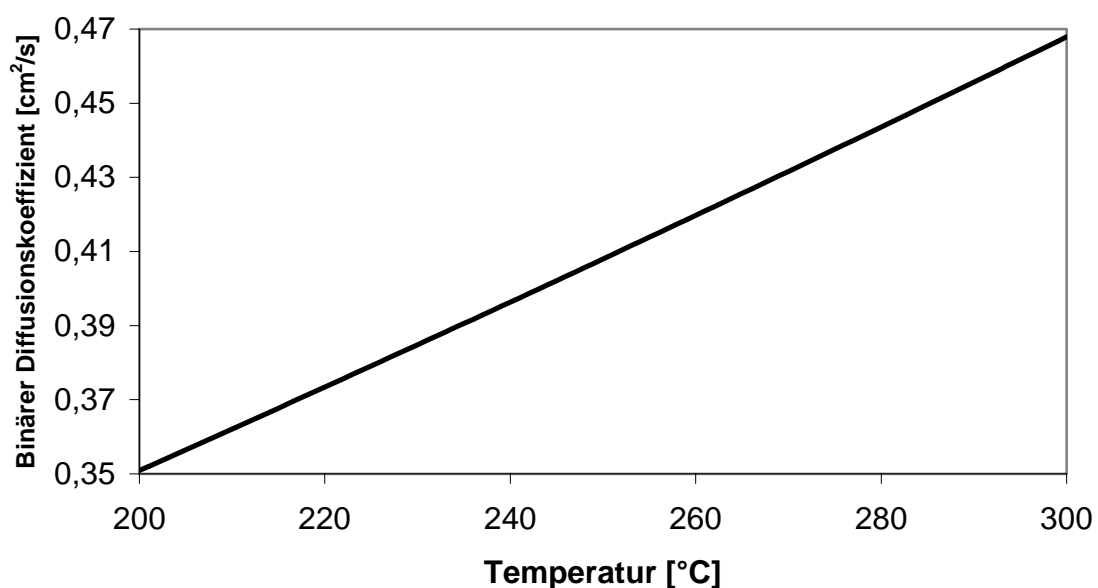


Abbildung 33: Binärer Diffusionskoeffizient von Methanol in Argon im Temperaturbereich von 200-300 °C.

Der Diffusionskoeffizient zeigt einen nahezu linearen Anstieg. Entsprechend muss die Umsatzkurve für Methanol bei vollständiger Transportkontrolle über der Temperatur ansteigen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass bei den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht mit dem Einfluss von Transporteffekten gerechnet werden muss und die ermittelten Umsätze die chemische Kinetik reflektieren. Die Untersuchungen zum Stofftransport im Mikrostrukturreaktor wurden von Kölbl et al. teilweise veröffentlicht [123].

5 Experimentelle Untersuchungen im Strömungsreaktor

5.1 Untersuchungen zum Aktivitätsverhalten

Der zu vorliegender Arbeiten verwendete PdZn/ZnO-Katalysator und Mikrostrukturreaktor (Kap. 2 und 3) ist nahezu identisch mit dem Katalysatorsystem und dem Reaktor, den Pfeifer [34] für Untersuchungen bei höheren Drücken ($p_{\text{ges}} = 2\text{-}5 \text{ bar}$, $p_{\text{MeOH}} = 70\text{-}750 \text{ mbar}$) verwendete. Sowohl bei Pfeifer [34], als auch in vorliegender Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung frisch präparierter Katalysatoren zwischen dem ersten und den weiteren Reaktionszyklen die katalytische Aktivität der verwendeten Katalysatorbeschichtung zurückgeht und ein Zustand konstanter Aktivität erreicht wird. Dies wird in Abbildung 34 illustriert. Die Kreuze symbolisieren die Erstmessung an einer frisch präparierten Katalysatorprobe. Zwischen der Reaktionstemperatur und dem Methanolumsatz besteht unterhalb $280 \text{ }^\circ\text{C}$ ein linearer Zusammenhang. Dies stimmt mit Ergebnissen von Pfeifer [34] bei hohen Drücken überein. Bei weiteren Messungen die in Abbildung 34 durch leichte Symbole gekennzeichnet sind, wird eine Verringerung der Aktivität des Katalysators beobachtet. Diese Verringerung der Aktivität wurde auch von Pfeifer für Hochdruckmessungen [34] beobachtet, der Effekt war aber dort viel geringer. Ab dem zweiten Messzyklus zeigt sich, ebenfalls in Übereinstimmung mit den Hochdruckuntersuchungen, eine typische Arrheniusform der Umsatzkurve. Bei höheren Umsätzen und hohem Druck [34] konnte im Vergleich zu vorliegenden Experimenten ein S-Form des Umsatzes über der Temperatur beobachtet werden, die auf eine positive Reaktionsordnung bezüglich Methanol hinweist.

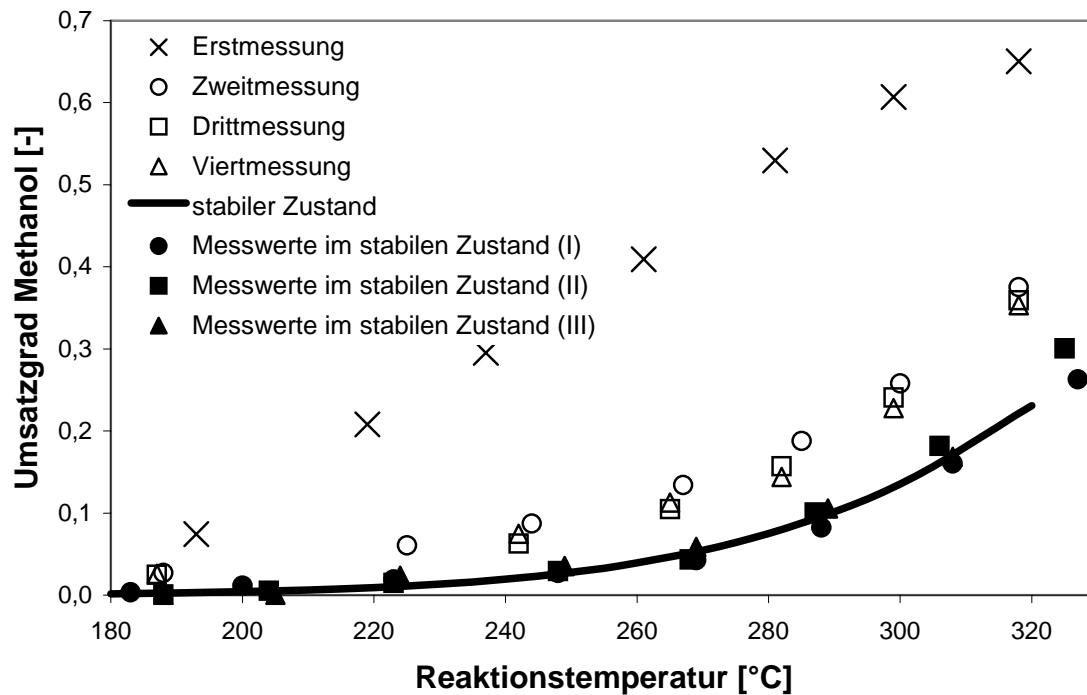


Abbildung 34: Aktivitätsverhalten des PdZn/ZnO-Nanopartikelkatalysators.

Als Konsequenz des beobachteten und reproduzierten Stabilitätseffekts des Katalysatorsystems wurden für kinetische Untersuchungen nur Messdaten verwendet, bei denen eine stabile Aktivität des Katalysators erreicht war. Die in Abbildung 34 durch gefüllte Symbole dargestellten Messpunkte repräsentieren drei Kontrollexperimente zur Überprüfung der stabilen Aktivität, die in Abbildung 34 durch die durchgezogene Linie dargestellt wird.

Die Kontrollexperimente wurden unter konstanten Bedingungen durchgeführt:

- Eingangspartialdrücke Methanol und Wasser je 50 mbar
- Trägergas Argon
- Hydrodynamische Verweilzeit 0,2 s bezüglich der unbeschichteten Mikrokanäle und der mittleren Temperatur von 250 °C
- Strömung gegen Atmosphärendruck

Um die Gründe für das unterschiedliche Aktivitätsverhalten von Messungen bei hohen und niedrigen Partialdrücken zu erhalten, wurde nach Unterschieden zwischen den Bedingungen von Pfeifer [34] und denen der vorliegenden Arbeit gesucht. In vorliegender Arbeit wurde ein Methanol/Wasserverhältnis von 1/1 als Standard verwendet, während von Pfeifer standardmäßig ein Über-

schuss an Wasser (1/2) verwendet wurde. Hintergrund für diesen Unterschied ist, dass im Wasserüberschuss die Bildung von Kohlenstoffmonoxid als Nebenprodukt minimiert werden kann - wichtig bei einer möglichen Implementierung der Methanol-Dampfreformierung in PEM-Brennstoffzellenfahrzeugen. Bei einem Wasser/Methanolverhältnis von 1/1 lassen sich mit verwendetem Sättigersystem im Reaktor höhere Methanol-Partialdrücke realisieren. Ausserdem wurde in vorliegender Arbeit bei auch bei höheren Temperaturen (über 300 °C) gemessen. Die Hochdruckmessungen [34] wurden üblicherweise bis zu einer Temperatur von 280-290 °C durchgeführt. Ein „Einfahren“ frisch präparierter Katalysatorproben bei niedrigeren Temperaturen (bis 280 °C) zur Verhinderung von eventuell auftretenden Sinterungsphänomenen sowie ein Wasserüberschuss (Wasser/Methanol = 1,5), der eine mögliche Verkokung durch Methanol verhindern soll, hatte in vorliegender Arbeit jedoch keine Auswirkung auf den Aktivitätsverlust frisch präparierter Katalysatorproben von der ersten zu den weiteren Messungen gezeigt. Prinzipiell kommen als Desaktivierungsmechanismen Sinterungsphänomene, Katalysatorvergiftung, Phasenumwandlungen des festen Katalysators, Austragung der Aktivkomponente aus dem Reaktor durch Bildung flüchtiger Verbindungen sowie mechanische Zerstörung des Katalysators durch Abrieb und Erosion in Frage [124,125]. Im Falle der Katalysatorvergiftung unterscheidet man zwischen Selbstvergiftung und Fremdvergiftung. Fremdvergiftung liegt vor, wenn unerwünschte Komponenten im generierten Eduktstrom zu einer Blockierung oder Zerstörung der aktiven Zentren des Katalysators führen. Selbstvergiftung liegt vor, wenn der destruktive Effekt vom Edukt der chemischen Reaktion selbst ausgeht. Prominentestes Beispiel hierfür ist die Bildung von Koksdepositen auf Katalysatoren beim Umsetzen kohlenstoffhaltiger Ausgangsverbindungen. Desaktivierung von Legierungskatalysatoren ist durch die Entmischung der Legierung bei hohen Temperaturen denkbar [126]. Bei der Verwendung geträgerter Katalysatoren ist die Maskierung der Aktivkomponente durch Träger, speziell bei höheren Temperaturen, möglich. Dies wurde von Hong et al. [44] für den Pd/ZnO-Katalysator gezeigt.

Um eine mögliche Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung zu überprüfen, wurde Methanol in Abwesenheit von Wasser im Mikrostrukturreaktor umgesetzt (Kap. 5.2). Für die Umsetzung von Methanol auf Kupfer- und Pd-Katalysatoren kommt neben der Verkokung des Katalysators die Desaktivierung durch Bildung von Paraformaldehyd aus einer adsorbierten Formaldehydspezies, einem postulierten Intermediat der Methanol-Dampfreformierung in Frage [54]. Diese Deaktivierung wurde von Davis et al. [62] für die Pd(111)-Oberfläche und von Sexton et al. [127] für die Cu(110)-Oberfläche in UHV-Experimenten gezeigt. Die Polymerisation höherer Aldehyde erfolgt aus sterischen Gründen weniger leicht [63]. Paraformaldehyd oder Polyoxymethylen

(POM) ist bei Raumtemperatur stabil und bildet die Basis kommerziell erhältlicher Polymere (Delrin[®], Celcon[®] [128]). Beim Erhitzen tritt Depolymerisation auf [129]. Es ist davon auszugehen, dass Paraformaldehyd durch Koordination der Sauerstoffatome mit dem Metallsubstrat auch bei höheren Temperaturen auf dem Katalysator stabil ist (Abbildung 35 [62]).

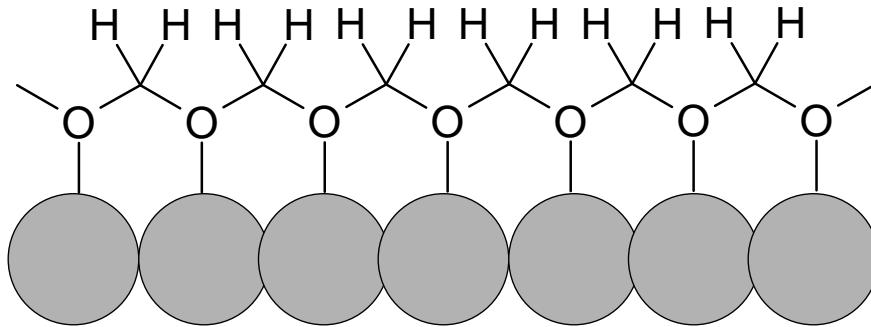
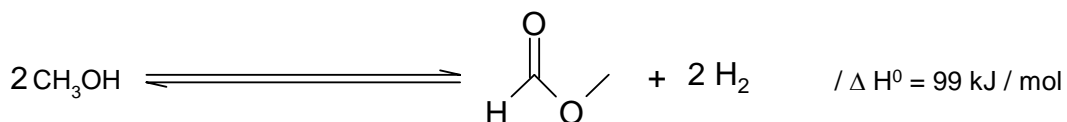


Abbildung 35: Adsorption von Paraformaldehyd.

5.2 Dosierung von Methanol in Abwesenheit von Wasser

Um einen möglichen Desaktivierungsmechanismus durch Koksdeposite bei geringen Wasserpartialdrücken zu überprüfen, wurde der PdZn/ZnO-Katalysator in Abwesenheit von Wasser etwa 11 Tage mit Methanol beaufschlagt.

Als Reaktionsprodukte der Methanolumsetzung über Kupfer- und PdZn-Katalysatoren werden die Reaktionsprodukte Wasserstoff, Methylformiat (Reaktionsgleichung 5) und Kohlenstoffmonoxid als Nebenprodukt beobachtet [53,54,130].



Reaktionsgleichung 5: Bildung von Methylformiat aus Methanol.

Als Bildungsmechanismus kommen die Schritte 2 und 4 in Abbildung 6 (Kap. 1.5) in Betracht. Alternativ ist auch eine Bildung aus zwei Äquivalenten Formaldehyd vorstellbar. Letzterer Mechanismus wurde von Takezawa et al. durch Verwendung isotopenmarkierter Ausgangssubstanzen verworfen [55]. Es wurde gezeigt, dass die Bildung von Methylformiat auch aus Formaldehyd alleine möglich ist; diese Reaktion verläuft allerdings viel langsamer. 1933

wurde erstmals über die Bildung von Methylformiat über Kupferkatalysatoren berichtet [130]. Tonner et al. [54] geben 1984 eine umfangreiche Übersicht über die Untersuchung an verschiedenen Kupferkatalysatoren. Umsätze und Selektivitäten wurden bei einer Temperatur von 220 °C in einer Normaldruckströmungsapparatur untersucht. Es wurden Umsätze zwischen 4 und 31 % und Selektivitäten zwischen 62 und 95 % beobachtet. Neben Methylformiat wurde Kohlenstoffmonoxid als Nebenprodukt beobachtet. Nach Tonner et al. [54] entsteht CO über Kupferkatalysatoren durch Decarbonylierung von Methylformiat. Die Katalysatoren wurden je drei Stunden einem Methanol-Volumenstrom ausgesetzt. In dieser Zeit wurde mit Ausnahme von Raneykupfer kein Verlust an Aktivität festgestellt. Als Desaktivierungsmechanismus an Raneykupfer wird die Bildung von Paraformaldehyd vorgeschlagen. Die Bildung von Methylformiat war unter gegebenen Reaktionsbedingungen gleichgewichtslimitiert [54].

