

# **Kinetische Untersuchungen zum Reforming von Methanol**

**Institut für Chemie  
der Technischen Universität Berlin**

**Diplomarbeit**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Diplom-Ingenieur**

**Vorgelegt von**

**Hary Soerijanto**

**Berichter:**

**Prof. Dr. Reinhard Schomäcker**

**Prof. Dr. Robert Schlögl**

**Berlin 2002**

## **Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 7. November 2001 bis zum 7. August 2002 unter Anleitung von Prof. Dr. R. Schomäcker im Institut für Chemie der Technische Universität Berlin durchgeführt.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Diplomarbeit selbstständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt habe.

Berlin, den 7. August 2002

A handwritten signature in black ink, consisting of a long horizontal line that curves upwards at the end, with a stylized, looped initial in the middle.

**Hary Soerijanto**

## Widmung

Für die moralische Unterstützung danke ich Sepp, meinem ehemaligen OC Betreuer, und Ferry, meinem Mitbewohner & persönlichen Reiskoch.

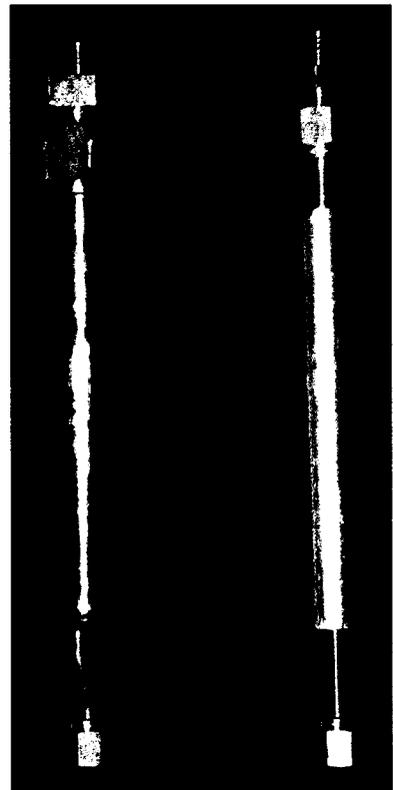
Liebe Nora und liebe Elisabeth, herzlichen Dank für die Korrektur und auch für Eure zuvorkommende Hilfsbereitschaft.

Ein großer Dank gilt Herry, meinem Betreuer, der mich während der Durchführung dieser Diplomarbeit mit seinen Diskussionen und seiner technischen Hilfe unterstützt hat.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Prof. Schlögl, der mir durch seine Hilfskraftsstelle in FHI ermöglicht hat, nächtelang im Labor Versuche durchzuführen und auch für seine Bereitschaft, mein zweiter Berichter zu werden.

Herrn Prof. Schomäcker danke ich für seine umsorgende Betreuung.

Diese kleine Diplomarbeit widme ich meinen geliebten Eltern.



**"Denn ich war hungrig, und ihr habt mir zu essen gegeben;  
ich war durstig, und ihr habt mir zu trinken gegeben;  
ich war nackt, und ihr habt mir Kleidung gegeben"  
(Mt 25,35).**

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	1
<b>Abkürzungen und Symbolverzeichnis</b>	3
<b>1. Einleitung</b>	4
<b>2. Theoretischer Teil</b>	6
2.1 Reaktionsmechanismus	6
2.2 Katalysator	9
2.3 Formalkinetik	12
<b>3. Experimenteller Teil</b>	14
3.1 Verwendete Substanzen und Geräte	14
3.2 Katalysatorenaufbereitung	16
3.3 Flüssigkeitsaufbereitung	17
3.4 Standardisierung der Messungen	17
3.4.1 Auswahl des Katalysators	17
3.4.2 Reduktion bzw. Aktivierung des Katalysators	18
3.4.3 Kalibrierung der Standardgase	19
3.4.4 Prüfen auf Reproduzierbarkeit bei 250°C	19
3.5 Versuchsaufbau und - durchführung	20
3.5.1 Reaktoraufbau	20
3.5.2 Versuchsanlage	21
3.5.3 Versuchsdurchführung	22
3.6 Auswertesoftware Madonna	23
3.7 Auswertung der Messergebnisse	24
3.7.1 Zusammensetzung des Flüssigkeitsrestes	24
3.7.2 Zusammensetzung der Gase	25
3.7.3 Partialdruck der Gase im Rohrreaktor	26
3.7.4 Verweilzeit der Reaktanden	27

<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	28
4.1 Bestimmung der Reaktionsordnung	28
4.1.1 Differentielle Methode	29
4.1.2 Auswertung mit Madonna	29
4.2 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	32
4.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie	35
4.4 Weitere beobachtete Phänomene	39
4.5 Temperaturabhängigkeit des Umsatzes	42
4.6 Das Folgeprodukt CO	44
4.7 Stofftransporthemmung	44
4.8 Einfluss der Geometrie des Reaktors	45
4.9 Membranzelle	47
4.9.1 Grundidee	47
4.9.2 Wahl des Verdünnungsmittels	48
4.9.3 Wahl des Porogens	48
4.9.4 Membranherstellung	49
4.9.5 Prüfung auf Dichtigkeit der Katalysatormembranen	53
4.9.6 Versuchsdurchführung	54
4.9.7 Probleme und Perspektive	56
<b>5. Zusammenfassung</b>	56
<b>6. Anhang</b>	58
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	59

## Abkürzungen und Symbolverzeichnis

SRM	: Steam Reforming Reaktion von Methanol
CRM	: Combined Reforming of Methanol
POM	: Pure Partial Oxidation of Methanol
WGS	: Wasser Gas Shift
RWGS	: Reverse Wasser Gas Shift
$E_a$	: Aktivierungsenergie
R	: universelle Gaskonstante $83,145 \frac{\text{ml} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
$\Delta H$	: Reaktionsenthalpie
$k_0$	: Stoßfaktor
$k_f$	: Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion
$k_r$	: Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion
$p_i$	: Partialdruck der Komponente i
$\phi_i$	: prozentualer Volumenanteil der Komponente i
$\epsilon$	: Porosität der Membran
$\rho$	: Stoffdichte
m	: Masse
d	: Durchmesser
h	: Höhe bzw. Membrandicke
V	: Volume
$\dot{V}$	: Volumenstrom
$\tau$	: hydrodynamische Verweilzeit

## 1. Einleitung

Wasserstoff ist wohl eine der wichtigsten Energiequellen in naher Zukunft. Zum einen weist die Umwandlung des Wasserstoffes in mechanische oder elektrische Energie eine hohe Effizienz auf, zum anderen ist Wasserstoff eine umweltfreundliche Energiequelle, denn bei seiner Verbrennung entsteht nur Wasser. Leider ist er wegen seines niedrigen Siedepunktes zum Transportieren in flüssiger oder komprimierter Form schlecht geeignet.

Ein weitverbreiteter Weg, Wasserstoff aus einer Flüssigkeit in-situ zu produzieren, ist die Steam-Reforming Reaktion von Methanol. Eine Hauptanwendung dafür findet sich in SPFC (solid polymer fuel cell), PEFC (polymer electrolyte fuel cells) bzw. PEMFC (proton-exchange membrane fuel cell), deren Entwicklung und Verbesserungen für Militär und Autoindustrie von großem Interesse sind.

Das Steam Reforming von Methanol und die Brennstoffzelle für Autos sind längst keine Weltneuheit mehr. Am Münchener Flughafen werden drei Busse von BMW mit flüssigem Wasserstoff ( $\text{LH}_2$ ) als Treibstoff betrieben und transportieren schon seit 1999 Fluggäste auf dem Fluggelände. Autohersteller wie Toyota und Hyundai Motor Company im asiatischen Raum oder Daimler-Benz und VW mit seinem Golf Citystromer im europäischen Raum haben schon Autos entwickelt, die direkt mit Methanol betrieben werden können.

Insbesondere im Zusammenhang mit der Anwendung in PEFC ist eine kleine Menge von CO als Nebenprodukt bei der Steam Reforming Reaktion von Methanol noch ein Dorn im Auge. CO vergiftet den Katalysator in der Brennstoffzelle und schon 20 ppm CO bewirken, dass 30 bis zu 60% weniger Energie produziert wird. [1] Und obwohl eine CO-tolerantere Elektrode wie die Pt-Ru Elektrode schon entwickelt ist, beträgt die höchstzulässige CO Konzentration noch klein.

Es ist deshalb anzustreben, die CO-Produktion während der Reaktion zu minimieren. Dies kann man erreichen durch folgende Maßnahmen:

1. Niedrige Reaktionstemperatur
2. Verwendung von Cu-Katalysatoren und höherem molarem Verhältnis Wasser/Methanol [2]
3. Sauerstoffzugabe

In der Brennstoffzelle kann eine für CO undurchlässige Metall-Membran angebracht werden, so dass nahezu reiner Wasserstoff aus der Steam-Reforming-Reaktion erhalten werden kann. Palladium-Legierungen werden hier bevorzugt. [1, 3]

Eine Zugabe von Sauerstoff bewirkt bei Cu-basierten Katalysatoren eine erhebliche Verminderung der CO-Konzentration durch Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>, ohne die Wasserstoffproduktion nennenswert zu vermindern [4].

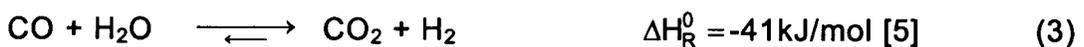
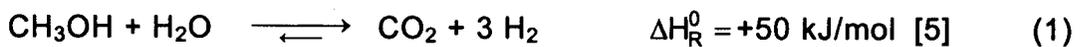
Wenn auch das störende Kohlenmonoxid durch zusätzliche Massnahmen beseitigt werden kann, sind kinetische Daten der Steam Reforming Reaktion unerlässlich für die Optimierung und das Design von einem Festbettreaktor für die Wasserstoffproduktion. Genauere Kenntnisse und ein kinetisches Model für die Steam Reforming Reaktion von Methanol ist deshalb sehr wichtig für die weitere Entwicklung und das Design von neuen Brennstoffzellen für Autos. Einerseits will man genauere kinetische Daten der Wasserstoffbildung haben, andererseits ist anzustreben, von vornherein die Produktion von CO zu minimieren.

In dieser Arbeit soll ein Modell für die beim Steam Reforming von Methanol ablaufenden Prozesse aufgestellt und deren kinetische Daten ermittelt werden.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Reaktionsmechanismus

Seit die direkte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methanol bekannt ist, wurde ein neues Reaktionsschema für die Steam Reforming Reaktion von Methanol (SRM) entwickelt. Um ein akkurates kinetisches Model zu erhalten, sollten laut neueren Studien die folgenden drei Reaktionen berücksichtigt werden:

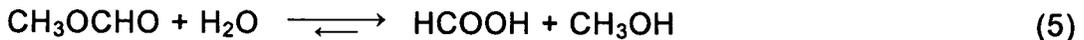


Die Steam Reforming Reaktion von Methanol (1) ist formal gesehen die Summe der beiden anderen Reaktionen: der Dekomposition des Methanols (2) und der Wasser Gas Shift (WGS) Reaktion (3). Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass viele frühere Studien [6-10] und sogar eine neue Studie von Nagano et al. [10] von 2001 noch die Ansicht vertreten, dass die Steam Reforming Reaktion von Methanol in zwei Schritten erfolgt, nämlich der Dekomposition von Methanol (2) und der anschließenden WGS Reaktion (3).

Andere Forscher wie z.B. Pepley et al. [11] sind der Ansicht, dass  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  in einem Schritt bei Steam Reforming von Methanol gebildet werden. Geissler et al. [12] fanden bei ihren Untersuchungen an kommerziellen  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  Katalysatoren heraus, dass die gemessenen  $\text{CO}$  Konzentrationen niedriger als die Werte aus Gleichgewichtsberechnungen waren. Die SRM könnte aus diesem Grund nicht aus der Dekomposition von Methanol und anschließender WGS Reaktion bestehen, sondern als ein Prozess aus einem einzelnen Schritt.

Viele Autoren dagegen zitieren noch gerne den von Takashi et al. [13] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, in dem Methanol zuerst zu

Wasserstoff und Methylformiat dehydriert und dies wiederum zu Ameisensäure und Methanol hydrolysiert wird. Die Existenz der Ameisensäure als Intermediat, deren Dekomposition zu Kohlendioxid und Wasserstoff führt, ist zwar noch nicht nachgewiesen, aber es ist laut Breen und Roos [14] bewiesen, dass Methylformiat gebildet wird, wenn man nur Methanol als einzigen Ausgangsstoff benutzt.



Die WGS Reaktion ist bei diesem Mechanismus nicht miteinbezogen. Somit kann dieser Mechanismus die Bildung von CO leider nicht erklären.

Es wurde behauptet, dass CO ein Produkt der Dekomposition von Methylformiat sei:



P. Breen stellte fest, dass die CO Konzentration bei höheren Umsätzen besonders bei hohen Reaktionstemperaturen signifikant wurde. Dies und die Untersuchungen von J Agrell et al. [15] sowie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen deuten stark darauf hin, dass CO ein Folgeprodukt ist. Die WGS müsste demnach nach links, in Richtung CO und H<sub>2</sub>O ablaufen.

Vanderborgh et al. [16] benutzten bei ihrer Untersuchungen Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit markiertem Sauerstoff (<sup>18</sup>O) und unmarkierten Reaktanden. Es wurde doppelmarkiertes Kohlendioxid (C<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O) detektiert. C<sup>18</sup>O wurde im Produkt nie gefunden. Dies zeigt, dass die CO-Bindung im Methanol bei der Dekomposition (3) nicht gebrochen werde und dass die CO Produktion über einen anderen Reaktionsweg verlaufen müsse, der - nicht wie die CO<sub>2</sub> Produktion - keinen Sauerstoffaustausch mit dem Katalysator beinhaltet.

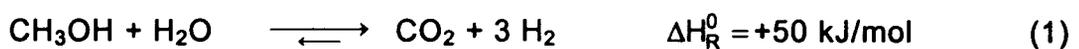
Bei Untersuchungen von K.C. Waugh [17] über die Dekomposition von auf partial oxidiertem Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator adsorbiertem Methanol wurde festgestellt, dass:

1. die simultane Produktion von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bei 440 K der Dekomposition von Formiatspecies auf der Kupferseite zugewiesen wurde,
2. die simultane Produktion von CO und H<sub>2</sub> bei 580 K der Dekomposition von Formiatspecies auf der ZnO Seite zugewiesen wurde.

Demzufolge läuft die Methanolsynthese über zwei parallele Reaktionswege: die Hydrierung von CO<sub>2</sub> und die Hydrierung von CO. Allerdings ist die Hydrierung von CO hundertmal langsamer als die von CO<sub>2</sub>.

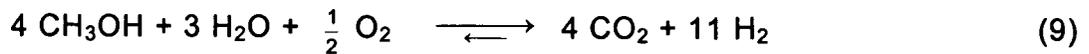
Bei der kinetischen Untersuchung von Peppley et al. [11] über das Steam Reforming von Methanol wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Dekomposition im Bezug auf die Bildung von CO besonders bei höheren Umsätzen vernachlässigbar im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Wasser Gas Shift Reaktion ist. Dies stimmt mit dem Untersuchungsergebnis von Dümpelmann [18] überein.

Bei Steam Reforming von Methanol laufen also folgende Reaktionen:



Die SRM (1) bildet die Hauptreaktion. CO wird beim Reverse Water Gas Shift (RWGS) und Dekomposition von Methanol (2) gebildet. Da der Anteil an CO aus der Dekompositionsreaktion (2) vernachlässigbar ist, wird in dieser Arbeit nur CO als Folgeprodukt der RWGS (8) in den Berechnungen berücksichtigt.

Es ist weiterhin zu vermerken, dass es bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht ausgeschlossen ist, dass eine autothermale Partialoxidation stattfinden kann:



Diese Massnahme wurde von Mizsey et al. [5] vorgeschlagen, um eine höhere Wasserstoffproduktion zu erreichen. Eine Zugabe von Sauerstoff bei einem Steam Reforming Prozess wird im Allgemeinen Combined Reforming of Methanol (CRM) genannt. Sie ermöglicht eine adiabatische Prozessführung und sorgt außerdem dafür, dass die CO Produktion minimal wird. Die CRM wird im Allgemeinen durch folgende Gleichung beschrieben:



Wasser sollte dabei immer im Überschuss vorliegen. Agrell et al. [15] schlug vor, eine Feedzusammensetzung mit molaren Verhältnissen von  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1,3$  und  $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 0,2$  zu verwenden.

## 2.2 Katalysator

Einsatzgebiet der Katalyse sind Reaktionen, die thermodynamisch möglich sind, aber aufgrund kinetischer Hemmungen zu langsam ablaufen. Durch eine schnelle Bildung eines reaktionsfreudigeren Zwischenprodukts aus einem der Reaktanden und dem Katalysator, das mit anderen Reaktanden besser weiterreagiert, wird dann das gewünschte Reaktionsprodukt bei niedrigeren Temperaturen gebildet bzw. bei einer Gleichgewichtsreaktion der Gleichgewichtszustand schneller erreicht.

Die Wirkung eines Katalysators beruht dabei im wesentlichen auf der Senkung der Aktivierungsenergie der Reaktion.

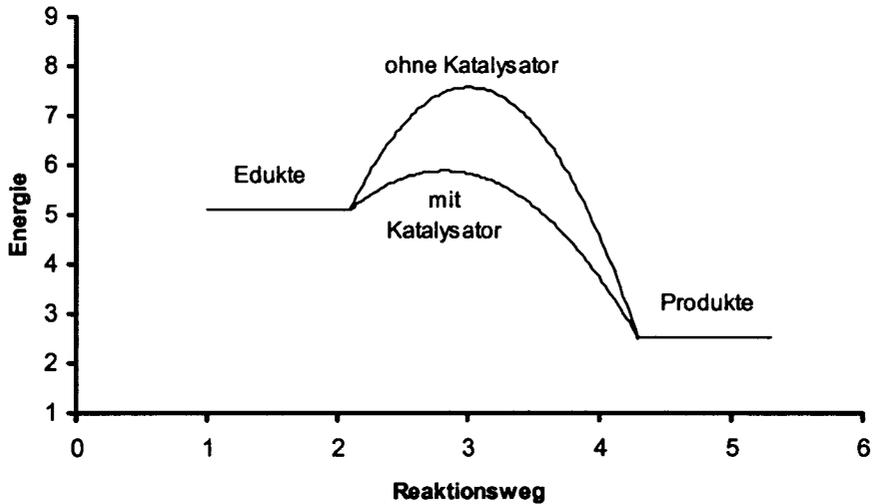


Abbildung 1: Einfluß eines Katalysators auf die Aktivierungsenergie der Reaktion

Gibt es mehrere Katalysatoren für eine Reaktion, so lässt sich die Güte der Katalysatoren in einem Arrhenius Diagramm einfach vergleichen.