Eine weitere Motivation für die Untersuchung der Methylformiatbildung aus Methanol ist die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Methanol-Dampfreformierung. In Untersuchungen [52-54] über Kupferkatalysatoren wurde gezeigt, dass die Methanol-Verbrauchsgeschwindigkeit bei der Methylformiatbildung doppelt so groß ist wie bei der Methanol-Dampfreformierung. Dies wird als Hinweis gewertet, dass Methylformiat (im postulierten Mechanismus wird aus Methylformiat wieder ein Äquivalent Methanol frei) Teil des Reaktionsmechanismus der Methanol-Dampfreformierung ist (Abbildung 6, Kapitel 1.5) und die Bildung von Methylformiat geschwindigkeitsbestimmend ist. Von Takezawa et al. [55] wurde berichtet, dass die Umsetzung von Methylformiat über Cu/ZnO etwa 30 Mal schneller ist als die Geschwindigkeit der Methanol-Dampfreformierung unter identischen Reaktionsbedingungen. Jiang et al. [53] fanden für die Methanoldehydrierung über Raneykupfer bei einer Messzeit von etwa zwei Stunden bei 220 °C Desaktivierung. Die Anfangsaktivität ließ exponentiell nach. Die Selektivität der Methylformiatbildung wird zu 95 % angegeben. Es wird keine Auftragung der Selektivität über die Messzeit angegeben. Jiang et al. haben die Umsetzung von Methanol über Kupfer im Wasserunterschuss untersucht (Wasser/Methanol = 0-1). Dabei konnte gezeigt werden, dass bis zu einem Wasserunterschuss im Intervall von 0,25 bis 1 (Wasser/Methanol) die Bildung von Methylformiat nahezu völlig unterdrückt wird und dann bis zur vollständigen Abwesenheit von Wasser etwa linear ansteigt. Weiterhin wurde von Jiang et al. gezeigt, dass der desaktivierte Kupferkatalysator durch Wasserdampfbehandlung wieder auf seine ursprüngliche Aktivität bezüglich der Methanoldehydrierung gebracht werden kann. Takezawa et al. [40] geben für den PdZn-Katalysator an, dass die Bildung von Methylformiat bei einem Wasserunterschuss zwischen 0,5 und 1 (Wasser/Methanol) völlig verhindert wird. Wenn dies in der Literatur

nicht explizit vermerkt war, ist das doch ein Hinweis, dass die Adsorption von Wasser in den untersuchten Katalysatorsystemen eine herausragende Rolle spielt. Iwasa et al. [131] geben für den PdZn-Katalysator die Selektivität der Methanoldehydrierung über der Verweilzeit an. Im Vergleich mit dem Methanolumsatz wird geschlossen, dass CO ein Konsekutivprodukt ist und dieses aus der Decarboxylierung von Methylformiat entsteht. Für den Kupferkatalysator wird neben den Hauptprodukten Wasserstoff, Methylformiat und Kohlenstoffmonoxid von der Bildung von Kohlenstoffdioxid und Dimethylether als Nebenprodukte berichtet [53,54]. Dazu werden von Jiang et al. [53] keine Mengenangaben gemacht. Die Selektivität bezüglich CO₂ wird als kleiner 0,2 % angegeben. Für den PdZn-Katalysator werden keine Angaben zu Nebenprodukten gemacht [39,131,132]. In der Literatur zum PdZn-Katalysator wird im Gegensatz zum Kupferkatalysator nicht über Vergiftungsphänomene durch den Produktstrom berichtet [40,53,54,131,132]. Im Vergleich zum PdZn-System ist der Cu/ZnO-Katalysator ein intensiv untersuchtes System, das als Katalysator zur Methanolsynthese höchste industrielle Relevanz besitzt [82,85].

5.2.1 Experimentelle Bedingungen

Die in Kapitel 2 beschriebene Versuchsanordnung wurde bei den Experimenten zur Methanoldehydrierung als Normaldruckströmungsapparatur mit Strömung gegen Atmosphärendruck betrieben. Die Verweilzeit im Mikrostrukturreaktor wurde bei 0,2 s bezüglich der unbeschichteten Mikrokanäle gehalten. Der Eingangspartialdruck betrug 50 mbar; Argon wurde als Trägergas benutzt. Die Reaktionstemperatur betrug 250 °C.

5.2.2 Messergebnisse

Als Reaktionsprodukte der Methanolumsetzung wurden die Reaktionsprodukte Wasserstoff, Methylformiat und Kohlenstoffmonoxid beobachtet. Es wurde über den gesamten Zeitraum eine transiente Aktivität und Selektivität des Katalysators beobachtet (Abbildung 36 und 37). Die Beobachtung des Messsignals bei $m/z = 46$ (charakteristisch für die Bildung von Dimethylether) ergab, dass die Erhöhung des Messsignals etwa doppelt so groß war wie das Rauschen des Signals. Damit kann gezeigt werden, dass die Bildung von Dimethylether signifikant höher als unter den Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung ist. Die Umsatzgrade, die sich aus der Auswertung des Messsignals bei $m/z = 31$ ergeben, zeigt Abbildung 36. Der detektierte Ionenstrom bei $m/z = 31$ setzt sich aus den Methoxyfragmenten von Methanol und gebildetem Methylformiat zusammen. Der Anteil, der vom Reaktionsprodukt Methylformiat stammt,

lässt sich durch Auswertung des Ionenstroms bei $m/z = 60$ errechnen. Wird dieser Anteil vom detektierten Gesamtionenstrom abgezogen, lässt sich Methanol quantifizieren (Abbildung 36). Da bis zu 20 % des Ionenstroms bei $m/z = 31$ von Methylformiat stammen, weisen die Messwerte in Abbildung 36 eine größere Streuung auf. In Abbildung 37 ist die sich zeitlich ändernde Selektivität zu Methylformiat dargestellt.

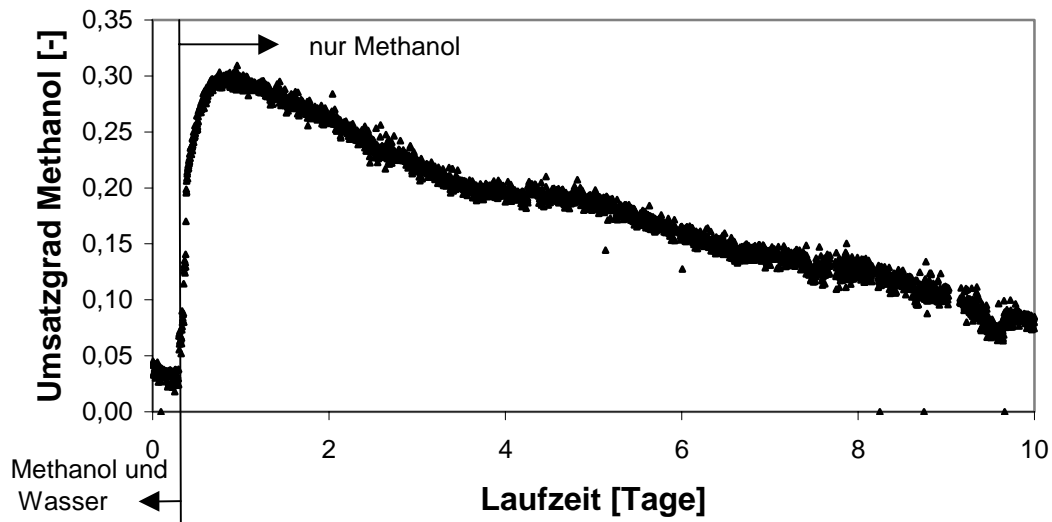


Abbildung 36: Umsatzgrade Methanol bei Methanoldosierung in Abwesenheit von Wasser.

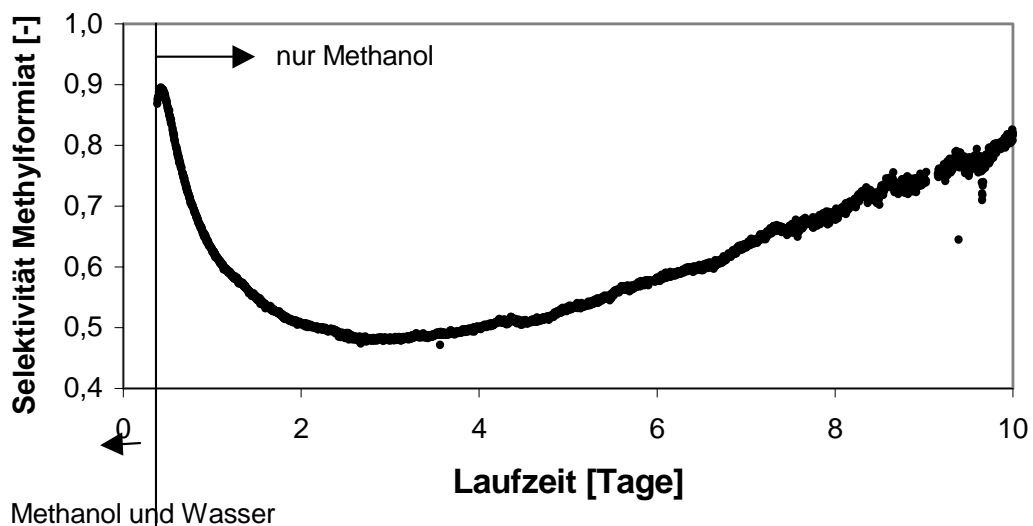


Abbildung 37: Selektivität zu Methylformiat bei Methanoldosierung in Abwesenheit von Wasser

Zur Überprüfung der Kalibrierung von Methylformiat (hoher Dampfdruck und geringer Empfindlichkeitsfaktor im Massenspektrometer) und vor dem Hinter-

grund der geringen Langzeitstabilität der Kalibrierung des Quadrupolmassenspektrometers wurde eine Wasserstoffbilanz des Experiments erstellt (Abbildung 38).

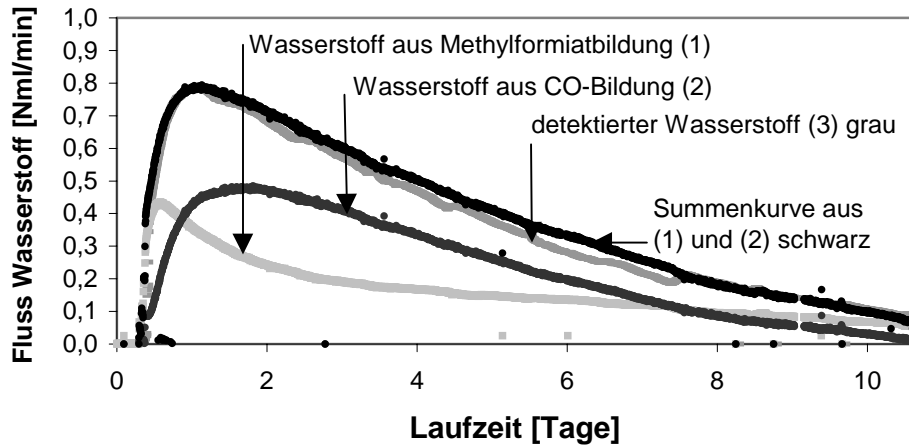


Abbildung 38: Bilanzierung der Wasserstoffströme

Es wurden die Wasserstoffströme, die sich aus den detektierten CO-Strömen (Kurve 2) und den detektierten Methylformiatströmen (Kurve 1) berechnen, summiert (schwarze Summenkurve) und mit dem gemessenen Wasserstoffströmen (Kurve 3) verglichen. Es kann festgestellt werden, dass die zur Bilanzierung verwendeten Massenspektrometersignale ($m/z = 2$, $m/z = 28$ und $m/z = 60$) in guter Übereinstimmung miteinander stehen und von einer korrekten Quantifizierung der dargestellten Komponenten ausgegangen werden kann.

5.2.3 Folgeexperiment: Methanol-Dampfreformierung

Intention bei der Planung dieses Experimentes war, Rückschlüsse auf mögliche Desaktivierungsmechanismen zu finden. Eine Desaktivierung bezüglich der Methanol-Dampfreformierung ist durch Verkokung des Katalysators besonders bei unterstöchiometrischen Mengen an Wasser denkbar. Daher wurde nach Beendigung dieses Experimentes zur Methanoldehydrierung Wasser im Eduktstrom zugeschaltet und ein Experiment zur Methanol-Dampfreformierung unter Standardbedingungen durchgeführt. Es konnte ein konstanter Stickstoffuntergrund (Normaldruckexperiment) gefunden werden und somit die Selektivität auf Kohlenstoffbasis ($X_{CO_2}/(X_{CO_2}+X_{CO})$) bestimmt werden (Abbildung 39). Es wurde ein übliches Selektivitätsverhalten des PdZn-Katalysators [34], sowie eine erhöhte Aktivität bezüglich des stabilen Zustands gefunden (durch lichten Dreiecke in Abbildung 40 symbolisiert).

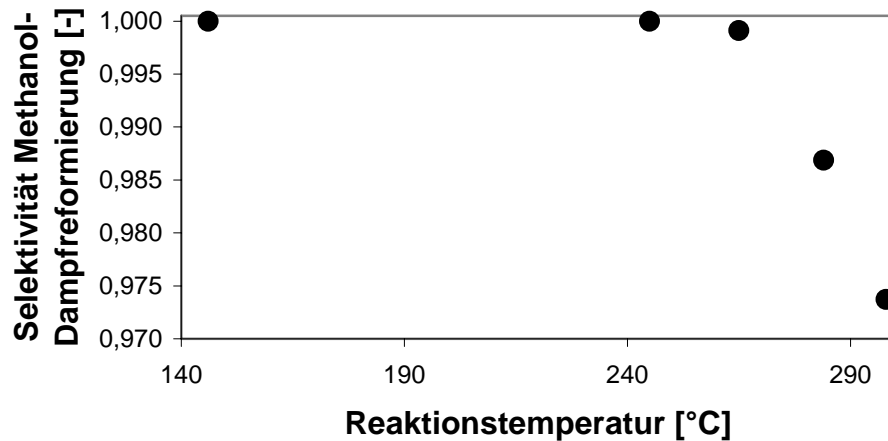


Abbildung 39: Selektivität der Methanol-Dampfreformierung nach dem Dehydrierungsexperiment in Abwesenheit von Wasser (Die korrespondierenden Umsatzgrade sind in Abbildung 40 durch Dreiecke dargestellt).

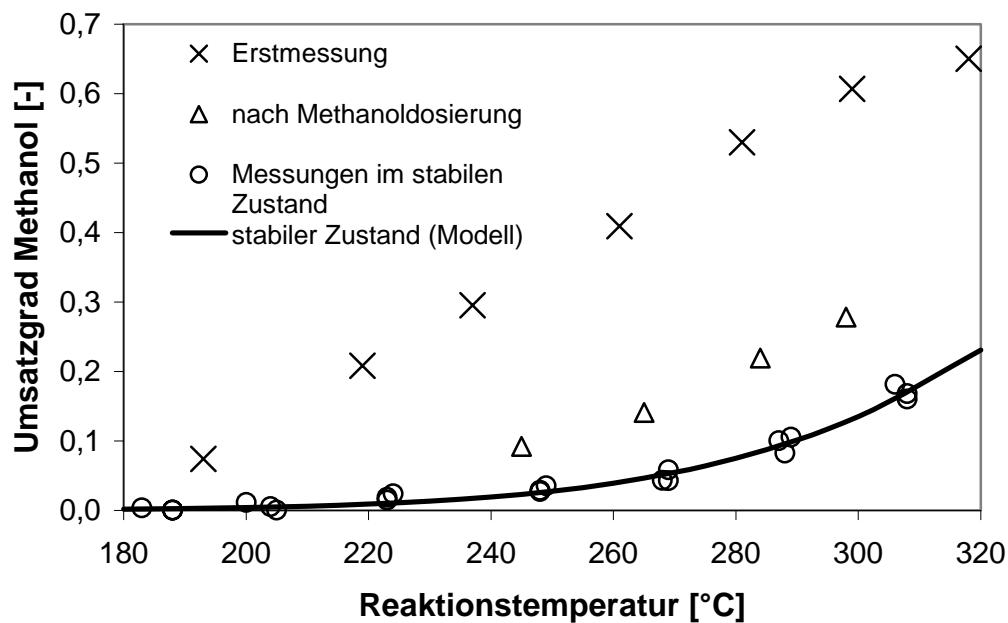


Abbildung 40: Aktivitätsverhalten des PdZn/ZnO-Katalysators nach Dosierung von Methanol in Abwesenheit von Wasser (vergleiche Abbildung 34).

Wider Erwarten hatte die Beaufschlagung des Katalysators mit Methanol keine negativen Auswirkungen auf die Katalyse der Methanol-Dampfreformierung. Es konnte sogar eine erhöhte Aktivität des PdZn-Katalysators bezüglich der Methanol-Dampfreformierung gefunden werden.

5.2.4 Diskussion

Die Abwesenheit von Wasser bei der Umsetzung von Methanol führt zu einer gesteigerten Aktivität des Katalysators bezüglich der Methanol-Dampfreformierung im anschließenden Kontrollexperiment.

In Übereinstimmung mit der Literatur für den Kupfer- und den PdZn-Katalysator erhält man neben Wasserstoff Methylformiat und Kohlenstoffmonoxid als Hauptreaktionsprodukte. Als Nebenprodukt wurde die Bildung von Dimethylether festgestellt. Die Genauigkeit des verwendeten Quadrupolmassenspektrometers ließ allerdings keine Quantifizierung zu. Die am Anfang und am Ende des beschriebenen Experiments festgestellten Selektivitäten stimmen ebenfalls mit den Literaturdaten überein [40,53,54,131,132]. Mit vorliegendem Experiment kann erstmals über ein transientes Selektivitätsverhalten bei der Methanoldehydrierung berichtet werden. Durch das anschließende Experiment zur Methanol-Dampfreformierung konnte gezeigt werden, dass der PdZn-Katalysator im untersuchten Zeitraum nicht signifikant verkocht. Die Aktivität des PdZn-Katalysators bezüglich der Methanol-Dampfreformierung war nach dem Experiment höher als davor. Die Steigerung der Gesamtaktivität bezüglich der Methanol-Dehydrierung bis zu einem Maximum nach etwa einem Tag Laufzeit könnte mit der Zeit erklärt werden, die benötigt wird, letzte Reste von adsorbiertem Wasser von Katalysator und der Verrohrung der Versuchsanlage zu spülen. Es ist sowohl für den Kupfer- als auch den PdZn-Katalysator bekannt, dass kleine Mengen Wasser im Produktgasstrom die Bildung von Methylformiat nachhaltig verhindern [40,53]. Die sinkende Aktivität im weiteren Verlauf des Experiments ist vermutlich auf die Bildung von Paraformaldehyd zurückzuführen. Diese wurde sowohl in Oberflächenuntersuchungen (EELS, UPS) [63,127] als auch bei Untersuchungen bei hohem Druck [133] (IR-Spektroskopie) nachgewiesen. Paraformaldehyd zersetzt sich, wenn es Wasserdampf bei hohen Temperaturen ausgesetzt wird [53].