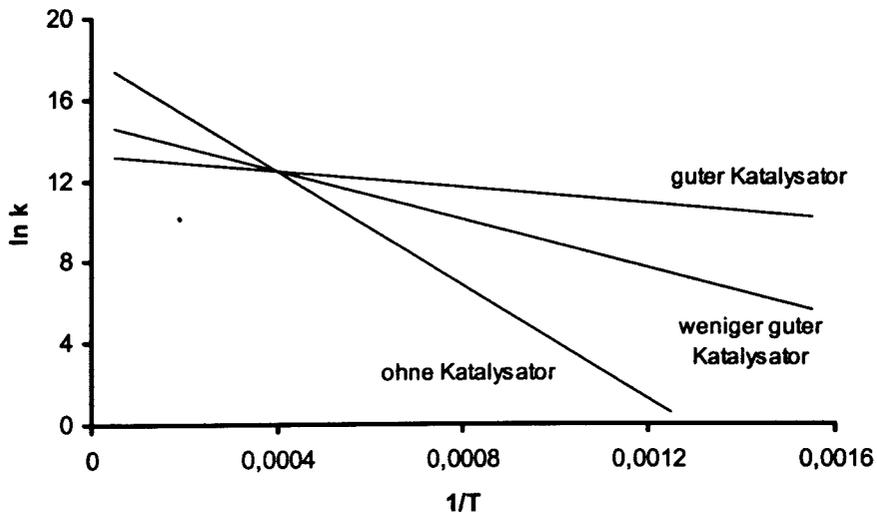


Abbildung 2: Vergleich der Katalysatoren anhand des Arrhenius Diagramms

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante lässt sich in guter Näherung mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Gl. 1})$$

Der Stoßfaktor  $k_0$  kann näherungsweise als temperaturunabhängig angesehen werden. Je besser ein Katalysator ist, desto niedriger wird die Aktivierungsenergie. Somit zeichnet sich ein guter Katalysator durch eine flachere Gerade in Arrhenius Diagramm aus, wie es in Abbildung 2 zu sehen ist. Man kann in Abbildung 2 auch gut erkennen, dass ein besserer Katalysator eine höhere Reaktivität bzw. größere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei gleicher Temperatur bewirkt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Anwendung von Katalysatoren ist die gezielte Nutzung der Möglichkeit zur Reaktionslenkung, d.h. zur Beeinflussung der Selektivität bei komplexen Reaktionssystemen bzw. zur Unterdrückung unerwünschter Parallel - oder Folgereaktionen.

Verschiedene Katalysatoren für die Steam Reforming Reaktion wurden hergestellt und untersucht. Kobayashi et al. [8] fanden heraus, dass gemischte Oxide selektiv und im Vergleich zu Einzeloxiden viel aktiver gegenüber der Steam Reforming Reaktion waren. Cu-Katalysatoren können laut Forschungen die CO-Produktion unterdrücken und zeigen bei der Steam Reforming Reaktion schon bei 160°C eine Aktivität. Das aktive Reaktionszentrum des Katalysators sind laut K.C. Waugh [17]  $\text{Cu}^+$ -Kationen, während andere Forscher behaupten,  $\text{Cu}^0$  sei das aktive Zentrum. Eine Reduktion des Katalysators ist zur Aktivierung auf jeden Fall notwendig.

Die herkömmlichste Katalysatorart für diese Reaktion ist der binäre CuO/ZnO Katalysator. Die  $\text{Cu}^+$ -Kationen sind isoelektronisch mit  $\text{Zn}^{2+}$  und werden in Zinkoxidgittern eingebettet und dadurch stabilisiert. Dem Zink wird außerdem noch eine weitere Rolle zugesagt: der Spillover Effekt, bei dem Wasserstoff von Zink zunächst gefangen und danach an

das Kupfer übertragen wird. Studien zeigen, dass 70% CuO –30% ZnO [19] die optimale Katalysatorzusammensetzung ist.

Bei einer Studie des Fritz Haber Instituts Berlin [20] wurde bei simultanen MS und XRD Messungen beobachtet, dass ein Sauerstoffpuls die Aktivität des Cu/ZnO Katalysators bei der SRM erhöhte, obwohl dieser die Kristallinengröße gleichzeitig vergrößerte. Es wurde behauptet, dass das aktive Reaktionszentrum nicht  $\text{Cu}^+$  sondern  $\text{Cu}^0$  ist. Ein zyklischer Oxidation- und Reduktionprozess erhöht die Spannung des Kupfers. Eine gespanntere Oberfläche des Cu sollte eine größere Aktivität für SRM hervorrufen. Ein schematisches Modell wird in Abbildung 3 veranschaulicht.

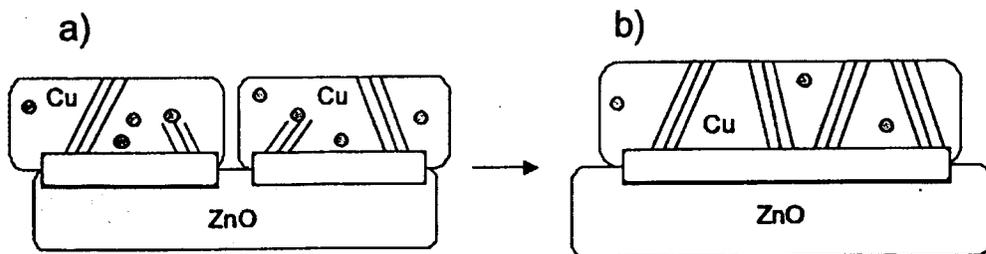


Abbildung 3: Kupferpartikel auf ZnO nach Initialreduktion (a) und nach wiederholtem Sauerstoffzusatz (b) unter SRM Bedingungen

### 2.3 Formalkinetik

Ein Katalysator vermag eine Reaktion in Gang zu bringen, ohne den sie unter den herrschenden Bedingungen so oder sogar gar nicht ablaufen kann. Indem er den Weg der Reaktion verändert, lässt sich die Produktart bzw. die Selektivität einer Reaktion beeinflussen. Bei einer heterogenen Gas-Feststoff-Katalyse mit Volumenänderung laufen viele miteinander verknüpfte Vorgänge ab:

1. Konvektiver Transport
2. Adsorption und Desorption auf der Katalysatoroberfläche
3. Diffusion

4. Chemisch katalysierte Reaktion

5. Poiseuille-Strömung

6. Wärmeübergang

Bei heterogen katalysierten Reaktionen fehlt meist die vollständige Kenntnis des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus. Ist ein solcher unbekannt bzw. fehlen geeignete Modellvorstellungen, werden formalkinetische Geschwindigkeitsansätze benutzt, wobei es sich häufig um Potenzansätze handelt.

$$r = k \prod_i c_i^{m_i} \quad (\text{Gl. 2})$$

mit  $c_i$  = Konzentration des Stoffes  $i$

$m_i$  = Ordnung der Reaktion bezüglich des Stoffes  $i$

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $k$  ist eine temperaturabhängige Größe. Ihre Temperaturabhängigkeit wird durch den Arrheniusansatz beschrieben. (siehe Gleichung 1 in Kapitel 2.2)

Formalkinetische Ansätze liegen meist Vereinfachungen und teils nicht voll abgesicherte Annahmen über den Mechanismus zugrunde, sie reichen jedoch häufig für eine Reaktorauslegung aus. Der zeitliche Ablauf einer Reaktion kann mit einem formalkinetischen Ansatz quantitativ erfaßt werden, ohne dass das Reaktionsgeschehen auf der Katalysatoroberfläche näher bekannt ist. Für viele technisch wichtige Reaktionen werden auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen deshalb formalkinetische Ansätze abgeleitet.

### **3 Experimenteller Teil**

#### **3.1 Substanzen und Geräte**

##### **Verwendete Substanzen**

Bei den vorgenommenen Untersuchungen wurden - so weit nicht anders erwähnt - folgende Substanzen verwendet:

1. Katalysator: MeOH1 (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Hersteller: Süd Chemie
2. Verdünnungsmittel: Bornitrid BN, hexagonal, Reinheit 99,5% (metals basis), Bezugsquelle: Alfa Aesar, Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe
3. Disperal / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\rho=3,01$  g/ml), Bezugsquelle: CONDEA Chemie GmbH, Hamburg
4. Glaskugeln  $d = 0,75$  mm, Bezugsquelle: Werkstatt für Chemie und Photo, Berlin
5. Methanol, für HPLC, Gradient Grade, Reinheit:  $\geq 99,8\%$  (GC), Bezugsquelle: Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen
6. Kalibriergas, Bezugsquelle: Messer Griesheim GmbH, Krefeld
7. Entionisiertes destilliertes Wasser
8. Kühlmittel 1: Isopropanol, Kühlmittel 2: Frostschutzmittel
9. Braunzucker

##### **Verwendete Geräte**

Sofern nicht anders erwähnt, wurden folgende Geräte verwendet:

1. Laborpresse zur Herstellung von verdünntem Katalysator und Katalysatormembran: Elektro-hydraulische Zweisäulenpresse PW 30 E mit Zeitschaltwerk von Paul Weber Maschinen- und Apparatebau
2. Mahlwerk: Retsch S100

3. HPLC Pumpe: Dionex P580Pump, Einstellung: 69,8% MeOH und 30,2% Wasser

4. Kondensatoren: Lauda ecoline RE 207 (K1 und K2), Lauda K4R electronic (K3)

5. GC zur Bestimmung der Gaszusammensetzung: Varian CP-3800

Säule : Carbo PLOT P7, 25 m x 0,53 mm (fused silica PLOT 25  $\mu\text{m}$ )

Carrier Gas : Helium

Einstellungen:

Front Valve Oven: 110°C

Valve 1:    Initial         : Fill  
              0,20 min     : Inject  
              1,00 min     : Fill

Front Injector Pressure : 7,0 psi bzw. Column Flow: 13,8 ml/min

Front TCD Detektor     : 200°C

Filament-Temperatur   : 250°C

Temperaturprogramm des Ofens:

T / °C	Geschwindigkeit / °C.min <sup>-1</sup>	Haltezeit / min	Totalzeit / min
30	0	2	2
50	10	3	7

6. Anlagen zur Bestimmung der Flüssigkeitszusammensetzung: Hewlet Packard 3390 A Integrator und Intersmat IGC 120 ml

Säule: CP-Wax 58 (FFAP) CB, 50 m x 0,53 mm (fused silica PLOT 2  $\mu\text{m}$ )

Einstellungen:    Injektortemperatur       : 145°C  
                  Detektortemperatur       : 110°C  
                  Ofentemperatur            : 95°C  
                  Säule 1(Referenz)         : 1,4 bar ; 22,2 ml/min  
                  Säule 2                     : 2,5 bar ; 20,4 ml/min

7. Ofen zur Membranherstellung: Nabertherm Program Controller S 27

### 3.2 Katalysatorenauflbereitung

Zur Gewährleistung einheitlicher Versuchsbedingungen wurde eine standardisierte Prozedur vorgenommen:

#### 1. Herstellung von verdünnten Pellets

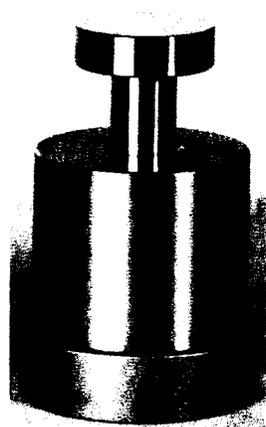


Abbildung 4: Metallstempel

Der Katalysator MeOH1 wurde zuerst mit Hilfe von einem Mahlwerk (Einstellung: alternierender Modus, 300 rpm, 30 min) in feines Pulver umgewandelt. Aus 2 g MeOH1-Pulver und 10 g Bornitird wurde ein Gemisch hergestellt und der verdünnte Katalysator wurde dann durch Schütteln in kleiner Glasflasche vermischt. Ca. 1 g homogen vermishtes Pulver wurde in einen Stempel ( $d= 2,9$  cm) gegeben und bei 200 bar, dreimal vier Minuten gepresst. Es wurden dünne graue Presslinge erhalten.

#### 2. Zerkleinerung der hergestellten Presslinge

Die hergestellten Pellets (dünne graue Tabletten) wurden mit einem Mörser aus Porzellan direkt auf dem obersten Sieb zerkleinert und die 20-25 Mesh Fraktionen wurden in kleinen Glasflaschen zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

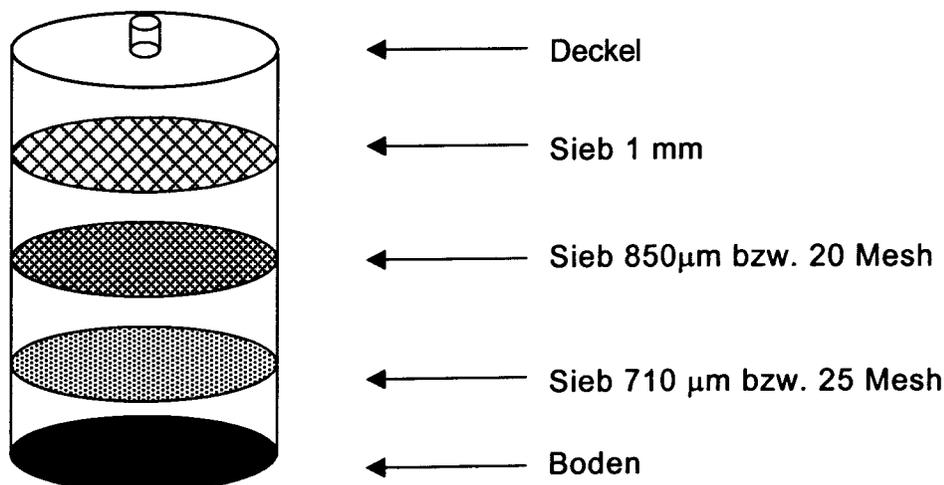


Abbildung 5: Metallsieb zur Herstellung der 20-25 Mesh Fraktionen

### **3.3 Flüssigkeitsaufbereitung:**

Methanol und Wasser wurden jeweils in eine beschriftete Glasflasche gefüllt. Vor einem Versuch wurde die Flasche in ein Ultraschallbad eingetaucht und die Luft wurde bei 240 mbar abgesaugt, bis die Schaumbildung ausblieb. Bei Wasser war die Gasbildung gering, aber bei Methanol schäumte es recht heftig. Es ist deswegen ratsam, die Methanolfflasche nur bis zu 2/3 aufzufüllen.

### **3.4 Standardisierung der Messreihe**

#### **3.4.1 Auswahl des Katalysators**

CuO/ZnO-Katalysatoren sind in Hinsicht auf kinetische Untersuchungen bereits gut beschrieben und es wurde mehrfach veröffentlicht, dass die Produktion von CO unter Anwendung von Cu-Katalysatoren im Vergleich zu anderen Katalysatoren relativ niedrig ist.

Es stellte sich noch die Frage, welche Form und wieviel Katalysator für eine kinetische Untersuchung in den vorhandenen Reaktoren am besten geeignet ist.

Katalysatorpulver, das mit Glasperlen „verdünnt“ wurde, erwies sich in Hinblick auf die Handhabung und die Reproduzierbarkeit der Messung als schwierig. Die zerkleinerten Pellets aus reinem Katalysatormaterial waren aufgrund der Stofftransporthemmung auch nicht ideal. Die Herstellung von zerkleinerten Pellets, wie sie im Kapitel 3.2 beschrieben wurde, war in dieser Hinsicht unumgänglich und wurde in allen durchgeführten Versuchen verwendet.

Unter der Berücksichtigung, dass ein breiter Umsatzbereich bei den Temperaturen zwischen 230°C und 300°C mit den vorhandenen Geräten erfasst werden sollte, wurde schließlich eine Menge von 1,2 g 20-25 Mesh Katalysatorgemisch gewählt, die aus 200 mg MeOH1 und 1 g BN bestand.

### 3.4.2 Reduktion bzw. Aktivierung des Katalysators

Aus Untersuchungen zur Methanolsynthese [17] ist anzunehmen, dass das aktive Zentrum beim Steam Reforming von Methanol die  $\text{Cu}^+$ -Kationen sind. Eine Reduktion von  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ -Katalysatoren mit Wasserstoff  $\text{H}_2$  ist daher notwendig zur Aktivierung des Katalysators.

Der Katalysator liesse sich auch mit einem  $\text{H}_2/\text{N}_2$  Gemisch reduzieren. Da bei Steam Reforming auch  $\text{H}_2$  entsteht, kann die Reduktion aber auch auf diese Weise durchgeführt werden.

Peppley et. al. [11] haben ihre Messungen bei Atmosphärendruck und einem molaren Verhältnis von Methanol zu Wasser von 1:1 durchgeführt. Sie liessen die Reduktion in ihrem System mindestens zwei Stunden lang bei 513 K (240°C) und einem Flüssigkeitsdurchsatz von drei ml/h bei einer Katalysatormenge zwischen 0,07 und 0,4 g (BASF K3-110, 20-25 Mesh) ablaufen. Diese Katalysatormenge wurde mit so viel 20-25 Mesh inertem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vermischt, dass in dem Rohrreaktor ( $d = 2,21$  cm) eine Reaktionszone von 40 mm zu erzielen war.

Bei dem Versuch von Jiang et. al. [21] wurden 0,05-0,5 g verschiedener Katalysatoren vier Stunden lang bei 513 K mit 40 ml/min eines 5-10 prozentigen  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Gemisches oder mit 220 ml/min eines äquimolaren Methanol/Wasser-Gasgemisches reduziert. Alle Katalysatoren wurden dabei immer mit gleicher Menge von inertem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vermengt.

Für die Messreihen in dieser Arbeit wurde die Reduktion bei 250°C und einem Flüssigkeitsdurchsatz von 0,05 ml/min eines äquimolaren Methanol/Wasser-Gemisches als Bezugspunkt gewählt. Während der Reduktionszeit wurde beobachtet, dass das System für lange Zeit instationär war. Dies war besonders durch sprunghafte Werte des  $\text{CO}$ -Anteils und un stabile Umsatzwerte zu erkennen. Eine lange Reduktionszeit ist daher sinnvoll, zumal diese die Fehler durch die HPLC Pumpe ausschließt, die einige Zeit braucht, bis sie konstante Volumenströme pumpen kann.

### **3.4.3 Kalibrierung der Standardgase**

Als Bezug wurde eine Gasmischung verwendet, die aus 0,499% CO, 25,04% CO<sub>2</sub>, 25,04% N<sub>2</sub> und 69,93% H<sub>2</sub> bestand. Dieses Kalibriergas wurde in den GC geschickt und aus den Daten wurden die CO bzw. CO<sub>2</sub>-Kalibrierungslinien durch eine Einpunkt-Kalibrierung erstellt.

Um einen einheitlichen Standardzustand zu gewährleisten, wurden gleiche GC-Einstellungen, wie sie auf Seite 14 festgehalten sind, bei allen Messungen verwendet.

### **3.4.4 Prüfen auf Reproduzierbarkeit bei 250°C**

Nach einer mindestens vier stündigen Reduktion wurden der Umsatz und die Gaswerte geprüft, ob sie schon dem stabilen Erfahrungswert entsprachen. Sobald dies und die eingestellten Werte (Temperatur und Pumpendurchsatz) erreicht und konstant waren, konnten die Reaktortemperatur und der Flüssigkeitsdurchsatz neu eingestellt und eine Messreihe gestartet werden.

## **3.5 Versuchsaufbau und – durchführung**

### **3.5.1 Reaktoraufbau**

Der Kern des Reaktors bildet ein schmales Rohr aus Edelstahl mit einem inneren Durchmesser von 1 cm und einer von dem Heizblock umhüllten Länge von 10,4 cm. Zur Messung der Reaktionstemperatur wurde ein Thermoelement durch ein dünnes Rohr in den Reaktor eingebracht (siehe Abbildung 6). Um einen Überdruck zu vermeiden und zur Gewährleistung einer konstanten Temperatur innerhalb des gesamten Festbettes wurde eine sehr poröse Membran einige Zentimeter vor dem Ausgang angebracht.