Die Bildung von Methylformiat und Kohlenstoffmonoxid (Abbildung 38) zeigen offensichtlich verschiedene Desaktivierungskinetiken. Daraus resultiert ein in Abbildung 37 dargestelltes, transientes Selektivitätsverhalten. Im Fall der Bildung von Paraformaldehyd liegt ein selektives „Polymerfouling“ vor. Dies ist ein Hinweis, dass mindestens zwei verschiedene katalytisch aktive Zentren im untersuchten Katalysatorsystem vorliegen. Weiterhin ist bemerkenswert, dass die Methanol-Verbrauchsgeschwindigkeit im Maximum etwa um den Faktor 10 höher ist als im stabilen Zustand des Katalysators (Abbildung 34 und 36). Jiang et al. [53] berichten für Kupferkatalysatoren von derselben Verbrauchsgeschwindigkeit und werten dies als Hinweis für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dies kann auf eine starke Adsorptionsfähig-

keit von Wasser an den aktiven Zentren des Katalysators hindeuten und steht in Übereinstimmung mit den Aussagen sowohl für das Cu- als auch das PdZn-System, dass auch bei Wasser im Unterschuss die Methanol-Dampfreformierung über die Methanol-Dehydrierung dominiert. Jiang et al. berichten für das Kupfersystem von einer konstanten Aktivität des Katalysators (Selektivität = 1) im Gang von stöchiometrischen Wasser/Methanolverhältnissen bis zu einem Wasser/Methanolverhältnis von etwa 0,25. Ähnliches wird von Takezawa et al. [40] für den PdZn-Katalysator berichtet. Dort wurde konstante Aktivität (Selektivität = 0,7) bis zu einem Wasser/Methanol-Verhältnis von 0,5 erhalten. Eine Verkokung des Katalysators bei kleinen Wasserpartialdrücken kann als Desaktivierungsmechanismus (Kap. 5.1) aufgrund der Experimente weitgehend ausgeschlossen werden. Ebenso kann die Desaktivierung durch mechanische Zerstörung als alleiniger Desaktivierungsmechanismus (irreversibler Mechanismus) ausgeschlossen werden.

Denkbar ist eine Desaktivierung durch Segregation der Legierungskomponenten, die unter bestimmten Voraussetzungen energetisch begünstigt ist [134] (reversibler Mechanismus). Der reaktivierende Effekt durch die Methanolbehandlung lässt sich eventuell durch eine adsorbatinduzierte Restrukturierung der Oberfläche erklären, mit der eine größere Anzahl aktiver Zentren zugänglich wird.

5.3 Variation der Verweilzeit

Die Variation der hydrodynamischen Verweilzeit in einem chemischen Reaktor dient als diagnostisches Kriterium, ob sich die experimentellen Daten innerhalb tolerierbarer Fehlergrenzen zur Erstellung eines kinetischen Modells differentiell auswerten lassen. Der detektierte Umsatz einer Schlüsselkomponente sollte sich bei differentielltem Reaktorbetrieb proportional zur Verweilzeit verändern. (Beispiel zur Methanol-Dampfreformierung an Cu-Katalysatoren in [135]). Zur differentiellen Auswertung sollten Messdaten aus Reaktionen mit möglichst kleinen Umsätzen herangezogen werden, um dem Idealzustand der „differentiellen Umsätze“ möglichst nahe zu kommen. Andererseits benötigt man hinreichend große Umsätze, um eine genaue Quantifizierung durch die Analytik zu gewährleisten. Als Obergrenze zur differentiellen Auswertung der Messergebnisse wird oft 10 % Umsatzgrad angegeben [136].

Eine weitere Motivation zur Variation der Verweilzeit ergibt sich aus der Frage, ob sich die Selektivität hierbei ändert. Im Falle der Methanol-Dampfreformierung wird dann eine etwaige Änderung der Anteile von Kohlen-

stoffmonoxid im Produktgas beobachtet. Mit der Variation der Verweilzeit ergibt sich die Möglichkeit, zwischen Folge- und Nebenprodukt zu unterscheiden. Wird ein Großteil des Kohlenstoffmonoxids als Folgeprodukt gebildet, sollte sich dessen Anteil im Produktgas bei höherer Verweilzeit signifikant erhöhen. Entsteht CO vorwiegend als Zwischenprodukt, reduziert sich dessen Anteil im Produktgas bei höheren Verweilzeiten im Reaktor.

5.3.1 Experimentelle Bedingungen

Die Strömungsapparatur wurde im Experiment zur Variation der Verweilzeit als Normaldruck-Strömungsapparatur mit Strömung gegen Atmosphärendruck betrieben. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 292 °C durchgeführt. Die angegebenen Verweilzeiten beziehen sich dabei auf die unbeschichteten Mikrokanäle.

5.3.2 Messergebnisse

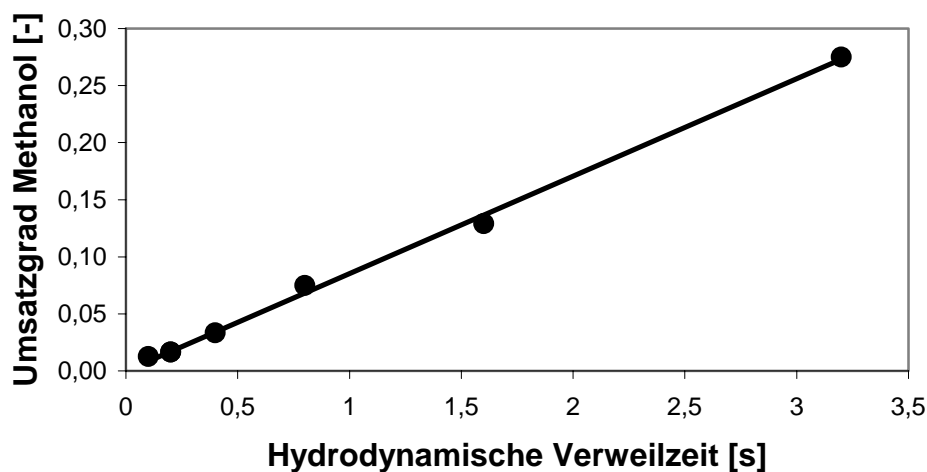


Abbildung 41: Änderung des Umsatzgrades Methanol mit der Verweilzeit.

Abbildung 41 zeigt die Änderung des Umsatzgrades an Methanol bei Variation der Verweilzeit. Die Kalibrierung von Kohlenstoffmonoxid hat sich als nicht belastbar erwiesen. Daher wurde zur Beobachtung des Selektivitätsverhaltens das Verhältnis der Ionenströme im Massenspektrometer bei $m/z = 28$ und $m/z = 44$ (CO bzw. CO_2) über der Verweilzeit aufgetragen (Abbildung 42). Von den Ionenströmen wurde jeweils die bestimmte Basislinie abgezogen.

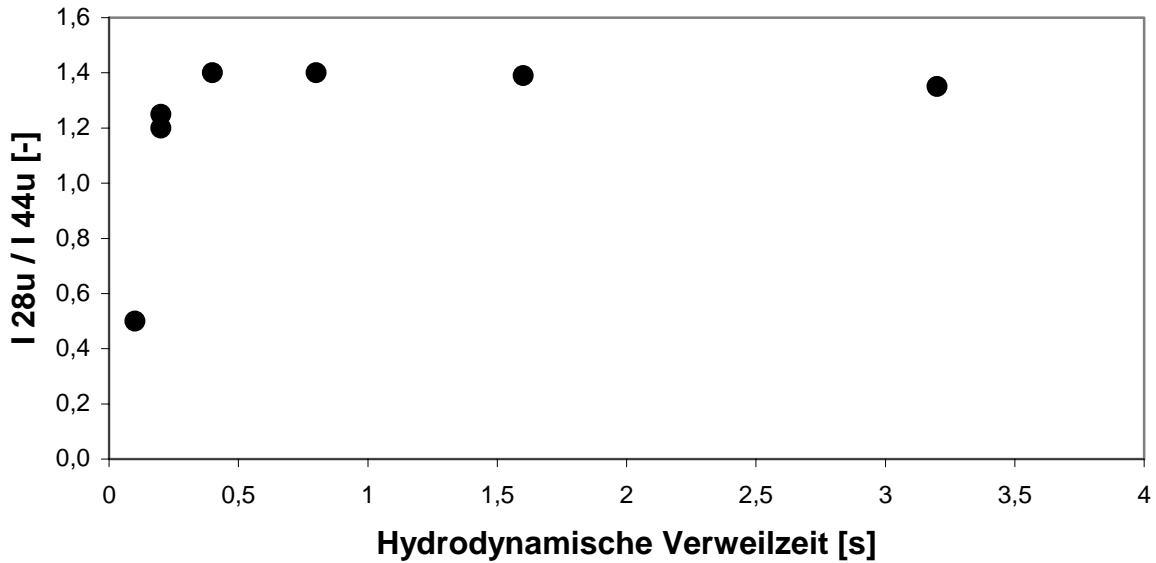


Abbildung 42: Verhältnis der massenspektrometrischen Signale bei $m/z = 28$ und $m/z = 44$ bei verschiedenen hydrodynamischen Verweilzeiten.

5.3.3 Diskussion

Aus der linearen Abhängigkeit der beobachteten Umsatzgrade an Methanol (Abbildung 41) könnte geschlossen werden, dass die Messergebnisse im beobachteten Parameterraum differentiell ausgewertet werden könnten. Die Analyse des Selektivitätsverhaltens (Abbildung 42) zeigt jedoch, dass im Bereich der Standardverweilzeit von 0,2 s die Selektivität stark von der Verweilzeit abhängt. Es kann also nicht davon ausgegangen werden, dass die experimentellen Ergebnisse differentiell ausgewertet werden können. Bis zu einer Verweilzeit von 0,2 s scheint das Verhältnis von gebildetem CO und CO₂ linear von der Verweilzeit abzuhängen. Eine Extrapolation zu Verweilzeit 0 lässt kein Entstehen von Kohlenstoffmonoxid mehr erwarten. Ab einer hydrodynamischen Verweilzeit von 0,4 s wird ein konstantes Verhältnis erreicht. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass Kohlenstoffmonoxid als Folgeprodukt der Methanol-Dampfreformierung entsteht (reverse Wassergasreaktion; Abbildung 6: Umkehr Schritt 7) und nicht als Parallelreaktion durch Methanolzerfall (Abbildung 6: Schritt 2+3). Zu gleichen Schlussfolgerungen kommen Iwasa et al. [40] bei der Variation der Verweilzeit über PdZn-Katalysatoren. Es werden dort allerdings bei hohen Verweilzeiten im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit keine konstanten Verhältnisse von CO und CO₂ beobachtet. Es werden in [40] keine Angaben zur Katalysatoreinwaage gemacht, so dass kein Vergleich der modifizierten Verweilzeiten möglich ist. Bei hohen Verweilzeiten scheint das thermodynamische Gleichgewicht bezüglich des Wassergasgleichgewichts erreicht zu sein. Aufgrund der vorliegen-

den Analyse der Messergebnisse ist ebenso ein Reaktionsmechanismus über einen Methanolzerfall und die anschließende Wassergas-Konvertierungsreaktion, auszuschließen, wie sie in früheren Arbeiten zur Methanol-Dampfreformierung vorgeschlagen wurde [46-49]. In diesem Fall sind mit der Erhöhung der Verweilzeit sinkende Anteile an Kohlenstoffmonoxid im Produktgas zu erwarten. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit vielen Untersuchungen zur Methanol-Dampfreformierung sowohl über Kupfer- als auch PdZn-Katalysatoren [32,34,38,40,50-53,56,80,90,93-95,97,99].

5.4 Dosierung von Methylformiat

Die Dosierung von Methylformiat soll Hinweise auf dessen mögliche Rolle als Zwischenprodukt im Reaktionsmechanismus (Abbildung 6) geben. In der beschriebenen Strömungsapparatur mit Sättigersystem konnte bei konstanter Verweilzeit im Vergleich zum Referenzexperiment (0,2 s) keine äquimolare Mischung von Wasser und Methylformiat hergestellt werden. Grund hierfür ist der hohe Dampfdruck von Methylformiat (227 mbar bei -5 °C). Daher wurden unterstöchiometrische Mengen Wasser dosiert (Wasser/Methylformiat = 1/2). Im Anschluss an die Dosierung von Methylformiat wurde ein Kontrolleexperiment zur Methanol-Dampfreformierung durchgeführt. Analog zur Umsetzung von Methylformiat war das Wasser/Methanol-Verhältnis 0,5. Ziel dieses Kontrolleexperimentes war die Überprüfung der Gültigkeit der kinetischen Modelle zur Methanol-Dampfreformierung (Kap. 6) bei unterstöchiometrischen Mengen Wasser sowie das Erkennen einer etwaigen Veränderung des Katalysators bei der Aktivität und Selektivität bezüglich der Methanol-Dampfreformierung.

5.4.1 Experimentelle Bedingungen

Die in Kapitel 2 beschriebene Versuchsanlage wurde bei der Dosierung von Methylformiat und dem Vergleichsexperiment zur Methanoldampfreformierung als Normaldruckapparatur mit Strömung gegen Atmosphärendruck betrieben. Der Eingangspartialdruck Methanol bzw. Methylformiat (Aldrich 99 %) waren je 100 mbar; der Eingangspartialdruck von Wasser in den Reaktor 50 mbar (Rest: Argon-Trägergas). Die hydrodynamische Verweilzeit betrug 0,2 s bezüglich der unbeschichteten Mikrokanäle und einer mittleren Temperatur von 250 °C.

5.4.2 Messergebnisse

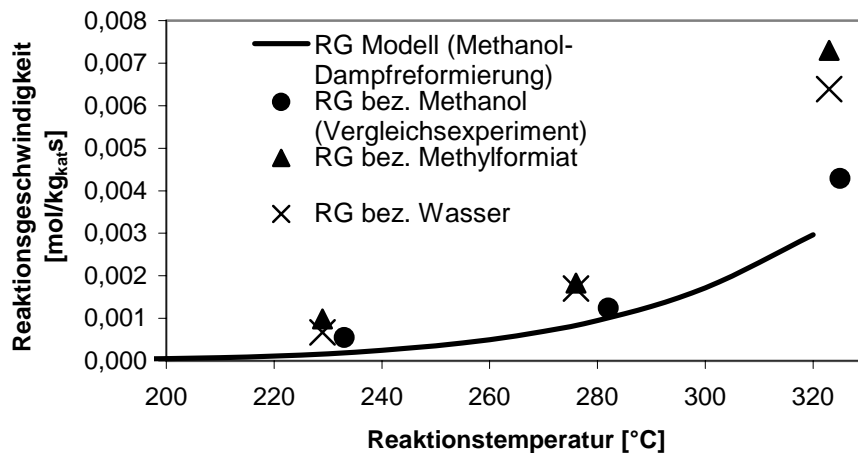


Abbildung 43: Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Komponenten bei der Umsetzung von Methylformiat und einem Kontrollexperiment zur Methanol-Dampfreformierung.

Abbildung 43 zeigt die bei der Umsetzung von Methylformiat (Dreiecke) mit Wasser (Kreuze) sowie dem Kontrollexperiment zur Methanol-Dampfreformierung (Schlüsselkomponente Methanol, Kreise) bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten.

5.4.3 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass die von Pfeifer [34] erstellten kinetischen Modelle die Versuchsergebnisse für einen Eingangspartialdruck an Methanol von 100 mbar auch für unterstöchiometrische Mengen Wasser (Eingangspartialdruck Wasser = 50 mbar) gut wiedergeben (Übereinstimmung der durchgezogenen Linie mit den Kreisen). Von vielen Untersuchungen zur Methanol-Dampfreformierung an Cu- und PdZn-Katalysatoren wird berichtet, dass die Reaktion 0. Ordnung bezüglich Wasser ist, also die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Wasserpartialdruck ist [36]. Dies wurde auch bei unterschüssigem Wasser für den Kupferkatalysator [53] und den PdZn-Katalysator gezeigt [55]. Allerdings ist der Wasserunterschuss von 0,5 der Grenzwert, bei dem noch vorwiegend Methanol-Dampfreformierung beobachtet wird. Bei geringeren Wasseranteilen [55] werden nachhaltig Nebenreaktionen beobachtet, wie die Bildung von Dimethylether, Kohlenstoffmonoxid und Methylformiat. In vorliegenden Experimenten wurde mit Hilfe der Massenspektrometrie weder die Bildung größerer Mengen CO noch die Bildung von Dimethylether und Methylformiat detektiert. Die Beaufschlagung des Katalysators mit Methylformiat

hatte keinen Einfluss auf dessen anschließende Aktivität und Selektivität bezüglich der Methanol-Dampfreformierung.