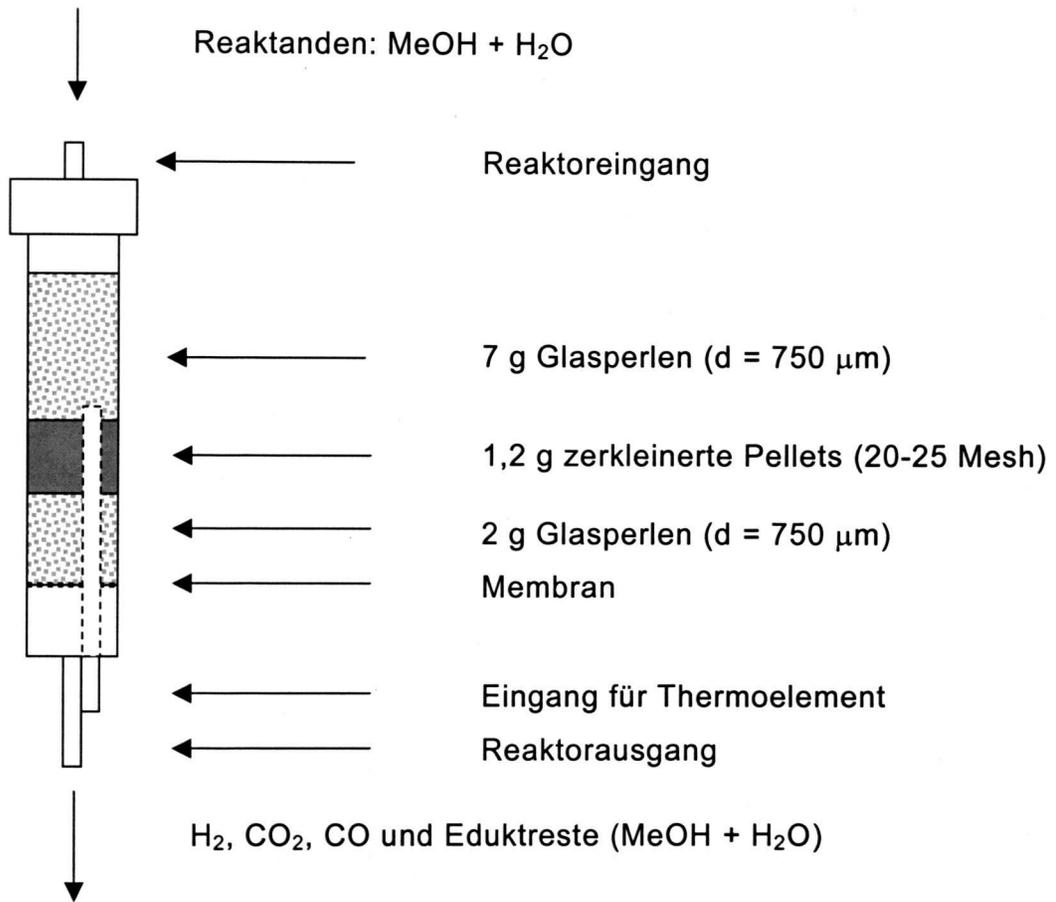


Abbildung 6: Seitenansicht des Rohrreaktors

Der Rohrreaktor wurde mit 6 Heizstäben in einem Heizblock (siehe Bild 7) aus Aluminium (d = 6 cm) auf die Reaktionstemperatur gebracht. Mit Hilfe eines Prozessleitsystems (PLS) wurde die Temperatur durch einen Computer geregelt.

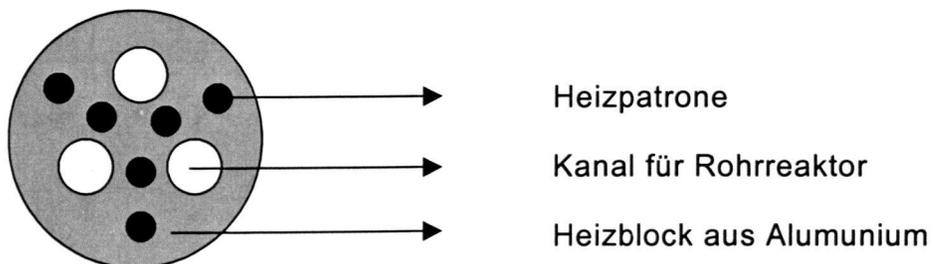


Abbildung 7: Radiale Ansicht des Heizblocks

### 3.5.2 Versuchsanlage

Die gesamte Versuchsanlage wird in Abbildung 8 dargestellt, wobei die drei Kondensatoren K1-K3, die durch einen Thermostaten auf die gewünschten tiefen Temperaturen gebracht wurde, vereinfacht als einen Separator gezeichnet wurden.

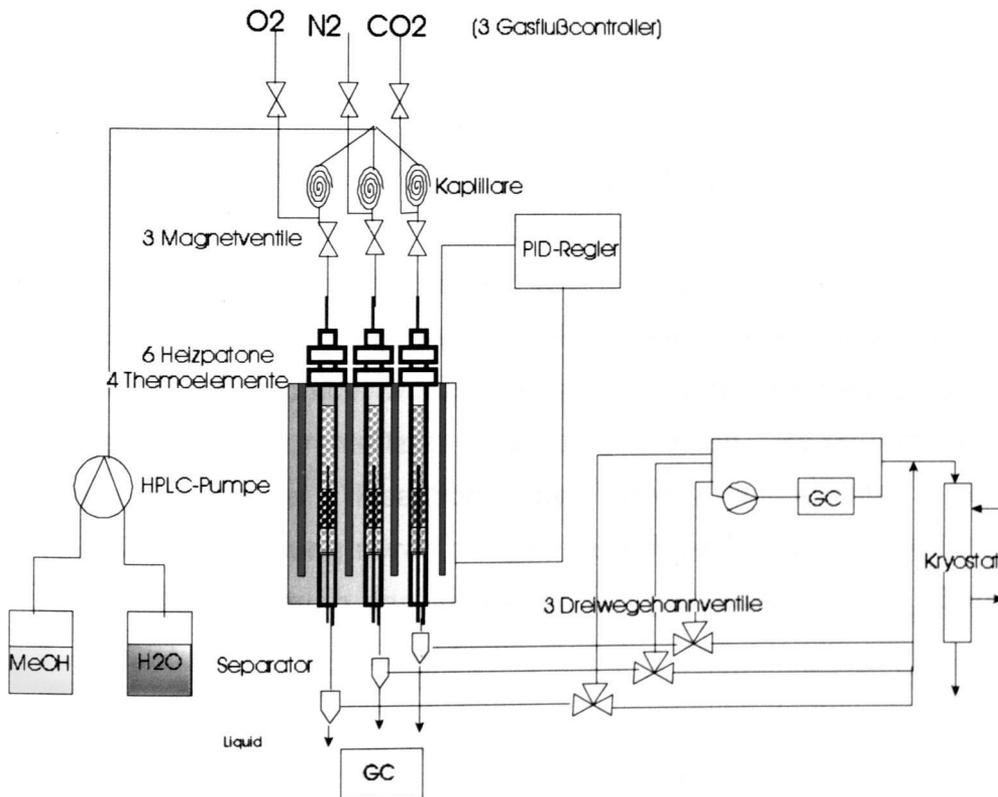


Abbildung 8: Gesamte Versuchsanlage

### 3.5.3 Versuchsdurchführung:

Die Kondensatoren K1 und K3 waren mit Isopropanol und der zweite Kondensator K2 war mit Frostschutzmittel gefüllt. Der erste Thermostat wurde auf  $-7^{\circ}\text{C}$ , der zweite auf  $-12^{\circ}\text{C}$  und der dritte auf  $-15^{\circ}\text{C}$  eingestellt. Der dritte Kondensator diente hauptsächlich dafür, dass das in den GC eintretende Gasgemisch wirklich trocken war. Für die Messungen wurde die HPLC-Pumpe auf 69,2 Vol% MeOH bzw. 30,8 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$  eingestellt, um ein molares Gemisch von 1:1 zu erzielen.

### Versuchsdurchführung

1. Nach dem Wiegen und der Messung der Schichtdicke in einem 1 cm Glasrohr, wurden zuerst 2 g Glasperlen ( $d = 0,75$  mm), dann 1,2 g Katalysator (200 mg MeOH1 + 1 g BN, 20-25 Mesh) und 7 g Glasperlen in den Rohrreaktor gegeben. Die Glasperlenmengen ober- und unterhalb der Katalysatorschicht wurden so gewählt, dass die Reaktanden bei den eingestellten Durchsätzen die eingestellten Reaktionstemperaturen schon vor der Reaktionszone erreichen konnten und eine Temperaturmessung durch die gesamte Reaktionszone möglich war. Die Katalysatorschüttung lag ungefähr im gekennzeichneten Bereich der Temperaturkurve in Abbildung 9.

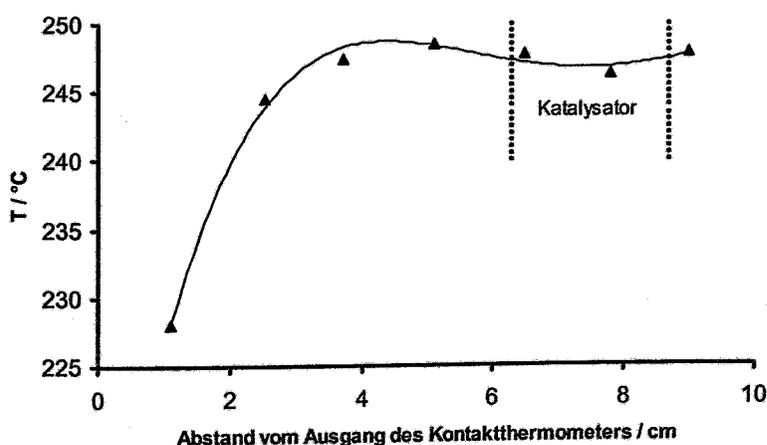


Abbildung 9: Temperaturprofil bei einem Reaktandendurchsatz von 0,05 ml/min (Katalysator: 200 mg MeOH1 + 1 g BN, eingestellte Reaktionstemperatur:  $250^{\circ}\text{C}$ )

Das Kontaktthermometer wurde durch ein schmales Rohr in die Mitte des Rohrreaktors eingeführt, dessen Ausgang ca. 1,4 cm außerhalb des Rohrreaktors lag, so dass ein starker Temperaturabfall in der Nähe des Ausgangs immer zu verzeichnen war.

2. Alle vorhandenen Verbindungen wurden angeschlossen, der Heizblock und die Thermostaten wurden zur Verringerung des Wärmeverlustes mit Isolierstoff umwickelt. Dann wurden die Thermostaten angeschaltet und der Reaktor auf 250°C geheizt.

3. Die Reaktanden wurden in den Reaktor gepumpt, wenn die innere Reaktortemperatur 250°C erreicht hat. Mit der ersten Blasenbildung fing die Reduktionsphase an.

4. Unter Berücksichtigung aller Faktoren der Standardisierung konnte dann eine Messung vorgenommen werden. Zur Kontrolle und Prüfung auf einen korrekten Verlauf wurden neben dem Umsatz und der Gaszusammensetzung, auch der Druck der HPLC-Pumpe und die Temperatur im Reaktorinneren beobachtet und notiert.

### **3.6 Auswertesoftware Madonna**

Bei der Modellierung und der darauffolgenden Anpassung nahm das mathematisches, an der Berkeley University entwickeltes Programm „Madonna“ eine besondere Stelle ein. Dieses benutzerfreundliche Programm wird immer mehr von akademischen und kommerziellen Instituten bei der Entwicklung mathematischer Modelle für dynamische Systeme genutzt.

Die Anpassung der Kurven zur Ermittlung der kinetischen Daten in dieser Arbeit wurde mit dem Programmteil Chemical Reactions gemacht. Der benutzte Integrieralgorithmus war Runge Kutta 4.

### 3.7 Auswertung der Messergebnisse

#### 3.7.1 Bestimmung der Zusammensetzung des Flüssigkeitsrestes

Um zu gewährleisten, dass die austretenden Gase wirklich trocken waren, wurden sie durch 3 Kühlfallen geleitet. Da nicht bekannt war, ob die Reaktanden stöchiometrisch miteinander reagieren würden, wurden die aufgefangenen Flüssigkeiten mit einem Gaschromatographen analysiert.

Eine Reihe von Methanol-Wasser-Gemischen mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen wurde zunächst hergestellt und ihre GC-Kurven wurden aufgenommen. Das Ergebnis wurde in einem Diagramm aufgetragen und diente als Kalibrierkurve zur Bestimmung der Zusammensetzung der kondensierten Flüssigkeit.

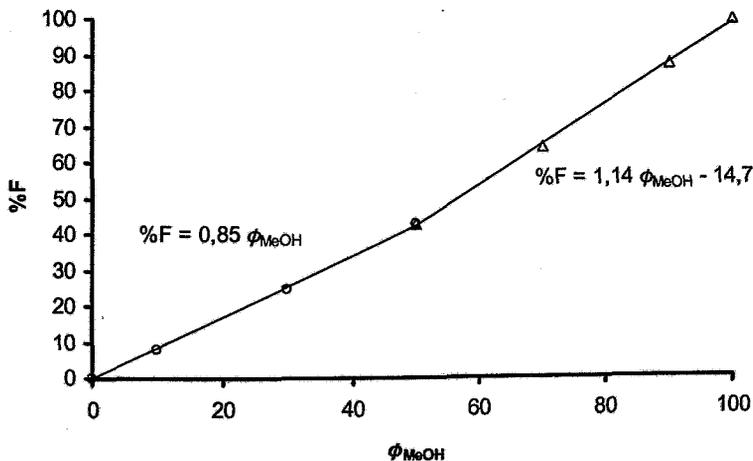


Abbildung 10: Kalibrierkurve zur Bestimmung der Zusammensetzung der Restflüssigkeit

Aus dem Diagramm in Abbildung 10 wurden zwei Geraden erhalten, mit denen der Volumenanteil des Methanols  $\phi_{\text{MeOH}}$  aus der abgelesenen Peakfläche %F berechnet werden kann.

Entlang der ersten Gerade liegt der prozentuale Anteil an Methanol unter 50%. Sie ist durch Gleichung 1 beschrieben:

$$\phi_{\text{MeOH}} = \frac{\%F}{0,85} \quad (\text{Gl. 3})$$

Bei den Bereichen, in denen Methanol überwiegend vorliegt, wird der Volumenanteil an Methanol durch folgende Gleichung berechnet:

$$\phi_{\text{MeOH}} = \frac{\%F + 14,7}{1,14} \quad (\text{Gl. 4})$$

Ein Feed mit einem molaren MeOH: Wasser Verhältnis = 1:1 entsprach einem Volumenanteil von 69,2% Methanol. Die aufgefangene Flüssigkeit enthielt immer mehr Methanol als Wasser, wobei bei der Methanolgehalt von der ersten (-7°C) zu dritten (-15°C) Kühlfalle leicht zunahm.

### 3.7.2 Bestimmung der Zusammensetzung der Gase

Um den prozentualen Anteil der Produktgase zu bestimmen wurde eine Gasmischung als Kalibriergas bestellt, deren Zusammensetzung den zu erwartenden Werten der durchgeführten Versuche nahe kam. (Siehe Kapitel 3.4.3) Die Fläche im GC Diagramm wurde abgelesen und gegen den entsprechenden Anteil aufgetragen. Der Volumenanteil  $\phi$  an CO wurde nach der Gleichung der CO Linie berechnet:

$$\phi_{\text{CO}} = 0,0135 * \text{Peakfläche CO} \quad (\text{Gl. 5})$$

und der Volumenanteil  $\phi$  an CO<sub>2</sub> dementsprechend nach der Gleichung der CO<sub>2</sub> Linie berechnet:

$$\phi_{\text{CO}_2} = 0,009 * \text{Peakfläche CO}_2 \quad (\text{Gl. 6})$$

Die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff und des Trägergases Helium unterscheidet sich nicht signifikant. Deswegen war der H<sub>2</sub> Peak im Chromatogramm kaum zu sehen, obwohl Wasserstoff in großer Menge vorlag. Da das Produkt nur aus CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bestand, liess sich der Anteil an H<sub>2</sub> nach folgender Gleichung berechnen:

$$\phi_{\text{H}_2} = 1 - (\phi_{\text{CO}} + \phi_{\text{CO}_2}) \quad (\text{Gl. 7})$$

### 3.7.3 Bestimmung des Partialdrucks der Gase im Rohrreaktor

Wenn man den Verlauf der Produktgase besonders bei hohen Umsätzen näher betrachtete, war zu sehen, dass CO eine S-formige Kurve zeichnete. Dies ist typisch für den Verlauf eines Folgeproduktes. In Abbildung 11 wurde die Bildung von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Verweilzeit gezeichnet. Da der Anteil von der Dekomposition von Methanol (2) – diese ist laut Peppley et al. [11] ca. hundertmal langsamer als das Steam Reforming von Methanol – vernachlässigbar ist, musste die Reaktion (3) aufgrund der entstehenden CO-Menge bei den Messungen in entgegengesetzter Richtung verlaufen.

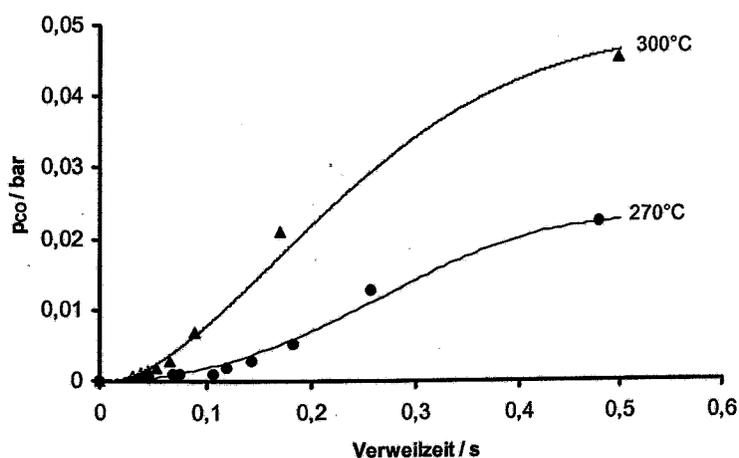
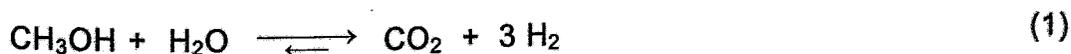


Abbildung 11: Der zeitliche Verlauf des produzierten Kohlenmonoxids bei zwei verschiedenen Reaktionstemperaturen unter Anwendung von 200 mg MeOH + 1 g BN

Wie später noch ausführlich gezeigt wird, reagiert in unserem System in der Hauptreaktion Methanol und Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid nach:



wobei ein Teil des Produktes miteinander zu Kohlenmonoxid und Wasser weiterreagiert:



Da Wasser bei der Folgereaktion zurück gebildet wird, ist zu erwarten, dass der Umsatz des Wassers bei höheren Verweilzeiten kleiner als der von Methanol wird. Wasserstoff wird teils aus umgesetztem Methanol und teils aus umgesetztem Wasser gebildet, während sich die Menge an Kohlenmonoxid und an Kohlendioxid aus den GC-Daten und unter Anwendung des Massenerhaltungssatzes berechnen lassen:

$$n_{\text{MeOH}} = n_{\text{MeOH}}^0 - n_{\text{MeOH}}^x = n_{\text{MeOH}}^0 \cdot (1 - X_{\text{MeOH}})$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}}^x = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot (1 - X_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$n_{\text{H}_2} = 2 \cdot n_{\text{MeOH}}^x + n_{\text{H}_2\text{O}}^x$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2}}{\varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{CO}_2}} \cdot n_{\text{MeOH}}^x$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{\varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{CO}_2}} \cdot n_{\text{MeOH}}^x$$

$$n_{\text{gesamt}} = n_{\text{MeOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}$$

mit:  $n_i^0$  = Stoffmenge der Komponente i vor der Reaktion

$n_i^x$  = Stoffmenge der umgesetzten Komponente i bei der Reaktion

$n_i$  = Stoffmenge der Komponente i nach der Reaktion

Da die Reaktion unter Atmosphärendruck ( $p_0=1,013$  bar) durchgeführt wurde, konnte der jeweilige Partialdruck der Komponenten dann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{gesamt}}} \cdot p_0 \quad (\text{Gl. 8})$$

### 3.7.4 Bestimmung der Verweilzeit der Reaktanden

Verschiedene Verweilzeiten bzw. Umsätze wurden unter isothermen und isobaren Bedingungen durch Änderung des Pumpendurchsatzes der Eduktgemisches erreicht, wobei immer mit kleinen Durchsätzen angefangen wurde, damit technische Fehler durch der HPLC-Pumpe weitgehend vermieden werden konnten. Es wurde bei der Berechnung angenommen, dass die Gase sich wie ideale Gase verhielten, und daher das ideale Gasgesetz  $pV = nRT$  angewendet werden durfte.