Wegen der schwierigen Quantifizierung von Methylformiat (hoher Dampfdruck und geringer Empfindlichkeitsfaktor im Massenspektrometer) und Wasser (Adsorptionseffekte in der Versuchsanordnung) wurden in Abbildung 43 die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten beider Spezies gegenübergestellt. Für beide Spezies werden identische Reaktionsgeschwindigkeiten über der Temperatur bestimmt.

Für die Umsetzung von Methylformiat werden geringfügig höhere Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt. Zur Stützung der Hypothese, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt Teil der Bildung von Methylformiat ist, sollten allerdings wesentlich größere Differenzen in den Reaktionsgeschwindigkeiten gezeigt werden. Mit den von Jiang et al. [53] für Untersuchungen der Methanol-Dampfreformierung und der Hydrolyse von Methylformiat über Cu/ZnO angegebenen Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren errechnet sich für die Umsetzung von Methylformiat eine 420 Mal höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Methanol-Dampfreformierung bei identischen Reaktionsbedingungen (Kap.5.5).

Die experimentellen Ergebnisse sprechen gegen eine Beteiligung von Methylformiat im Mechanismus der Methanol-Dampfreformierung. Bei der Zudosierung von Methylformiat zur generierten Eduktmischung über Kupferkatalysatoren wird von Takahashi et al. [51] angemerkt, dass Methylformiat bei niedrigen Temperaturen nur träge (siehe Kap. 1.7) reagiert. Sie schlagen einen Hoch- und einen Tieftemperaturmechanismus vor und berichten in einer anderen Arbeit [50] vom völligen Umsatz von Methylformiat bei der Zudosierung zum Produktstrom über Cu/SiO₂-Katalysator.

5.5 Dosierung von isotopenmarkiertem Methanol

5.5.1 Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanol-Dampfreformierung

In der Literatur zur Methanol-Dampfreformierung sowohl über Kupferkatalysatoren als auch an PdZn/ZnO wird die Wasserstoffabstraktion aus einer adsorbierten Methoxyspezies als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angegeben (Abbildung 44).

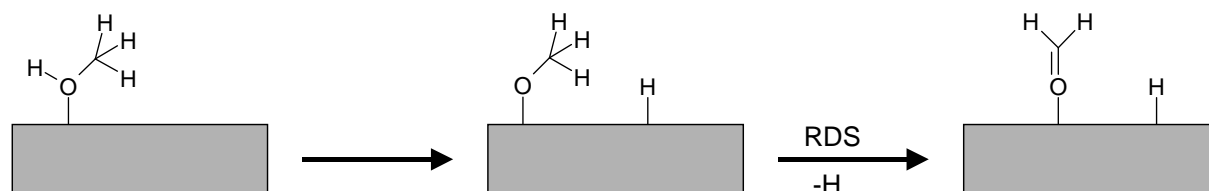


Abbildung 44: Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Methanol-Dampfreformierung.

Beim Vergleich der Methanol-Dampfreformierung [53] und der Methylformiatbildung in Abwesenheit von Wasser [54] fanden Jiang et al. für beide Reaktionen über Kupferkatalysatoren vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten und zogen den Schluss, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanol-Dampfreformierung Teil der Bildung von Methylformiat ist (Abbildung 6). Die Modellierung auf Basis eines Langmuir-Hinshelwoodmechanismus zeigte [53] weiter, dass die Abstraktion von Wasserstoff aus einer adsorbierten Methoxyspezies die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Die Umsetzung von Methylformiat zeigte sich in Untersuchungen von Jiang et al. [53] als schnell im Vergleich zur Methanol-Dampfreformierung. Für die Umsetzung von Methylformiat wird eine Aktivierungsenergie von 87,4 kJ/mol im Vergleich zu 105 kJ/mol für die Methanol-Dampfreformierung angegeben. Daraus errechnet sich für die Umsetzung von Methylformiat eine 420 Mal höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur von 250 °C und bei der Zugrundelegung eines Arrhenius-Geschwindigkeitsansatzes (vergleiche Kap 5.4) mit den von Jiang et al. angegebenen präexponentellen Faktoren.

Neben der Analyse kinetischer Parameter können oberflächensensitive, spektroskopische Methoden Hinweise zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer heterogen katalysierten, chemischen Reaktion geben. Millar et al. [137] haben mit IR-Untersuchungen gezeigt, dass oberhalb einer Temperatur von 295 K Methanol dissoziativ adsorbiert und Methoxyspezies bildet. Bei höheren Temperaturen bildet sich eine Formaldehydspezies, die zu Methylformiat umgesetzt wird. Diese Feststellungen werden von Peppley et al. [76] in Infrarotuntersuchungen in diffuser Reflexion (DRIFTS) bestätigt. Für den PdZn-Katalysator gelang Pfeifer [34] die kinetische Modellierung, basierend auf einem postulierten, mikrokinetischen Mechanismus nur unter Annahme der Bildung einer Formaldehydspezies aus adsorbiertem Methanol als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Der alleinige Vergleich experimentell bestimmter kinetischer Parameter mit verschiedenen kinetischen Modellen irreführend sein [138]. Dümpelmann [78] schloss aus dem Vergleich experimentell bestimmter Daten zur Methanol-Dampfreformierung über Kupferkatalysatoren mit kinetischen Modellen nach einer Methode, die von Boudart und Djéga-Mariadassou vorgeschlagen wurde [139], dass die Weiterreaktion der adsor-

bierten Formaldehydspezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist.

5.5.2 Der kinetische Isotopeneffekt

Experimente mit isotopenmarkierten Substanzen können experimentelle Beiträge zur Mechanismusaufklärung liefern. Entscheidend ist das Auftreten oder Ausbleiben eines kinetischen Isotopeneffektes. Der kinetische Isotopeneffekt beschreibt die Veränderung (in der Regel die Verringerung) der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, die beobachtet wird, wenn ein Atom der Reaktanden durch ein schwereres Isotop ersetzt wird. Gewöhnlich wird Wasserstoff (^1H) durch Deuterium (^2H bzw. D) getauscht. Der Effekt ist beim Ersatz eines H-Atoms durch ein D-Atom auf die Erniedrigung der Nullpunktenergie der C-H-Bindung, die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gelöst wird, zurückzuführen. Die Energieerniedrigung bewirkt einen Anstieg der Aktivierungsenergie der Reaktion: Folglich sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 45 schematisch dargestellt. Eine Übersicht über die Literatur zur Methanol-Dampfreformierung sowohl über Kupfer- als auch PdZn-Katalysatoren hat keine Hinweise ergeben, dass isotopenmarkiertes Methanol zur Untersuchung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes verwendet wurde.

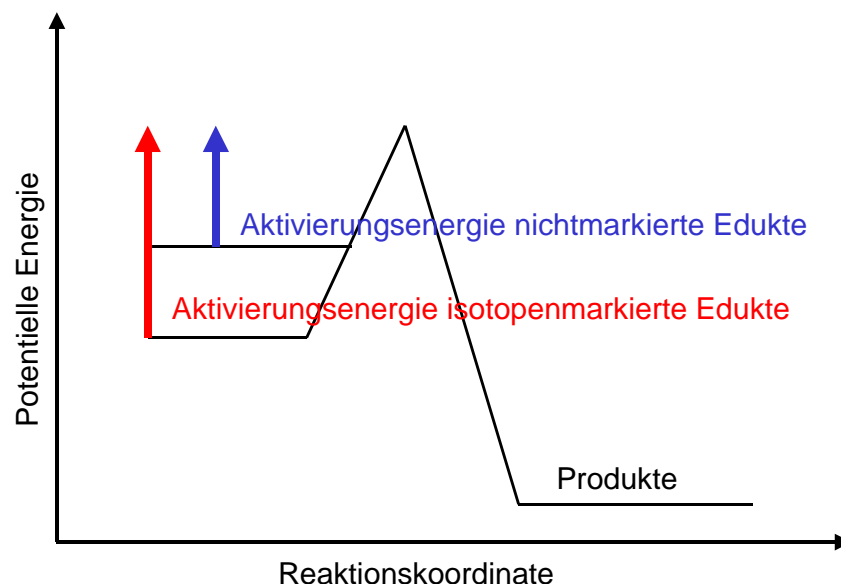


Abbildung 45: Schematische Darstellung des primären kinetischen Isotopeneffektes.

5.5.3 Experimentelle Bedingungen

Zur Durchführung der Experimente mit deuteriertem Methanol (Methanol-d₄, Merck 99,95 %) wurde in dem Vorratsgefäß des Sättigersystems (Abbildung 8) eine äquimolare Mischung von 50 Vol.-% eines natürlichen Isotopomerengemisches (Methanol) und 50 Vol.-% des deuterierten Methanols (Methanol-d₄) gefüllt. Methanol und Deuteromethanol besitzen annähernd denselben Dampfdruck [104], so dass bei ausreichender Gemischvorlage auch in der Gasphase eine äquimolare Mischung erwartet wird. Durch die gleichzeitige Dosierung sollen für beide Isotopomere identische Reaktionsbedingungen erreicht werden. Die in Kapitel 2 beschriebene Versuchsapparatur wurde bei der Dosierung von Deuteromethanol als Normaldruckströmungsapparatur mit Strömung gegen Atmosphärendruck betrieben. Die Eingangspartialdrücke des Eduktgemisches waren 25 mbar Deuteromethanol, 25 mbar Methanol, 50 mbar Wasser, Rest Argonträgergas. Die hydrodynamische Verweilzeit im Reaktor wurde bei 0,2 s bezüglich einer mittleren Temperatur von 250 °C und der unbeschichteten Mikrokanäle gehalten. Zur Auswertung der Messsignale wurden die charakteristischen Methoxyfragmente bei den jeweiligen Ionenströmen bei $m/z = 31$ bzw. 34 herangezogen.

5.5.4 Messergebnisse

Es konnte durch Analyse des gesamten Massenspektrums des Eduktstroms gezeigt werden, dass das acide Proton der Hydroxygruppe nach Durchleitung der Methanol-/Methanol-d₄ Mischung auch durch den Reaktorbypass statistisch auf beide Isotopomere verteilt war. Der entsprechende Protonenaustausch findet in den beheizten Rohrleitungen (120 °C) oder wahrscheinlicher bereits beim Mischen der Vorlage statt. Bei der gleichzeitigen Umsetzung von Deuteromethanol und einer natürlichen Isotopomerenmischung (je 50 Vol.-%) reagiert das deuterierte Methanol deutlich träger als die natürlich vorkommende Mischung. Dies wird in Abbildung 46 bei der Auftragung der entsprechenden Umsatzgrade über der Temperatur verdeutlicht.

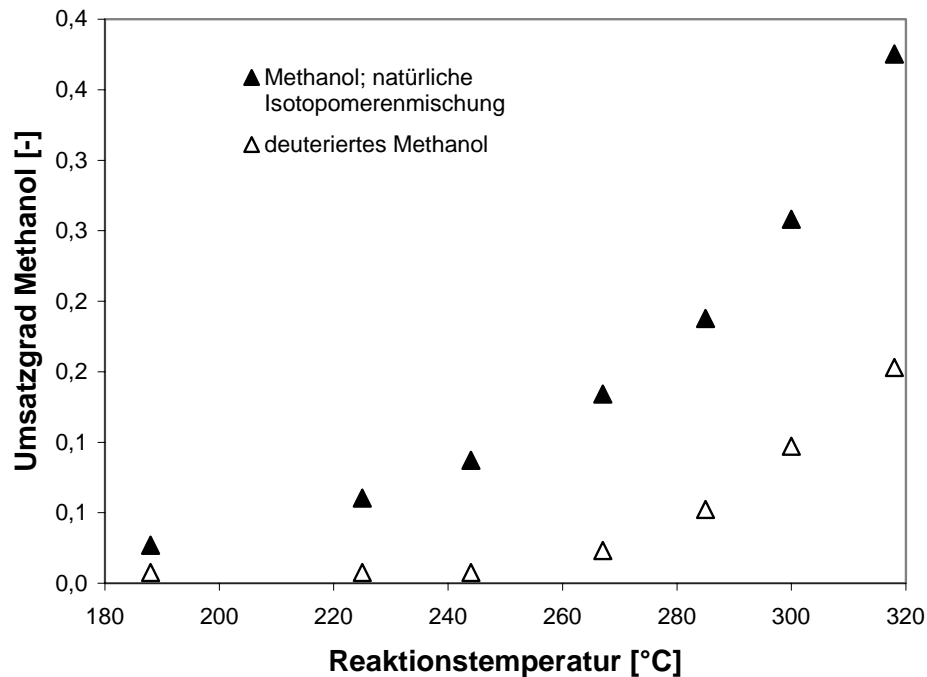


Abbildung 46: Exemplarische Umsatzgrade einer Mischung von Methanol und Methanol-d4 bei gleichzeitiger Dosierung und Reaktion mit Wasser.

5.5.5 Diskussion

Die schnellere Umsetzung des natürlich vorkommenden Methanols zeigt das Auftreten eines kinetischen Isotopeneffektes, (Kapitel 5.5.2). Zur Überprüfung wurden Überlegungen zur Größe und Temperaturabhängigkeit des beobachteten Effektes angestellt. Mit Hilfe der von Pfeifer [34] experimentell bestimmten Wellenzahl ($1/\lambda$) für die C-H-Valenzschwingung adsorbierter Methoxy Spezies auf PdZn von 2928 cm^{-1} kann mit Hilfe von Gleichung 23 die Kraftkonstante k der Bindung zu $505,1\text{ N/m}$ berechnet werden.

$k = \mu(2\pi c/\lambda)^2$	k	Kraftkonstante der chemischen Bindung [N/m]
	μ	reduzierte Masse [kg]
	c	Lichtgeschwindigkeit $3,00 \cdot 10^8\text{ m/s}$
	λ	Wellenlänge der angeregten Schwingung [m]

Gleichung 23: Berechnung der Kraftkonstante einer chemischen Bindung aus der Schwingungswellenzahl.

Für die reduzierten Massen werden näherungsweise die Massen des Protons bzw. des Deuteriumkerns eingesetzt. Die erlaubten Energien eines harmonisch schwingenden Moleküls erhält man durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für

den harmonischen Oszillator. Die Energieeigenwerte werden in Gleichung 24 dargestellt.

$E_v = (v+0,5)h\nu$ mit $\nu = (k/\mu)^{0,5}/2\pi$	E	Energieeigenwerte der Schwingung [J]
	v	Schwingungsquantenzahl $v = 0,1,2,3,\dots$
	h	Plancksche Konstante $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js
	ν	Schwingungsfrequenz des Oszillators [s^{-1}]
	k	Kraftkonstante der chemischen Bindung [N/m]
	μ	reduzierte Masse [kg]

Gleichung 24: Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators.

Mit Hilfe von Gleichung 24 kann die Differenz in der Aktivierungsenergie für deuteriertes und nicht deuteriertes Methanol für den Schwingungsgrundzustand berechnet werden. Dabei bleibt die Kraftkonstante der Bindung erhalten, die Masse der schwingenden Atome ändert sich. Werden die bekannten Größen in Gleichung 24 eingesetzt, berechnet sich der Unterschied der Aktivierungsenergie zu $8,5 \cdot 10^{-21}$ J (5,1 kJ/mol). Bei Annahme einer Boltzmannverteilung für das thermische Gleichgewicht kann eine grobe Abschätzung des zu erwarteten Effektes errechnet werden (Gleichung 25) [140]. Vereinfacht wurde bei Ableitung von Gleichung 25 nur der Einfluss des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten auf das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten berücksichtigt. Das Konzentrationsverhältnis der Isotopomere auf das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde nicht berücksichtigt (Annahme ist im Grenzfall differentieller Umsätze gültig).

$r_{\text{MeOH}}/r_{\text{MeOH-d4}} = e^{-(\Delta E/kT)} = e^{-(616,9 K/T)}$	r	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/s]
	k	Boltzmannkonstante $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
	T	absolute Temperatur [K]
	Δ	Differenz
	MeOH	bezüglich Methanol
	MeOH-d4	bezüglich deuterierten Methanol

Gleichung 25: Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten für Methanol und Methanol-d4.

Da der beobachtete Temperaturbereich klein ist, ergibt sich aus Gleichung 25 eine nahezu lineare Abhängigkeit des beobachteten kinetischen Isotopeneffektes von der Temperatur. Die durchgezogene Linie in Abbildung 47 ist das aus der experimentell bestimmten Schwingungswellenzahl errechnete Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von deuteriertem zu nicht deuteriertem Methanol bei der Methanol-Dampfreformierung.

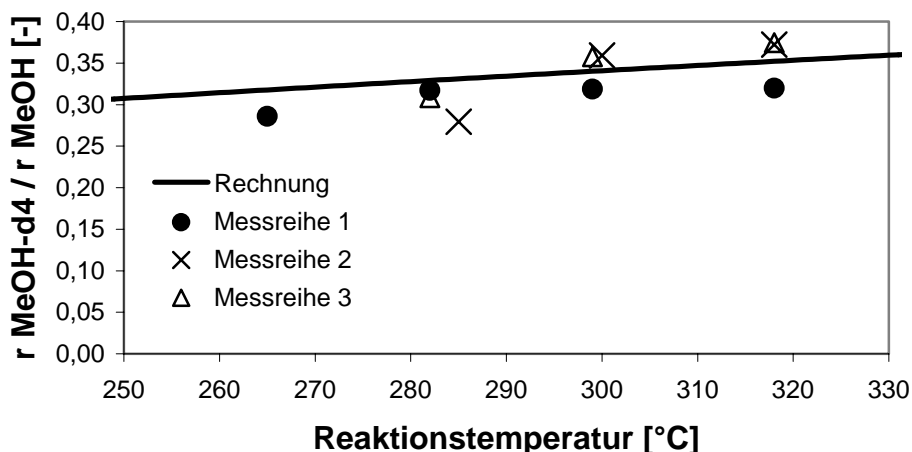


Abbildung 47: Vergleich zwischen Rechnungen und Messungen zum kinetischen Isotopeneffekt.

Die ermittelten Messwerte stimmen gut mit den durchgeführten Rechnungen zum kinetischen Isotopeneffekt überein. Ursache für die Streuung der Messwerte sind offensichtlich die geringen Umsätze an deuteriertem Methanol und der daraus resultierenden Ungenauigkeit der Analytik. Daher wurden ausschließlich Umsatzgrade grösser 0,02 berücksichtigt. Es kann ebenso gezeigt werden, dass sich bei höheren Temperaturen die ermittelten Umsätze für beide Isotopomere angleichen. Dies steht in Übereinstimmung mit den durchgeführten Rechnungen. Aufgrund des statistischen Austausches der aciden Protonen der Hydroxygruppe kann wegen des beobachteten kinetischen Isotopeneffektes die dissoziative Adsorption von Methanol zu adsorbierten Methoxygruppen (Trennung der O-H-Bindung) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion ausgeschlossen werden.

Mit der Beobachtung eines kinetischen Isotopeneffektes kann erstmalig über einen direkten experimenteller Befund zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (RDS) der Methanol-Dampfreformierung an PdZn-Katalysatoren berichtet werden. Basis bisheriger Aussagen sind die Modellierung kinetischer Daten [34], sowie die allgemeine Analogie zum Kupferkatalysator [36,37].

5.6 Partialdruckvariation

Die Motivation zur Variation des Druckes in der in Kap. 2 beschriebenen Versuchsanordnung ergibt sich aus dem Ziel, sukzessive zu kleineren Drücken zu gelangen und sich so den Drücken der von Oberflächenwissenschaftlern verwendeten Versuchsanordnungen anzunähern. Damit soll ein Beitrag zur Überbrückung der in Kap. 1 beschriebenen Drucklücke für den Fall der Metha-

nol-Dampfreformierung geleistet werden. Ziel ist ein besseres Verständnis der Methanol-Dampfreformierung auf atomarer Ebene bei prozessrelevanten Bedingungen und im Idealfall die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf andere heterogen katalysierte, chemische Reaktionen. Das Hauptaugenmerk bei der Variation der Drücke gilt der Frage, ob von Pfeifer [34] bei hohen Drücken erstellte kinetische Modelle auch bei niedrigen Drücken ihre Gültigkeit behalten.

In Vorversuchen wurde Stofftransportlimitierung der Methanol-Dampfreformierung im Mikrostrukturreaktor ausgeschlossen (Kap. 4). Daher spiegeln die in Kapitel 5 dargestellten Diagramme die Kinetik der Oberflächenreaktion wieder. Abbildung 48 gibt die Messwerte bei verschiedenen Partialdrücken im Vergleich mit dem von Pfeifer [34] bei hohen Drücken erstellten kinetischen Modellen wieder.

Die in den Legenden mit (I), (II) und (III) gekennzeichneten Werte stehen für verschiedene Messreihen bei einem bestimmten Partialdruck.

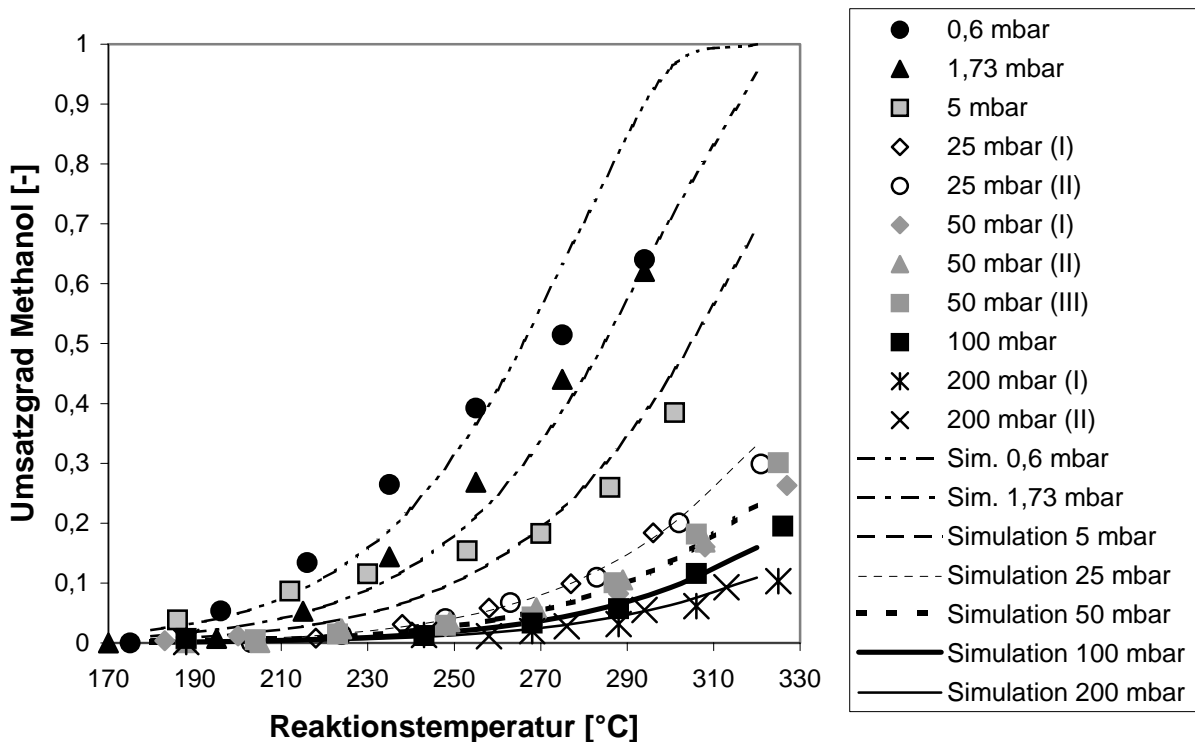


Abbildung 48: Umsatzgrade an Methanol bei der Partialdruckvariation der Methanol-Dampfreformierung über der Temperatur.

Die Versuche zur Variation des Methanolpartialdrucks wurden mit verschiedenen in Kap. 2 beschriebenen Techniken durchgeführt. Diese werden in den folgenden Kapiteln getrennt behandelt.

5.6.1 Variation der Temperatur im Sättigersystem

Im einfachsten Fall wird der Partialdruck der Eduktkomponenten über die Variation der Temperatur im Sättigersystem verändert. Die Versuchsanordnung wird dann als klassische Strömungsapparatur mit Strömung gegen Atmosphärendruck betrieben. Die Vorgehensweise und Grenzen dieser Methode wurde in Kap. 2.1.1 beschrieben. Die Messwerte im Vergleich mit dem kinetischen Modell sind in Abbildung 49 dargestellt, das korrespondierende Paritätsdiagramm in Abbildung 50. Die Zuordnung der Symbole (licht, grau, schwarz und Kreuze) zu den entsprechenden Partialdrücken ist die selbe wie in Abbildung 49.

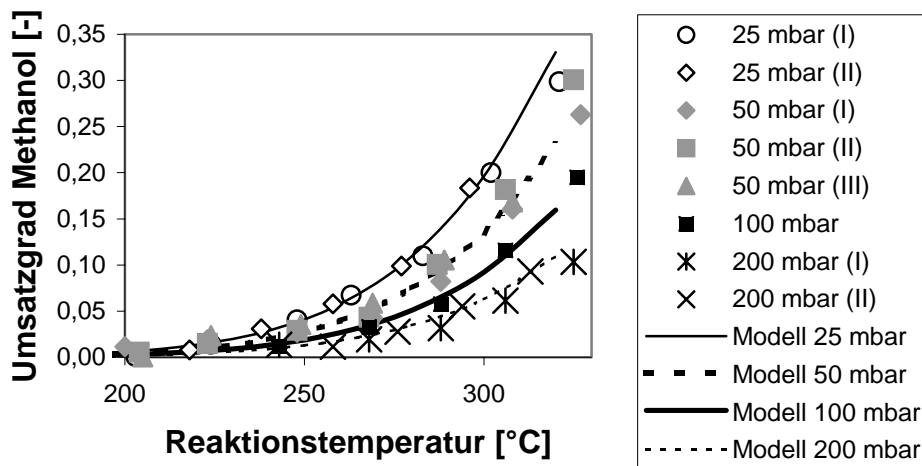


Abbildung 49: Umsatzgrade Methanol bei Partialdruckvariation durch Variation der Temperatur im Sättigersystem.

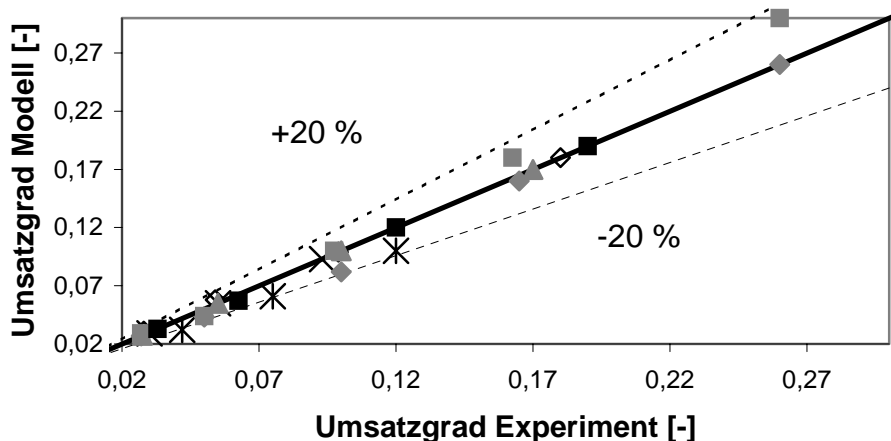


Abbildung 50: Paritätsdiagramm der Messwerte aus Abbildung 49.

Das Paritätsdiagramm in Abbildung 50 zeigt, dass die Messungen das Modell innerhalb einer Fehlergrenze von 20 % wiedergeben.

5.6.2 Teilung des Hauptstroms vor dem Reaktor

In Kapitel 2.1.4 konnte gezeigt werden, dass durch Teildosierung des generierten Eduktstroms über Kapillaren in den Reaktor wesentlich tiefere Partialdrücke zugänglich sind als durch Variation der Temperatur in den Sättigern. In Abbildung 49 sind zwei verschiedene Messungen beim Partialdruck 25 mbar der Komponenten Methanol und Wasser dargestellt. Die Messungen sind durch die lichten Kreise und Rauten symbolisiert. Die schwarzen Rauten geben Messwerte wieder, die in der Strömungsapparatur bei „Strömung gegen Atmosphärendruck“ (Kap. 2.1.1 und 5.6.1) bestimmt wurden. Die lichten Kreise symbolisieren Messungen bei einem Partialdruck von Wasser und Methanol von je 25 mbar mit der in Kapitel 2.1.4 beschriebenen Methode („Teilung des Hauptstroms vor dem Reaktor“). Dabei wurde im Methanol- und Wassersättiger je ein Dampfdruck von 100 mbar eingestellt. 50 % des generierten Eduktstroms wurde über eine Kapillare aus Edelstahl (500 µm Durchmesser) in den Reaktor dosiert. Der Rest des Volumenstroms wurde über ein Nadelventil in das Abgas gegeben. Der Volumenstrom in das Abgas wurde mit Hilfe eines Seifenblasenströmungsmessers bestimmt und mit dem Differenzdruck über der Kapillare korreliert. Über eine Drehschieberpumpe wurde im Reaktor ein Gesamtdruck von 500 mbar eingestellt. Trotz unterschiedlicher Betriebsweisen der Versuchsanlage werden bei einem Eduktpartialdruck von 25 mbar kongruente Versuchsergebnisse erzielt. Das Ergebnis dieses „Nahtexperimentes“ legt den Wechsel der Betriebsart der Strömungsapparatur unter Ausschluss apparativer Einflüsse nahe. Abbildung 51 gibt die Messungen im Vergleich mit den kinetischen Modellen wieder, die mit der „Methode Teilung des Hauptstroms vor dem Reaktor“ bestimmt wurden. Neben dem Experiment bei Eduktpartialdrücken von 25 mbar wurden Versuche bei 1,73 und 0,6 mbar durchgeführt. Bei diesen Experimenten betrug der Gesamtdruck im Reaktor jeweils 30 mbar. Die mit diesen tiefen Drücken korrespondierenden geringen Stoffmengenströme durch den Reaktor lassen sich nicht mehr durch volumetrische Bestimmung des Abgasstroms bestimmen. Der Stoffmengenstrom durch den Reaktor wurde in diesen Versuchen durch den Druckverlust an der zuvor durch Durchflussmessungen kalibrierten Edelstahlkapillare bestimmt (Kap. 2.1.4, Abbildung 14). Der Durchfluss unter den verwendeten Bedingungen beträgt 1,4 Nml/min. Die Durchflussgleichung muss unter diesen Bedingungen noch nicht zu kleineren Flüssen extrapoliert werden.

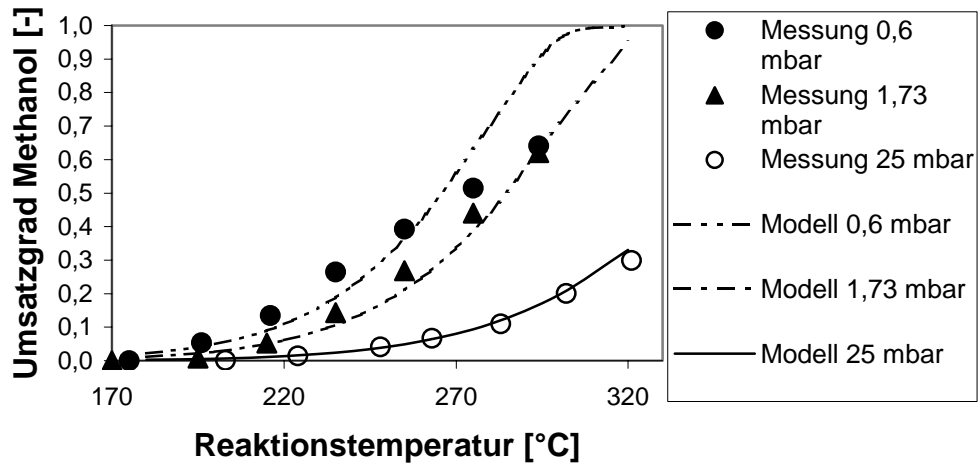
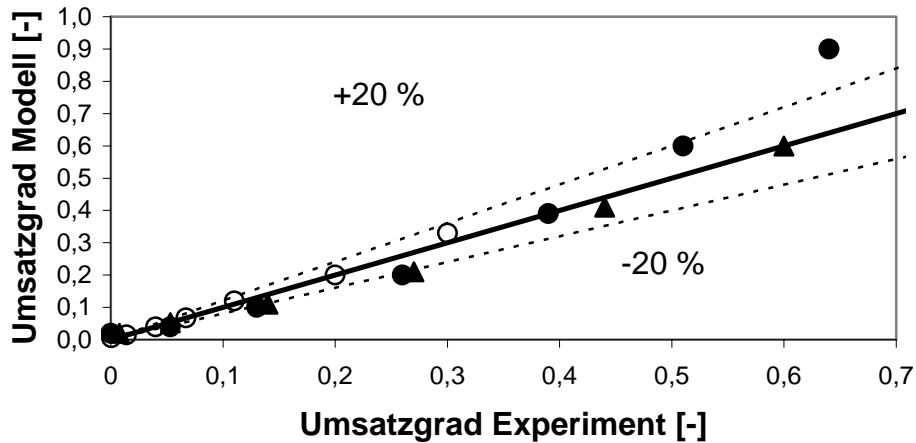


Abbildung 51: Messwerte und Modell im Vergleich bei der Methode „Teilung des Hauptstroms vor dem Reaktor“.

Die zu den Messungen gehörenden Paritätsdiagramme sind in Abbildung 52 a und b dargestellt. Die Symbolik der dargestellten Messergebnisse entspricht der Symbolik in Abbildung 51. Die gestrichelten Linien zeigen wiederum eine Abweichung von 20 % vom kinetischen Modell.