$$R = 83,145 \frac{\text{ml} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T = (273,15 + \theta_R [^{\circ}\text{C}]) \text{ K}$$

$$p_{\text{gesamt}} = 1,013 \text{ bar}$$

$$\dot{V}_{\text{gesamt}} = \frac{\dot{n}_{\text{gesamt}} \cdot RT}{p_{\text{gesamt}}}$$

Bei bekanntem Volumen der Katalysatorschüttung ( $V_{\text{Schüttung}}$ ) liess sich die hydrodynamische Verweilzeit berechnen:

$$\tau = \frac{V_{\text{Schüttung}}}{\dot{V}_{\text{gesamt}}} \quad (\text{Gl. 9})$$

## 4 Ergebnis und Diskussion

### 4.1 Bestimmung der Reaktionsordnung

Unabhängig davon, ob Methanol direkt mit Wasser reagiert (1) oder ob Methanol zuerst abgebaut wird (2) und anschließend die Produkte mit Wasser reagieren und wenn man annimmt, diese Reaktionen seien Elementarschritte, wäre die formelle Reaktionsordnung von Methanol eins. Es lag also nahe, zu überprüfen, ob die Reaktion bezüglich Methanol eine Reaktion 1. Ordnung ist.

#### 4.1.1 Differentielle Methode

Bei Reaktionen erster Ordnung ergibt die Auftragung des Logarithmus des Partialdrucks gegen die Verweilzeit eine Gerade. Hierzu wurde aus den gewonnenen Daten zunächst der Partialdruck der Gase berechnet und dann gegen die Verweilzeit der Reaktanden aufgetragen.

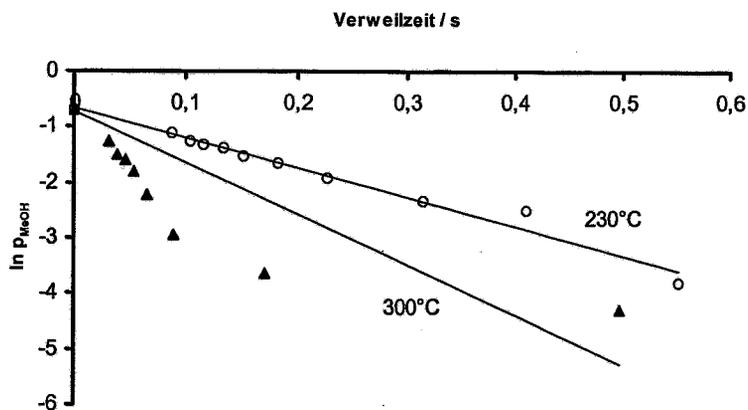


Abbildung 12: Prüfung auf erste Ordnung mit Daten aus Versuch bei 300°C und unter Anwendung von 200 mg MeOH + 1 g BN, Messwerte: ○ 230°C, ▲ 300°C

Bei 230°C lagen die Messpunkte noch recht gut an der gezeichneten Gerade (siehe Abbildung 12). Aber bei hohen Temperaturen, bei denen hohe Umsätze erzielt wurden, war die Abweichung sehr groß. Die Reaktion ist demnach auf keinen Fall erster Ordnung bezüglich Methanol.

#### 4.1.2 Auswertung mit Madonna

Da die differentielle Anpassung mittels Excel kein vernünftiges Ergebnis bringen konnte, wurden die gewonnenen Daten mit Berkeley Madonna angepasst. Bei der Erstellung der Reaktionsgleichungen wurde zunächst geprüft, welcher Ansatz den Reaktionsverlauf zu beschreiben vermag.

Ansatz I: Methanol wird zunächst zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff abgebaut, und anschließend reagiert das gebildete Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff:



Der Verlauf der Edukte, Wasserstoff und Kohlendioxid konnte mit  $k_{\text{lf}} = 14,4 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\text{lf}} = 167,87 \text{ (bar*s)}^{-1}$  wie in Abbildung 13 zu sehen ist, gut angepasst werden. Diese Anpassung ergab für Kohlenmonoxid aber einen völlig anderen Verlauf gegenüber den tatsächlich gemessenen Daten.

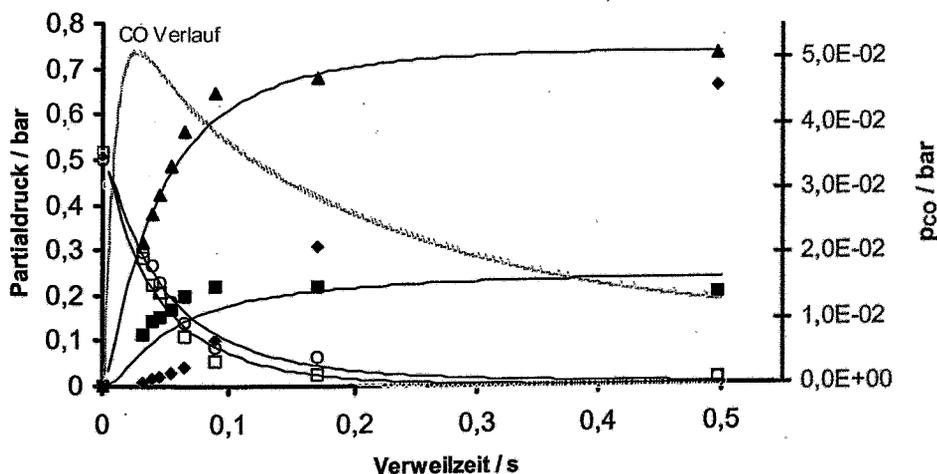


Abbildung 13: Kurvenverläufe aus Simulation mit Ansatz I, Messwerte: □ MeOH, ○ H<sub>2</sub>O, ▲ H<sub>2</sub>, ■ CO<sub>2</sub>, ◆ CO bei 300°C

Es war deutlich zu sehen, dass dieser Ansatz auf keinen Fall der Richtige ist. Der zweite Ansatz wurde wie der Erste zunächst ohne den Einsatz der Geschwindigkeitskonstante der möglichen Rückreaktionen geprüft, ob er den Reaktionsverlauf tendenziell gut zu beschreiben vermag.

Ansatz II: Methanol reagiert direkt mit Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid. Ein Teil des gebildeten Wasserstoffs und Kohlendioxids reagieren in der Folgereaktion weiter zu Kohlenmonoxid und Wasser:

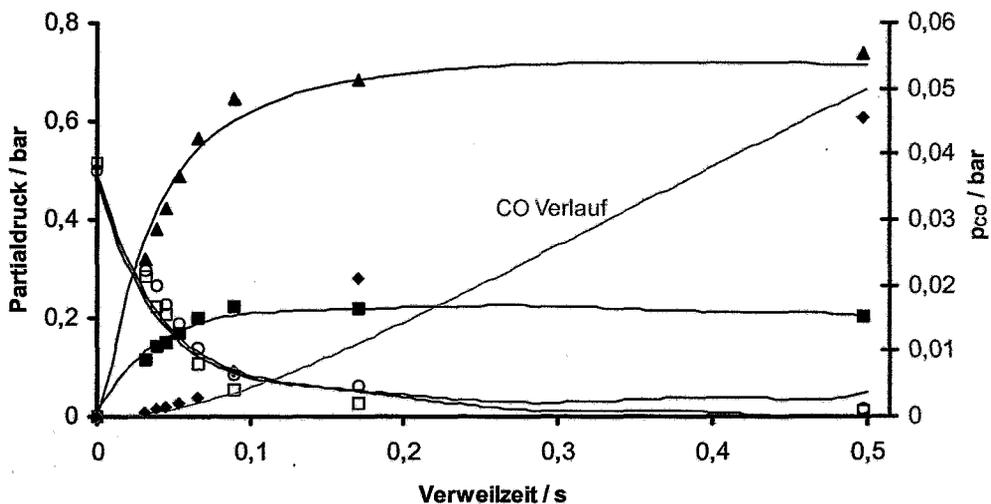
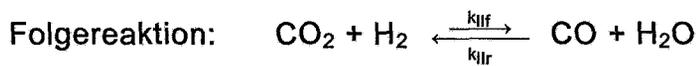
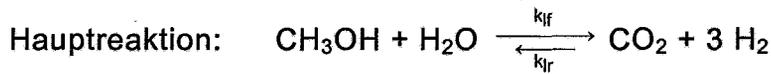


Abbildung 14: Anpassung unter Anwendung von Ansatz II mit  $k_{\text{lf}} = 21,37 \text{ bar}^{-0,4} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{\text{llf}} = 0,42 (\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}$  bei einer Reaktionsordnung von 0,7 für die erste und 1 für die zweite Reaktion, Messwerte:  $\square$  MeOH,  $\circ$  H<sub>2</sub>O,  $\blacktriangle$  H<sub>2</sub>,  $\blacksquare$  CO<sub>2</sub>,  $\blacklozenge$  CO

Unter Anwendung des zweiten Ansatzes zeigte der gesamte Kurvenverlauf in Abbildung 14 schon die richtige Tendenz. Durch Einsatz von Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktionen konnten die Datenpunkte aus dem Versuch (Katalysator: 200 mg MeOH1 + 1 g BN, Reaktionstemperatur = 300°C) besser angenähert werden. Die Wasserstoffkurve wurde durch geringe Werte der Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion  $k_{\text{lr}}$  verbessert und der S-Verlauf des Kohlenmonoxids konnte durch große Werte von  $k_{\text{llr}}$  erzielt werden (siehe Abbildung 15). Die Gleichgewichtslage der zweite Reaktion (RWGS) lag offensichtlich auf der linken Seite.