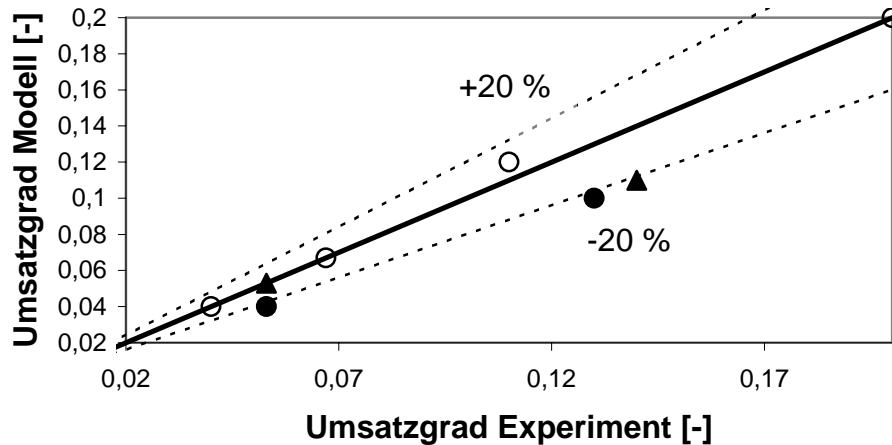


Abbildung 52 a und b: Paritätsdiagramme zu den in Abbildung 51 dargestellten Messungen

Die dargestellten Paritätsdiagramme zeigen, dass die kinetischen Modelle die Versuchsergebnisse innerhalb einer Fehlergrenze von 20 % beschreiben. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Betrieb der Strömungsapparatur gegen Atmosphärendruck. Die beobachtete Streuung der Messwerte um die vom kinetischen Modell vorhergesagten Werte ist allerdings größer. Dies kann mit dem erhöhten Aufwand zur Stellung und Messung der Betriebsparameter und dem damit einhergehenden Fehler erklärt werden. Im Vergleich zum Betrieb der Strömungsapparatur gegen Atmosphärendruck muss zusätzlich noch der Differenzdruck über der Kapillare gemessen werden und über eine Pumpe der Druck im Reaktor eingestellt werden. Bei gegebenem Stoffmengenstrom determiniert der Gesamtdruck im Reaktor nicht nur die Partialdrücke der Eduktkomponenten sondern auch deren Verweilzeit im Reaktor. Eine Ausnahme bei der Übereinstimmung von Modell und Messwerten bildet der Messpunkt bei einem Partialdruck der Edukte von 0,6 mbar und dem höchsten beobachteten Umsatz von 64 %. Das kinetische Modell sagt für die realisierten Betriebsparameter einen Umsatz von 90 % voraus. Eine ähnliche Abweichung wird von Pfeifer [34] bei der Modellextapolation zu hohen Umsätzen für den Fall eines Reformierprototypen beobachtet [34]. Als mögliche Ursachen für die Abweichung der beobachteten Umsatzgrade vom Modell wird ein Übergang zur Desorptionskontrolle durch Wasserstoff vermutet. Stützend hierfür kann festgestellt werden, dass die Messwerte bei Partialdrücken von 0,6 mbar bei hohen Umsätzen offensichtlich einem dem Modell gegenläufigem Trend folgen.

5.6.3 Dosieren von zusätzlichem Inertgas

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Versuchen wurde ein Experiment bei einem Methanol- und Wasserpartialdruck von 5 mbar durchgeführt. Die Versuchsanordnung wurde als Normaldruckströmungsapparatur mit Strömung gegen Atmosphärendruck betrieben. Die Absenkung der Partialdrücke wurde durch die zusätzliche Dosierung von Argonträgergas über ein Nadelventil erreicht. Die gemessenen Werte geben qualitativ den Modellverlauf der Umsatzkurve über der Temperatur wieder: Die Übereinstimmung der Messwerte mit dem kinetischen Modell ist dabei, speziell im Bereich tiefer Temperaturen, dürftig (Abbildung 53).

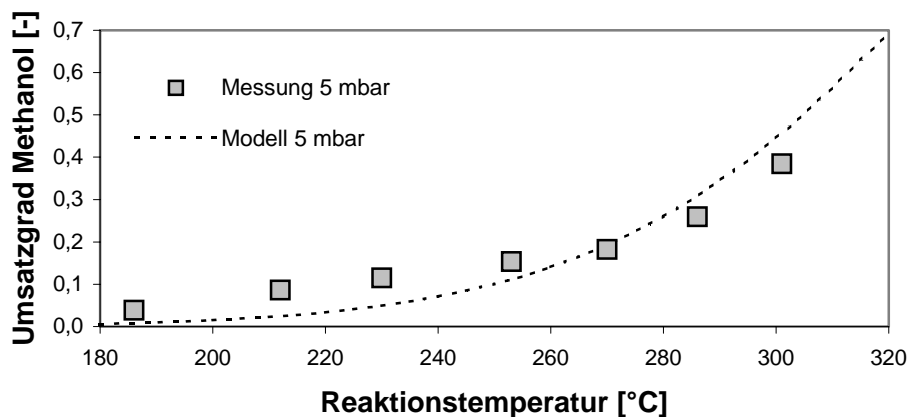


Abbildung 53: Messwerte und Modell im Vergleich bei der Methode „Dosierung von zusätzlichem Inertgas“.

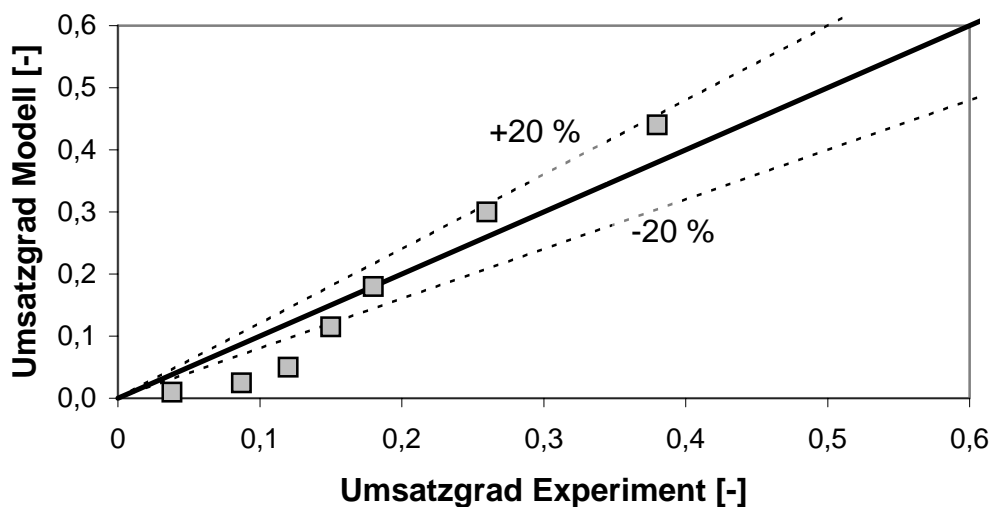


Abbildung 54: Paritätsdiagramm der in Abbildung 56 dargestellten Messwerte.

In Abbildung 54 ist das zugehörige Paritätsdiagramm dargestellt.

Grund für die Abweichungen ist in der Verwendung eines Nadelventils zur zusätzlichen Dosierung von Argon zu suchen. Das Nadelventil wurde zu Beginn des Experimentes auf einen Durchfluss eingestellt, der mit einer hydrodynamischen Verweilzeit im Reaktor von 0,2 s korrespondiert. Im Verlauf des Experimentes wurde das Nadelventil nicht mehr nachjustiert. Die Ergebnisse der Partialdruckvariation wurden mit anderen Ergebnissen (Dosierung von Einzelkomponenten und Anlagenkonzeption) in Posterbeiträgen [141,142] teilweise veröffentlicht.

6 Kinetische Modellierung

Kapitel 6 beschreibt das kinetische Modell, auf das im vorangegangenen Kapitel Bezug genommen wurde.

Es wurden von Pfeifer [34] drei verschiedene mathematische Ausdrücke hergeleitet, die experimentelle Ergebnisse bei hohen Partialdrücken ($p_{\text{MeOH}} = 90\text{--}720$ mbar) vergleichbar gut beschreiben. Die diesen Ausdrücken zugrundeliegenden Experimente wurden bei einer Temperatur von 210–290 °C und einem molaren Wasserüberschuss von 1,2–3 durchgeführt. In Kap. 5 wurde gezeigt, dass die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse vom „Hochdruckmodell“ innerhalb einer Fehlergrenze von 20 % beschrieben werden. Die bei hohen Partialdrücken gewonnenen Daten werden vom Modell innerhalb einer Fehlergrenze von 10 % beschrieben [34]. Der Unterschied dürfte auf die Verwendung eines Gaschromatographen zur Analyse der Zusammensetzung des Produktgases bei den Hochdruckuntersuchungen zurückzuführen sein, der im Vergleich zum Massenspektrometer im Allgemeinen eine genauere Quantifizierung erlaubt.

Die Anwendung des kinetischen Modells auf die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse stellt sowohl auf die untersuchten Partialdrücke an Methanol, als auch auf den untersuchten Temperaturbereich und das molare Wasser-/Methanolverhältnis eine Extrapolation des Parameterraums der Hochdruckuntersuchungen dar (Kap. 5.1.1).

Mit Hilfe des Softwareprogramms gPROMS (Version 2.1.1, Process Systems Enterprise Ltd.) wurden von Pfeifer [34] drei verschiedene mathematische Ausdrücke zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse, die in einer Hochdruckströmungsapparatur evaluiert wurden, erstellt.

- 1.) Ein „Potenzansatz“ zur Beschreibung der Produktgaszusammensetzung.
- 2.) Ein „Globaler Geschwindigkeitsansatz“ genannter Ausdruck, der die Adsorption von Methanol und Wasserstoff berücksichtigt.
- 3.) Ein Ausdruck, bei dem weitere in der Literatur für die Methanol-Dampfreformierung Zwischenschritte berücksichtigt wurden (siehe Abbildung 6 und die in Kap. 1.5 zitierte Literatur): „Ansatz über Elementarreaktionen“.

6.1 Potenzansatz

Das Ergebnis des Potenzansatzes ist in Gleichung 26 dargestellt.

$-R \equiv r = k C_{MeOH}^{0,66} C_{H_2}^{-0,53}$	c	Konzentration [mol/m ³]
	R	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit bezüglich Methanol [mol/m ³ s]
	r	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/m ³ s]
	k	Geschwindigkeitskonstante [mol/m ³ s]
	MeOH	bezüglich Methanol

Gleichung 26: Potenzansatz zur Beschreibung der Produktgaszusammensetzung.

Die im Potenzmodell wiedergegebenen Reaktionsordnungen decken sich mit Versuchen zur Zudosierung von Reaktanden zur Eduktgasmischung [34], die eine positive Reaktionsordnung bezüglich Methanol und einen inhibierenden Effekt von Wasserstoff anzeigen. Die Dosierung von Wasser und Kohlenstoffdioxid hatte keine Auswirkung auf das Produktgasspektrum. Das Potenzmodell beschreibt die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse, wenn der k-Faktor in Gleichung 26 aufgrund des in Kap. 5.1 beschriebenen und diskutierten Desaktivierungseffektes um einen Faktor von 100 reduziert wird.

6.2 Globaler Geschwindigkeitsansatz

Zur Herleitung dieses mathematischen Ausdrucks (Gleichung 27) wurden unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Potenzansatzes bei der Modellierung die Adsorption von Methanol sowie die Desorption von Wasserstoff berücksichtigt.

$-R \equiv r_s = \frac{k_s K_{MeOH,ads} c_{MeOH}}{\left(1 + K_{MeOH,ads} c_{MeOH} + \sqrt{\frac{c_{H_2}}{K_{H_2,des}}}\right)^6}$	c	Konzentration [mol/m ³]
	R	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit bezüglich Methanol [mol/m ³ s]
	r	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/m ³ s]
	k	Geschwindigkeitskonstante [mol/m ³ s]
	K	Gleichgewichtskonstante der Sorption [m ³ /mol]
	ads	bezüglich der Adsorption
	des	bezüglich der Desorption
	MeOH	bezüglich Methanol
	s	bezüglich der Katalysatoroberfläche

Gleichung 27: Modellierung der Produktgaszusammensetzung unter Berücksichtigung der Sorption von Methanol und Wasserstoff.

Eine Aussage des erhaltenen Ausdrucks der Reaktionsgeschwindigkeit ist, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion Teil der Umsetzung von adsorbiertem Methanol zu adsorbiertem Wasserstoff ist. Diese Aussage wird durch die Beobachtung des kinetischen Isotopeneffektes in Kapitel 5.4 experimentell gestützt. Dieser Isotopeneffekt zeigt an, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Abstraktion von Wasserstoff aus der Methylgruppe des Methanols involviert ist. Durch die Dosierung eines Gemisches von Methanol und Deuteromethanol konnte die Adsorption von Methanol als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgeschlossen werden.

6.3 Ansatz über detailliertere mechanistische Vorstellungen

Bei diesem Ansatz zur Modellierung der Versuchsergebnisse bei hohen Partialdrücken wurden mögliche mechanistische Teilschritte der Methanol-Dampfreformierung berücksichtigt (Gleichung 28).

$-R \equiv r_{s,MeOH} = \frac{k_s K_{MeOH,ads} c_{MeOH}}{\left(1 + K_{MeOH,ads} c_{MeOH} + \sqrt{\frac{c_{H_2}}{K_{H_2,des}}}\right)^3}$	c	Konzentration [mol/m ³]
	R	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit bezüglich Methanol [mol/m ³ s]
	r	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/m ³ s]
	k	Geschwindigkeitskonstante [mol/m ³ s]
	K	Gleichgewichtskonstante der Sorption [m ³ /mol]
	ads	bezüglich der Adsorption
	des	bezüglich der Desorption
	MeOH	bezüglich Methanol
	s	bezüglich der Katalysatoroberfläche

Gleichung 28: Modellierung der Produktgaszusammensetzung und der Berücksichtigung möglicher Teilschritte der Methanol-Dampfreformierung.

Intention dieses Ansatzes zur Modellierung des Produktgasspektrums war es, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Methanol-Dampfreformierung näher einzugrenzen. In Übereinstimmung mit dem beobachteten kinetischen Isotopeneffekt gelang die Modellierung mit der Annahme der Wasserstoffabstraktion aus einer adsorbierten Methoxyspezies als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Methanol-Dampfreformierung (Kap. 5.4).

Alle drei mathematischen Ausdrücke beschreiben die in der Dissertation vorgestellten Versuchsergebnisse bei kleinen Methanolpartialdrücken, wenn eine kleinere Anzahl katalytisch aktiver Zentren gemäß des in Kap. 5.1 beschriebenen Desaktivierungseffektes berücksichtigt wird. Weitere Aussagen der beschriebenen Modelle, die mit den in dieser Dissertationsschrift vorgestellten experimentellen Ergebnissen übereinstimmen, ist die Nichtberücksichtigung von Methylformiat als Zwischenprodukt der Methanol-Dampfreformierung (Kap. 5.3) sowie der Ausschluss von limitierenden Einflüssen von Stofftransportprozessen auf die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten (Kap. 1.4.1 und 4.2).

7 Zusammenfassung

Konzeption einer neuartigen Strömungsapparatur

Erstmalig wurde die Konzeption eines Mikrostrukturreaktors sowie einer Strömungsapparatur vorgestellt, die geeignet sind, katalytische Experimente bei tiefen Drücken durchzuführen. Es wurden verschiedene Konzepte zur Realisierung kleiner Partialdrücken der Reaktanden und kleiner Gesamtdrücke diskutiert. Dabei wurde gezeigt, dass durch Teildosierung eines generierten Eduktstromes über Kapillaren in den Reaktor im Vergleich zu klassischen Methoden, wie der Zudosierung von Inertgas, wesentlich kleinere Partialdrücke in der Strömungsapparatur zugänglich sind. Mit der Druckabsenkung im Reaktor kann ein Beitrag zum Vergleich von verfahrenstechnischen Studien und Untersuchungen im Ultrahochvakuum in der Katalysforschung geleistet werden (Überwindung der Drucklücke in der heterogenen Katalyse).

Experimentelle Untersuchung der Methanol-Dampfreformierung in der Drucklücke

Mit dieser Versuchsapparatur wurden katalytische Experimente zur Methanol-Dampfreformierung bei Wasser- und Methanolpartialdrücken von je 0,6–200 mbar (Wasser/Methanol = 1/1) durchgeführt. Dabei lagen im Reaktor Gesamtdrücke von 30–1000 mbar vor. Mit den durchgeführten Experimenten wurde ein Beitrag zur Überbrückung der Drucklücke in der heterogenen Katalyse am Beispiel der Methanol-Dampfreformierung an PdZn/ZnO-Katalysator geleistet. Der Vergleich der experimentellen Resultate mit den bei hohen Drücken erstellten kinetischen Modellen zeigt, dass diese Modelle die Versuchsergebnisse auch in einem Partialdruckbereich zwischen 0,6 und 200 mbar beschreiben. Ein möglicher Mechanismenwechsel der heterogen katalysierten Reaktion im Gang zu kleinen Partialdrücken konnte nicht nachgewiesen werden.

Untersuchungen zur Mikrokinetik der Methanol-Dampfreformierung

Die Ergebnisse der Umsetzung von Methylformiat über PdZn/ZnO stützten die Aussage der kinetischen Modellierung, dass Methylformiat nicht Teil des Mechanismus der Methanol-Dampfreformierung über PdZn/ZnO-Katalysator ist. Im Gegensatz zu Untersuchungen über Kupferkatalysatoren, die über eine 30 Mal höhere Umsatzzahl pro katalytisch aktivem Zentrum berichten (im Vergleich zur Methanol-Dampfreformierung bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen), werden über PdZn ähnliche Umsatzgrade beobachtet.

Mit der Dosierung von Methanol-d₄ konnte das Auftreten eines kinetischen Isotopeneffektes beobachtet werden. Die Interpretation der Versuchsergebnisse stützt die These, dass die Wasserstoffabstraktion aus adsorbierten Methoxyspezies bei der Bildung adsorbierter Formaldehydspezies der ge-

geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanol-Dampfreformierung über PdZn/ZnO-Katalysator ist. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse lässt sich die Adsorption von Methanol als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausschließen. Mit der Beobachtung eines kinetischen Isotopeneffektes kann erstmals über einen direkten experimentellen Befund zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (RDS) der Methanol-Dampfreformierung an PdZn-Katalysatoren berichtet werden. Basis bisheriger Aussagen sind die Modellierung kinetischer Daten sowie die allgemeine Analogie zum Kupferkatalysator.

Mit der Dosierung von Methanol in Abwesenheit von Wasser konnte gezeigt werden, dass die Desaktivierung des Katalysators durch Koksdeposite im Wasserunterschuss unwahrscheinlich ist. Die Dosierung von Methanol hatte einen reaktivierenden Effekt auf den Katalysator bezüglich der Aktivität der Methanol-Dampfreformierung. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist eine adsorbatinduzierte Restrukturierung der Katalysatoroberfläche durch Polyformaldehyd. Durch Analyse der transienten Selektivität bei der Methanoldehydrierung konnte gezeigt werden, dass der PdZn/ZnO-Katalysator mindestens zwei verschiedene katalytisch aktive Zentren besitzt, die eventuell auch bei der Methanol-Dampfreformierung aktiv sind.

Die Variation der Verweilzeit der Methanol-Dampfreformierung legt den Schluss nahe, dass Kohlenstoffmonoxid im Produktgas bei den eingestellten Betriebsparametern vorwiegend aus der reversen Wassergasreaktion stammt.

8 Literaturverzeichnis

[1]

J. Weitkamp, R. Gläser;

„Katalyse“

in: Winnacker Küchler, Chemische Technik, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, ISBN 3-527-30767-2.

[2]

„The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis“

Herausgeber: D. A. King and P. D. Woodruff;

Vol. V, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, 1981, ISBN 0-444-41924-1.

[3]

D. W. Goodman;

„Catalysis: From Single Crystals to the "Real World"“

Surf. Sci., 299/300(1994)837-848.

[4]

R. Schlögl;

in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“

Vol. IV, VCH Weinheim, 1997, 1697-1749, ISBN 3-527-29212-8.

[5]

R. D. Kelly, D. W. Goodman;

„Catalytic Methanation over Single Crystal Nickel and Ruthenium: Reaction Kinetics of Different Crystal Planes and the Correlation of Surface Carbide Concentration with Reaction Rate“

Surf. Sci., 123(1982)L743-L749.

[6]

C. H. F. Peden;

„Carbon Monoxide Oxidation on Model Single-Crystal Catalysts“

in Surface Science of Catalysis, ACS Symposium Series, Vol. 482,

Eds.: D. J. Dwyer and F. M. Hoffmann;;

American Chemical Society, Washington, 1992.

[7]

T. Hahn;

„Zur Extrapolation kinetischer Daten aus Modellexperimenten im Ultrahochvakuum: Die Oxidation von Kohlenmonoxid an Edelmetallen“

Habilitation, Universität Karlsruhe, 1997.

[8]

S. Fuchs, T. Hahn, H.-G. Lintz;

„The oxidation of carbon monoxide by oxygen over platinum, palladium and rhodium catalysts from 10^{-10} to 1 bar“

Chem. Eng. Process., 33(1994)363-369.

[9]

S. Fuchs, T. Hahn;

„The Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen over polycrystalline Platinum, Palladium and Rhodium; From UHV to normal Pressure“

Studies in Surface Science and Catalysis; 96(1995)275-284.

[10]

H. Schubert, U. Tegtmeier, D. Herein, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl;

„On the Relation between Catalytic Performance and Microstructure of Polycrystalline Silver in the Partial Oxidation of Methanol“

Catal. Lett., 33(1995)305-319.

[11]

R. Imbihl, G. Ertl;

„Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis“

Chem. Rev., 95(1995)697-733.

[12]

G. A. Somorjai;

„The Surface Science of Heterogeneous Catalysis“

Surf. Sci., 299/300(1994)849-866.

[13]

R. Imbihl;

„Turning Structures in Catalytic Surface Reactions: The Facetting of Pt(110) in CO + O₂“

Mod. Phys. Lett. B, 6(1992)493-505.

[14]

L. Österlund, P. B. Rasmussen, P. Thostrup, E. Lægsgaard,

I. Stensgaard, F. Besenbacher;

„Bridging the Pressure Gap in Surface Science at the Atomic Level: H/Cu(110)“

Phys. Rev. Lett., 86(2001)460-463.

[15]

M. Flytzani-Stephanopoulos, L. D. Schmidt;
„Morphology and Edging Processes on Macroscopic Metal Catalysts“
Prog. Surf. Sci., 9(1979)83-111.

[16]

H. P. Bonzel;
„Ein Thema für die Oberflächenphysik: Heterogene Katalyse“
Phys. Bl., 32(1976)393-405.

[17]

E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, R. Schütte;
„Mikroverfahrenstechnik“
in: Winnacker Küchler, Chemische Technik, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim,
2004, ISBN 3-527-30767-2.

[18]

W. Bier, W. Keller, G. Linder, D. Seidel, K. Schubert;
„Manufacturing and Testing of Compact Micro Heat Exchangers with High Volumetric Heat Transfer Coefficients“
Microstructures, Sensors and Actuators,
American Society of Mechanical Engineers, DSC-Vol. 19(1990)189-197.

[19]

W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe;
„Microreactors“
Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 3-527-29590-9.

[20]

G. Veser;
„Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor“
Chem. Eng. Sci., 56(2001)1265-1273.

[21]

U. Hagendorf, M. Janicke, F. Schüth, K. Schubert, M. Fichtner;
„A Pt/Al₂O₃ coated microstructured reactor/heat exchanger for the controlled H₂/O₂-reaction in the explosion regime“
2nd International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, 1998;
In: Process Minuturization: 2nd International Conference on Microreaction Technology, 81-87, ISBN: 0-8169-9945-7.

[22]

V. Hessel, W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Haverkamp, H. Löwe, M. Storz, C. Wille, A. E. Guber, K. Jähnisch, M. Baerns;

„Gas/Liquid Microreactors for Direct Fluorination of Aromatic Compounds Using Elemental Fluorine“

3rd International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt 1999;

In: Microreaction Technology: Industrial Prospects 151-164,

ISBN: 3-540-66964-7.

[23]

T. Schaller, W. Bier, G. Linder, K. Schubert;

„Mechanische Mikrotechnik für Abformwerkzeuge und Kleinserien“

Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe Nr. 5670 (1995) 45-50.

[24]

O. Wörz, K. P. Jäckel, T. Richter, A. Wolf;

„Microreactors, a new efficient tool for optimum reactor design“

Chem. Eng. Sci., 56(2001)1029-1033.

[25]

O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert;

„Determination of Kinetic Data of Exothermic Reactions in the Isothermal Microstructure Reactor Based on the Example of Catalyzed Oxidation of Hydrogen“

6th International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, USA, 2002;

In: AIChE Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology, ISBN: 0-8169-9779-9, 151-164.

[26]

E. V. Rebrov, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten;

„A kinetic study of ammonia oxidation on a Pt catalyst in the explosive region in a microstructured reactor/heat-exchanger“

Chem. Eng. Res. Des., 81A(2003)744-752.

[27]

I. M. Hsing, R. Srinivasan, M. P. Harold, K. F. Jensen, M. A. Schmidt;

„Simulation of Micromachined Chemical Reactors for Heterogeneous Partial Oxidation Reactions“

Chem. Eng. Sci., 55(2000)3-13.

[28]

S. Walter;

„Mikrostrukturreaktoren für selektive Oxidationsreaktionen -Isopren zu Citraconsäureanhydrid-“

Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2003, Shaker Verlag, Aachen, ISBN: 3-8322-1181-0.

[29]

M. Wutz, H. Adam, W. Walcher;

„Handbuch der Vakuumtechnik“

6. Auflage; Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden 1997, ISBN: 3-528-44884-9.

[30]

W. G. Whitman;

„The Two-Film Theory of Gas Absorption“

Chem. Met. Eng., 29(1923)146-148.

[31]

C. N. Satterfield;

„Heterogeneous Catalysis in Practice“

McGraw-Hill, New York, USA, (1980), ISBN: 0-07-054875-7.

[32]

J. Zierep;

„Grundzüge der Strömungslehre“

6. Auflage; Springer-Verlag, Berlin u. a., 1997, ISBN: 3-540-61615-27.

[33]

X. F. Peng, G. P. Peterson, B. X. Wang;

„Heat transfer characteristics of water flowing through microchannels“

Experimental Heat Transfer, 7(1994)265-283.

[34]

P. Pfeifer;

„Methanol-Dampf Reformierung im Mikrostrukturreaktor zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellenfahrzeuge“

Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2003.

[35]

G. W. C. Kaye, T. H. Laby,;

„Table of Physical and Chemical Constants“

Longman, London, Großbritannien, 1973, ISBN: 0-582-46326-2.

[36]

N. Takezawa, N. Iwasa;

„Steam Reforming and Dehydrogenation of Methanol: Difference in the Catalytic Function of Copper and Group VIII Metals“

Catal. Today, 36(1997)45-56.

[37]

Z.-X. Chen, K. N. Neymann, A. B. Gordienko, N. Rösch;

„Surface structure and stability of PdZn and PtZn alloys: Density-functional slab model studies“

Physical Review B, 68(2003)1-7.

[38]

J. A. Christiansen;

„A Reaction between Methyl Alcohol and Water and some related Reactions“

J. Am. Chem. Soc., 43(1921)1670-1672.

[39]

P. J. A. Tijm, F. Waller, D. M. Brown;

„Methanol technology developments for the new millenium“

Applied Catalysis A: General, 221(2001)275-282.

[40]

N. Iwasa, N. Kudo, H. Takahashi, S. Masuda, N. Takezawa;

„Highly selective supported Pd Catalysts for Steam Reforming of Methanol“

Catal. Lett., 19(1993)211-216.

[41]

P. S. Wehner, B. L. Gustafson;

„Catalytic Hydrogenation of Esters over Pd/ZnO“

J. Catal., 135(1992)420-426.

[42]

P. S. Wehner, G. C. Tustin, B. L. Gustafson;

„XPS Study of the Reduction and Reoxidation of ZnO-Supported Palladium“

J. Catal., 88(1984)246-248.

[43]

Z. Zsoldos, A. Sárkány, L. Gucci;

„XPS Evidence of Alloying in Pd/ZnO Catalysts“

J. Catal., 145(1994)235-238.

[44]

C. T. Hong, C. T. Yeh, F. H. Yu;

„Effect of Reduction and Oxidation Treatment on Pd/ZnO Catalysts“

Appl. Catal., 48(1989)385-396.

[45]

N. Iwasa, N. Takezawa;

„New Supported Pd and Pt Alloy Catalysts for Steam Reforming and Dehydrogenation of Methanol“

Top. Catal., 22(2003)215-224.

[46]

V. Pour, J. Bartoň, A. Benda;

„Kinetics of Catalyzed Reaction of Methanol with Water Vapour“

Coll. Czech. Chem. Comm., 40(1975)2923-2934.

[47]

J. Bartoň, V. Pour;

„Kinetics of Catalytic Conversion of Methanol at higher Pressures“

Coll. Czech. Chem. Comm., 45(1980)3402-3407.

[48]

E. Santacesaria, S. Carrà;

„Kinetics of Catalytic Steam Reforming of Methanol in a CSTR Reactor“

Appl. Catal., 5(1983)345-358.

[49]

J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. A. Jones, R. F. Mann,

R. D. Weir;

„Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Methanol, Part 2: Kinetics of Methanol Decomposition Using Girdler G66B Catalyst“

Can. J. Chem. Eng., 63(1985)605-611.

[50]

K. Takahashi, N. Takezawa, H. Kobayashi;

„The Mechanism of Steam Reforming of Methanol over a Copper Silica Catalyst“

Appl. Catal., 2(1982)363-366.

[51]

K. Takahashi, H. Kobayashi, N. Takezawa;
„On the Difference in Reaction Pathways of Steam Reforming of Methanol over
Copper-Silica and Platinum-Silica Catalysts“
Chem. Lett., (1985)759-762.

[52]

C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N. W. Cant;
„Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts“
Appl. Catal. A, 93(1993)245-255.

[53]

C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N. W. Cant;
„Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-
ZnO-Al₂O₃ catalyst“
Appl. Catal. A, 97(1993)145-158.

[54]

S. P. Tonner, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N. W. Cant;
„Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate over Copper Catalysts“
Ind. Eng. Chem. Res. Dev., 23(1984)384-388.

[55]

K. Takahashi, N. Takezawa, H. Kobayashi;
„Mechanism of Formation of Methyl Formate from Formaldehyde over Copper Ca-
talysts“
Chem. Lett., (1983)1061-1064.

[56]

R. W. McCabe, C. L. DiMaggio, R. J. Madix;
„Adsorption and Reaction of Acetaldehydes on Pt(S)-[6(111)x(100)]“
J. Phys. Chem., 89(1985)854-861.

[57]

I. E. Wachs, R. J. Madix;
„The oxidation of H₂CO on copper (110) surface“
Surf. Sci., 84(1979)375-386.

[58]

M. Browker, R. J. Madix;
„XPS, UPS and thermal desorption studies of alcohol adsorption on Cu(110)“
Surf. Sci., 116(1982)549-572.

[59]

J. Deng, J. Wang, X. Xu, Y. Liao, B. Hong;

„In situ surface Raman spectroscopy studies on the interaction between oxygen and ethanol on electrolytic silver catalyst“

Catal. Lett., 35(1995)75-88.

[60]

A. B. Anton, J. E. Parmeter, W. H. Weinberg;

„Adsorption of Formaldehyde on the Ru(001) and Ru(001)-p(2x2)O Surfaces“

J. Am. Chem. Soc., 108(1986)1823-1833.

[61]

M. A. Henderson, Y. Zhou, J. M. White;

„Polymerization and Decomposition of Acetaldehyde on Ru(001)“

J. Am. Chem. Soc., 111(1989)1185-1193.

[62]

J. L. Davis, B. A. Barteau;

„Polymerization and Decarbonylation Reactions of Aldehydes on the Pd(111) Surface“

J. Am. Chem. Soc., 111(1989)1782-1792.

[63]

J. L. Davis, B. A. Barteau;

„The influence of oxygen on the selectivity of alcohol conversion on the Pd(111) surface“

Surf. Sci., 197(1988)123-152.

[64]

J. L. Davis, B. A. Barteau;

„Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111)“

Surf. Sci., 235(1988)235-248.

[65]

J. L. Davis, B. A. Barteau;

„Decarbonylation and Decomposition Pathways of Alcohol on Pd(111)“

Surf. Sci., 187(1987)387-407.

J. Phys. Chem., 98(1994)5758-5764.

[66]

C. J. Houtman, B. A. Barteau;

„Divergent Pathways of Acetaldehyde and Ethanol Decarbonylation on the Rh(111) Surface“

J. Catal., 130(1991)528-546.

[67]

R. Schekhar, B. A. Barteau;

„Structure sensitivity of alcohol reactions on (110) and (111) palladium surfaces“

Catal. Lett., 31(1995)221-237.

[68]

S. M. Gates, J. N. Russel, J. T. Yates;

„Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(111)“

Surf. Sci., 171(1986)111-134.

[69]

B. A. Sexton, A. E. Hughes;

„A comparison of weak molecular adsorption of organic molecules on clean copper and platinum surfaces“

Surf. Sci., 140(1984)227-248.

[70]

K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden,

W. R. Roper;

„Organometallic Models for Possible Fischer-Tropsch Intermediates. Synthesis, Structure and Reactions of a Formaldehyde Complex of Osmium“

J. Am. Chem. Soc., 101(1979)503-505.

[71]

S. Gamborotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini;

„Carbon Dioxide and Formaldehyde Coordination on Metallocene to Metal and Hydrogen Bonds of the C₁ Molecule in the Solid State“

J. Am. Chem. Soc., 107(1985)2985-2986.

[72]

W. E. W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. Gladysz,
F. B. McCormick, M. C. Etter;
„Synthesis, Chemical Properties and X-ray Crystal Structures of Rhenium
Formaldehyde and Thioformaldehyde Complexes“
J. Am. Chem. Soc., 105(1983)1056-1058.

[73]

K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger;
„Fischer-Tropsch Intermediates: Tris[(η^2 -formaldehyde)zirconocene] from the
Carbonylation of Zirconium Hydride“
J. Am. Chem. Soc., 105(1983)3353-3354.

[74]

H. Adams, N. A. Baily, J. T. Gaunlett, M. J. Winter;
„An Example of Acetaldehyde Bridging two Metal Atoms. Syntheses and the X-
Ray Crystal Structure of $\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-MeCHO})(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_2$ “
J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1984)1360-1361.

[75]

J. A. Rodriguez;
„Interaction in Bimetallic Bonding: Electronic and Chemical Properties of
Pd/Zn Surfaces“
J. Phys. Chem., 98(1994)5758-5764.

[76]

B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann;
„Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 2: A comprehensive kinetic
model.“
Appl. Catal. A: General, 179(1999)31-49.

[77]

B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann;
„Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network.“
Appl. Catal. A: General, 179(1999)21-29.

[78]

R. Dümpelmann;
„Kinetischen Untersuchungen des Methanol-refoming und der Wassergaskonver-
tierungsreaktion in einem konzentrationsgeregeltem Kreislaufreaktor“
Dissertation, ETH Zürich, 1992.

[79]

J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. A. Jones, R. F. Mann,
R. D. Weir;

„Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol. Part 1:
The Thermodynamics“

Can. J. Chem. Eng., 59(1981)720-727.

[80]

J. Agrell, H. Birgerson, M. Boutonnet;

„Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for the suppression of CO formation“

J. Power Sources, 106(2002)249-257.

[81]

N. E. Vanderborgh, B. E. Goodby, T. E. Springer;

„Oxygen exchange reactions during methanol steam reforming“

Proceedings of the 32rd International Power Sources Symposium;

Pennington, USA, 1986, 623-628.

[82]

K. C. Waugh;

„Methanol Synthesis“

Catal. Today, 15(1992)51-57.

[83]

D. L. Trimm, Z. I. Önsan;

„Onboard Fuel Conversion for Hydrogen-Fuel-Cell-Driven Vehicles“

Catal. Rev., 43(2001)31-84.

[84]

L. J. Peterson, R. Westerholm;

„State of the Art of Multi Fuel Reformers for Fuel Cell Vehicles: Problem Identification and Research Need“

Int. J. Hydrogen Energy 26(2001)243-264.

[85]

P. J. A. Tijm, F. Waller, D. M. Brown;

„Methanol technology developments for the new millenium“

Appl. Catal. A, 221(2001)275-282.

[86]

<http://www.arb.ca.gov/homepage.htm> (29.12.03).

[87]

S. H. Oh, R. M. Sinkevitch;

„Carbonmonoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation“

J. Catal., 142(1993)254-262.

[88]

M. L. Cubeiro, J. L. G. Fierro;

„Partial Oxidation of Methanol over supported Palladium Catalysts“

Appl. Catal., A 168(1998)307-322.

[89]

S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki;

„Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for Selektive Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation“

J. Catal., 194(2000)373-384.

[90]

J. Agrell, K. Hasselbo, K. Janson, S. G. Järås, M. Boutonnet;

„Production of Hydrogen by partial oxidation over Cu/ZnO Catalysts prepared by Microemulsion Technique“

Applied Catalysis A, 211(2001)239-250.

[91]

K. Geissler, E. Newson, T. Truong, P. Hottinger, A. Wokaun;

„Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications“

Phys. Chem. Chem. Phys., 3(2001)289-293.

[92]

J. Larminie, A. Dicks;

„Fuel Cell Systems Explained“

Wiley, Chichester, Großbritannien, 2000.

[93]

N. Iwasa, S. Masuda, N. Takezawa;

„Steam Reforming over Ni, Co, Pd and Pt supported on ZnO“

React. Kinet. Catal. Lett., 55(1995)349-353.

[94]

J. P. Breen, J. R. H. Ross;

„Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts“

Catal. Today, 51(1999)521-533.

[95]

J. P. Breen, F. C. Meunier, J. R. H. Ross;

„Mechanistic aspects of the steam reforming of methanol over a CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst“

J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1999)2247-2248.

[96]

J. C. Amphlett, K. A. Creber, J. M. Davis, R. F. Mann,

B. A. Pepply, D. M. Stokes;

„Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol for Polymer Electrolyte Fuel Cells“

Int. J. Hydrogen Energy 19(1994)131.

[97]

S. P. Asprey, B. W. Wojciechowski, B. A. Peppley;

„Kinetic studies using temperature-scanning: the steam-reforming of methanol“

Appl. Catal. A, 179(1999)51-70.

[98]

G. C. Shen, S. I. Fujita, S. Matsumoto, N. Takezawa

„Steam Reforming of Methanol on binary Cu/ZnO Catalysts: Effect of Preparation Condition upon Precursors, Surface Structure and Catalytic Activity“

J. Mol. Catal. A, 124(1997)123-136.

[99]

N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, N. Takezawa;

„Steam Reforming of Methanol over Pd/ZnO: Effekt of the Formation of PdZn Alloys upon the Reaction“

Appl. Catal. A, 125(1995)145-157.

[100]

S. Pöllmann, J. Pantförder, A. Kölbl, P. Pfeifer, M. Fichtner, D. Borgmann, R. Denecke, H.-P. Steinrück;

„Characterisation of Pd/PdZn/ZnO real catalysts for methanol steam reforming“

Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der deutschen physikalischen Gesellschaft, Fachverband Oberflächenphysik;

Regensburg, 08-12.03.2004.

[101]

F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Mølenbroek, J. K. Nørskov, I. Steensgaard;

„Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming“

Science, 279(1998)1913-1915.

[102]

A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel;

„Eine neue DRIFTS-Meßzelle zur In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen“

Chem. Ing. Tech., 71(1999)861-864.

[103]

K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, H. Vogel, R. Süttinger, H. Hilbst;

„Meßzelle, Spektrometer sowie Spektroskopieverfahren zur Untersuchung von Proben mittels elektromagnetischer Strahlung“

DE 19910291 (9.3.1999).

[104]

Landolt-Börnstein

„Zahlenwerte und Funktionen aus Physik Chemie Astronomie Geophysik und Technik“;

6. Auflage, Band 2, Teil 2, Springer Verlag, Berlin u. a. 1960.

[105]

L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell;

„NBS/NRC Wasserdampf Tafeln“

Springer-Verlag, Berlin u. a., 1988.

[106]

J. Weitkamp;

„Ancillary Techniques in Laboratory Units for Catalyst Testing“

in Handbook of Heterogeneous Catalysis

Vol. IV, VCH, Weinheim u. a., 1997, 1376-1386, ISBN: 3-527-29212-8.

[107]

F. Kießlich, P. M. Prectl, H. Gerhard, M. A. Liauw, N. Popovska, G. Emig;

„Entwicklung eines Dosierkonzeptes für kleinste Volumenströme“

Chem. Ing. Tech., 75(2003)349-354.

[108]

G. Müller;

„Massenspektrometrie“

in Messen, Steuern und Regeln in der Chemischen Technik

Band. II, Springer Verlag, Berlin u. a., 1980, 550-556,

ISBN: 3-540-09285-4.

[109]

H. Budzikiewicz;

„Massenspektrometrie“

4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim u. a., 1998, ISBN: 3-527-29381-7.

[110]

P. E. Miller, M. B. Denton;

„The Quadrupole Mass Filter: Basic Operating Concepts“

J. Chem. Education, 63(1986)617-622.

[111]

M. Linscheid;

„Mass Spectrometry“

in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry

Vol. B5, VCH Weinheim u.a., 1994, 520-522, ISBN: 3-527-20135-1.

[112]

H. F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila;

„Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H₂/CO as Fuel Gas“

J. Elec. Chem Soc., 143(1996)3838-3842.

[113]

Angaben der Firma Balzers zum Quadrupolmassenspektrometer QMS 200

[114]

P. Pfeifer, O. Görke, K. Schubert;

„Washcoats and Electrophoresis with coated and uncoated Nanoparticles on Microstructured Metal Foils and Microstructured Reactors“

Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, USA, 2002.

In: AIChE: 6th International Conference on Microreaction Technology,

ISBN: 0-8169-9779-9.

[115]

P. Pfeifer, M. Fichtner, K. Schubert, M. A. Liauw, G. Emig;

„Microstructured catalysts for Methanol-Steamreforming“

Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt 1999, 372-382;

In: Microreaction Technology: Industrial Prospects,

ISBN: 3-540-66964-7.

[116]

B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl;

in: „Catalysis from A to Z“

Wiley-VCH, Weinheim u. a., 2000, ISBN: 3-527-29855-X.

[117]

X-ray Powder Data File, ASTM 06-0620.

[118]

H. Nowotny, H. Bittner;

„Die Kristallstruktur von PdZn“

Monatshefte für Chemie, 81(1950)679-680.

[119]

X-ray Powder Data File, ASTM 04-0786.

[120]

E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig;

„Technische Chemie“

3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin u. a. , 1989,

ISBN: 3-540-51189-X.

[121]

M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken;
„Lehrbuch der Technischen Chemie“
2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York; 1989,
ISBN: 3-13-687502-8.

[122]

P. Norberg;
„Gas Flow and Chemical Reactions in Submicron Channels“
Dissertation, Universität Lindköping, Schweden, 1999, ISBN: 91-7219-458-8.

[123]

A. Kölbl, P. Pfeifer, M. Kraut, K. Schubert, M. Fichtner, M. A. Liauw, G. Emig;
„Examination of External Mass Transport in a Microchannel Reactor by Pressure Variation“
Chem. Eng. Technol, 27(2004)671-675.

[124]

P. Forzatti, L. Lietti;
„Catalyst deactivation“
Catal. Today, 52(1999)165-181.

[125]

J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn;
„Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?“
Appl. Catal. A, 212(2001)3-16.

[126]

V. Ponec;
„Alloy catalysts: the concepts“
Appl. Catal. A, 222(2001)31-45.

[127]

B. A. Sexton, A. E. Hughes, N. R. Avrey;
„A Spectroscopic Study of the Adsorption and Reactions of Methanol, Formaldehyde and Methyl Formate on clean and oxygenated Cu(110) Surfaces“
Surf. Sci., 155(1985)366-386.

[128]

H. Saechtling;

„International Plastics Handbook“

3rd ed., Carl Hanser Verlag, München u. a., 1995, ISBN: 3-446-18172-5.

[129]

A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower;

„Organische Chemie“

2. Auflage, VCH, Weinheim u. a., 1994, ISBN: 3-527-29005-2.

[130]

P. Y. Ivannikov, A. V. Zherko;

„O POLUTSCHENII FORMALJDEGIDA DEGIDRIROWANIEM METILOWOGO SPIRITA“

Zurnal prikladnoj chimii. S. Peterburgskoe, 6(1933)1148-1151.

[131]

N. Iwasa, O. Yamamoto, T. Akazawa, S. Ohyama, N. Takezawa;

„Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate over Palladium/Zinc Oxide Catalysts“

J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1991)1322-1323.

[132]

N. Iwasa, T. Akazawa, S. Ohyama, K. Fujikawa, N. Takezawa;

„Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate over supported Ni, Pd and Pt Catalysts. Anomalous Catalytic Function of PdZn and PtZn Alloys“

React. Kinet. Catal. Lett., 55(1995)245-250.

[133]

D. M. Monti, N. W. Cant, D. L. Trimm, M. S. Wainwright;

„Hydrogenolysis of Methyl Formate over Copper on Silica“

J. Catal., 100(1986)17-27.

[134]

Z.-X. Chen, K. N. Neymann, N. Rösch;

„Theoretical study of segregation of Zn and Pd in Pd-Zn alloys“

Surf. Sci., 548(2004)291-300.

[135]

P. Reuse, P. Tribolet, L. Kiwi-Minsker, A. Renken;

„Catalyst Coating in Microreactors for Methanol Steam Reforming: Kinetics“

5th International Conference on Microreaction Technology, Straßburg, 2001, In Microreaction Technology, 81-87, ISBN: 3-540-42498-9.

[136]

J. Hagen;

„Chemische Reaktionstechnik“

VCH, Weinheim u. a., 1992, ISBN: 3-527-28480-X.

[137]

G. J. Millar, C. H. Rochester, K. C. Waugh;

„Infrared Study of the Adsorption of Methanol on Oxidised and Reduced Cu/SiO₂ Catalysts“

J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87(17) (1991)2795-2804.

[138]

D. J. Pritchard, D. W. Bacon;

„Potential Pitfalls in Model Discrimination“

Can. J. Chem. Eng., 52(1974)103-109.

[139]

M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou;

„Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions“

Princeton University Press, Princeton, USA, 1984, 77-117;

ISBN 0-691-08346-0.

[140]

K.-H. Heckner;

„Isotopenmethoden in der chemischen Kinetik“

in: Anorganikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1989,

ISBN 3-326-00077-4.

[141]

A. Kölbl, P. Pfeifer, M. Fichtner;

„Methanol-Steam Reforming on Pd/Zn/ZnO-Catalysts; Kinetic Investigations“

EUROPACAT VI, Innsbruck, 12.08-04.09.2003.

[142]

A. Kölbl, P. Pfeifer, K. Schubert, M. A. Liauw;

„Katalytische Untersuchungen im Mikrostrukturreaktor bei reduziertem Druck“

XXXVIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, II. Fachtreffen Reaktions-
technik; Weimar; 17.-19.03.2004.

Anhang

A Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

c	Konzentration	[mol/m ³]
	bzw. Lichtgeschwindigkeit	3,00*10 ⁸ m/s
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d	Durchmesser	[m]
E	Energieeigenwerte der Schwingung	[J]
h	Plancksche Konstante	6,63*10 ⁻³⁴ J
I	Ionenstrom	[A]
J	Stoffmengenstrom	[mol/m ² s]
K	Gleichgewichtskonstante der Sorption	[mol/m ³ s]
k	Geschwindigkeitskonstante	[mol/m ³ s]
	bzw. Boltzmannkonstante	1,38*10 ⁻²³ J/K
	bzw. Kraftkonstante der chemischen Bindung	[N/m]
l	Länge	[m]
M	molare Masse	[kg/kmol]
m	Masse	[kg]
	bzw. Vielfaches der atomaren Masseneinheit	[-]
p	Druck	[Pa]
R	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit Methanol	[mol/m ³ s]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/m ³ s]
T	absolute Temperatur	[K]
u	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
V	Volumen	[m ³]
v	Schwingungsquantenzahl	[-]
X	Umsatzgrad	[-]
z	Vielfaches der Elementarladung	[-]

Griechische Symbole

β	Stofftransportkoeffizient	[m/s]
Δ	Differenz	[J]
δ	geometrischer Parameter	[m]
ε	Kraftkonstante	[J]
η	dynamische Viskosität	[Pas]
θ	Beugungswinkel	[°]
ϑ	Temperatur	[°C]
λ	mittlere freie Weglänge	[m]

	bzw. Wellenlänge der angeregten Schwingung	[m]
μ	reduzierte Masse	[kg]
ν	Schwingungsfrequenz des Oszillators	[s ⁻¹]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Stoßquerschnitt	[m ²]
τ	hydrodynamische Verweilzeit	[s]
Ω	Kollisionsintegral	[-]

Dimensionslose Kennzahlen

Kn	Knudsenzahl
Re	Reynoldszahl

Indizes

ads	bezüglich der Adsorption
aus	Bedingung am Rektorausgang
b	bezüglich der Kernströmung
des	bezüglich der Desorption
ein	Bedingung am Rektoreingang
ed	bezüglich der Eduktkomponenten
ges	bezüglich aller Komponenten
i	bezüglich der Komponente i
krit	kritisch
m	gemittelte Werte
MeOH	bezüglich Methanol
mfc	Massendurchflussregler (engl. mass flow controller)
N	Normbedingungen (101.325 Pa und 273,15 K)
p	bezüglich des Katalysatorpellets
rea	Reaktor
	bzw. bezüglich der Reaktionsbedingungen
s	bezüglich der Katalysatoroberfläche
sät	Verhältnisse im Sättigersystem
tot	gesamt
tr	bezüglich des Trägergases
v	Schwingungsquantenzahl
1	bezüglich Komponente 1
2	bezüglich Komponente 2

Abkürzungen

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
CARB	California Air Resources Board

DRIFTS	Infrarotspektroskopie in diffuser Reflexion (engl. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)
EELS	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (engl. Electron Energy Loss Spectroscopy)
EI	Elektronenstoßionisation
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
MeOH	Methanol
mfc	Massendurchflussregler (engl. mass flow controller)
MID	Einzelmassenregistrierung (engl. multiple ion detection)
MR	Mikrostruktureaktor
MS	Massenspektrometer
MSR	Methanol-Dampfreformierung (engl. methanol steam reforming)
PEM	protonenleitende Polymermembran (engl. proton exchange membrane)
PI	Manometer (engl. pressure indicator)
PIC	Druckregler (engl. pressure indicator and controller)
POM	Polyoxymethylen
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
RDS	geschwindigkeitsbestimmender Schritt (engl. rate determinant step)
SCF	Methode der Selbstkonsistenz (engl. self consistent field)
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TIC	Temperaturregler (engl. temperature indicator and controller)
TOF	Umsatzzahl pro katalytisch aktivem Zentrum (engl. turn over frequency)
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction)
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. X-ray photo electron spectroscopy)

B

Kalibriergeraden