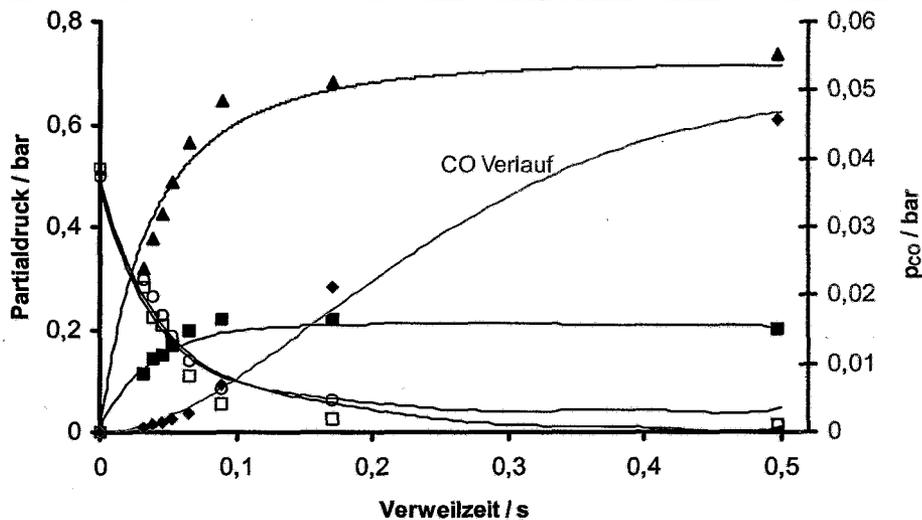


Abbildung 15: Anpassung unter Anwendung von Ansatz II mit  $k_{1f} = 18,54 \text{ bar}^{-0,4} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{1r} = 0,01 \text{ bar}^{-1,8} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{2f} = 1,49 \text{ (bar} \cdot \text{s)}^{-1}$ ,  $k_{2r} = 108,09 \text{ (bar} \cdot \text{s)}^{-1}$  bei einer Reaktionsordnung von 0,7 für die erste und 1 für die zweite Reaktion, Messwerte:  $\square$  MeOH,  $\circ$  H<sub>2</sub>O,  $\blacktriangle$  H<sub>2</sub>,  $\blacksquare$  CO<sub>2</sub>,  $\blacklozenge$  CO

Durch das Einsetzen der Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktionen konnte der gesamte Kurvenverlauf, besonders für den Verlauf des Kohlenmonoxids, wie in Abbildung 15 zu sehen ist, besser angenähert werden. Jedoch waren die Abweichungen von den Messdaten für die Edukte noch groß. Die Produkt- und Eduktpunkte konnten mit einer Reaktionsordnung von 0,3 für die Reaktanden der ersten Reaktion und 1 für die Reaktanden der zweiten Reaktion gut angenähert werden. Der verwendete 20-25 Mesh Katalysator bestand jeweils aus 200 mg MeOH1 + 1 g BN und wurde wie in Kapitel 3.2 beschrieben hergestellt.

#### 4.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante

In folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse unter der Anwendung des zweiten Ansatzes und einer Reaktionsordnung von 0,3 für Reaktanden der SRM und 1 für die Reaktanden der RWGS Reaktion dargestellt, wobei die Geschwindigkeitskonstanten auf 1 g Katalysator umgerechnet wurden. Die abgebildeten Punkte waren Daten aus den durchgeführten Messungen und die abgebildeten Kurven wurden aus der Anpassung gewonnen.

• Reaktionstemperatur 230°C

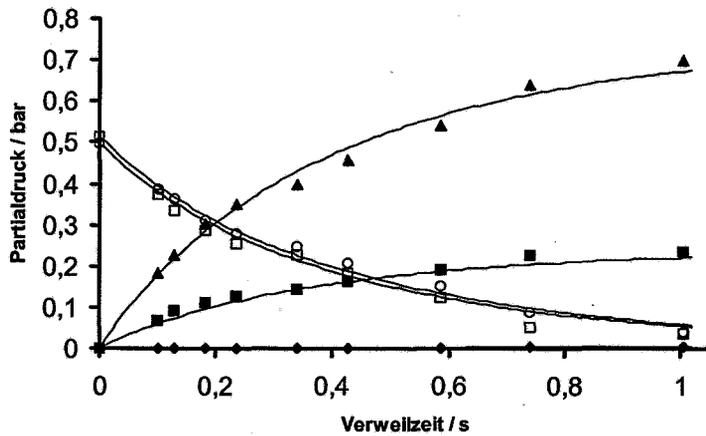


Abbildung 16: Anpassung unter Anwendung von Ansatz II, Messwerte:  $\square$  MeOH,  $\circ$  H<sub>2</sub>O,  $\blacktriangle$  H<sub>2</sub>,  $\blacksquare$  CO<sub>2</sub>,  $\blacklozenge$  CO

$$k_{If} = 5,32 \frac{\text{bar}^{0,4} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{Ir} = 0,50 \frac{\text{bar}^{-0,2} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{IIIf} = 0,47 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{IIIr} = 1,33 \cdot 10^2 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}}$$

• Reaktionstemperatur 250°C

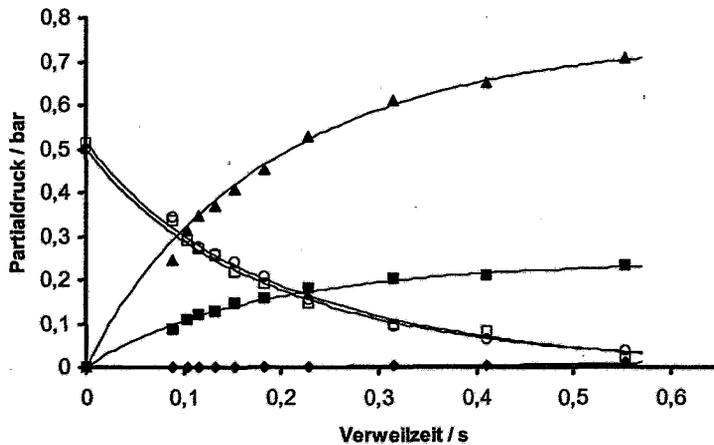


Abbildung 17: Anpassung unter Anwendung von Ansatz II, Messwerte:  $\square$  MeOH,  $\circ$  H<sub>2</sub>O,  $\blacktriangle$  H<sub>2</sub>,  $\blacksquare$  CO<sub>2</sub>,  $\blacklozenge$  CO

$$k_{If} = 11,14 \frac{\text{bar}^{0,4} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{Ir} = 0,61 \frac{\text{bar}^{-0,2} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{IIIf} = 1,06 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{IIIr} = 2,26 \cdot 10^2 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}}$$

- Reaktionstemperatur 270°C

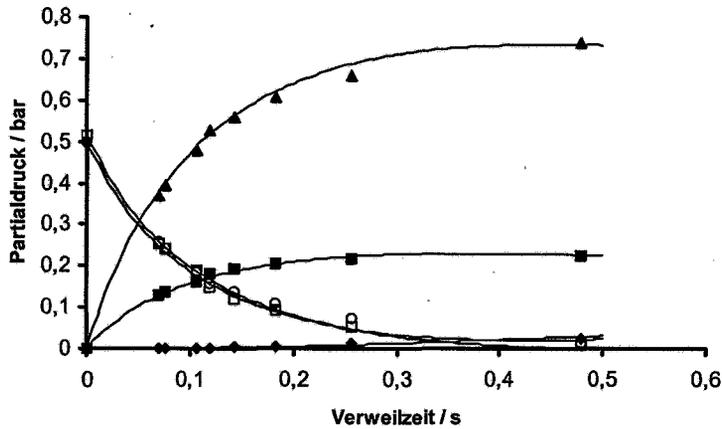


Abbildung 18: Anpassung unter Anwendung von Ansatz II, Messwerte:  $\square$  MeOH,  $\circ$  H<sub>2</sub>O,  $\blacktriangle$  H<sub>2</sub>,  $\blacksquare$  CO<sub>2</sub>,  $\blacklozenge$  CO

$$k_{lf} = 20,77 \frac{\text{bar}^{0,4} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{lr} = 0,76 \frac{\text{bar}^{-0,2} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{llf} = 2,38 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{llr} = 3,26 \cdot 10^2 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}}$$

- Reaktionstemperatur 300°C

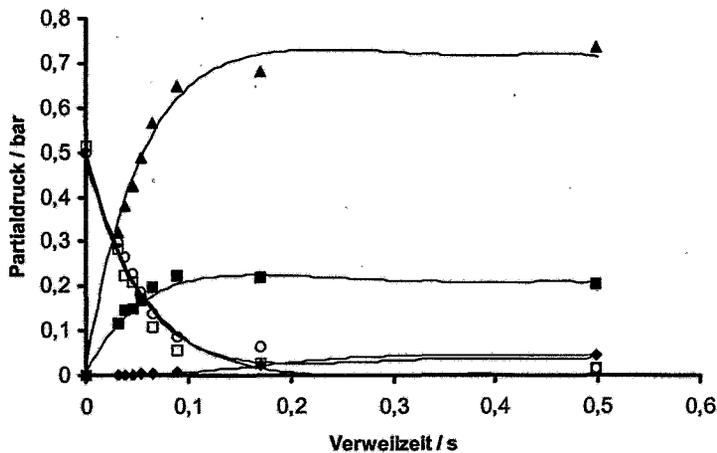


Abbildung 19: Anpassung unter Anwendung von Ansatz II, Messwerte:  $\square$  MeOH,  $\circ$  H<sub>2</sub>O,  $\blacktriangle$  H<sub>2</sub>,  $\blacksquare$  CO<sub>2</sub>,  $\blacklozenge$  CO

$$k_{lf} = 41,03 \frac{\text{bar}^{0,4} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{lr} = 0,89 \frac{\text{bar}^{-0,2} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{llf} = 6,03 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}}$$

$$k_{llr} = 5,28 \cdot 10^2 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}}$$

Der Verlauf der CO Kurven in den obigen Abbildungen war aufgrund ihrer kleinen Werten bei allen vier Reaktionstemperaturen nicht gut zu sehen. Zur besseren Veranschaulichung werden die vier Kohlenmonoxidkurven in Abbildung 20 gemeinsam dargestellt.

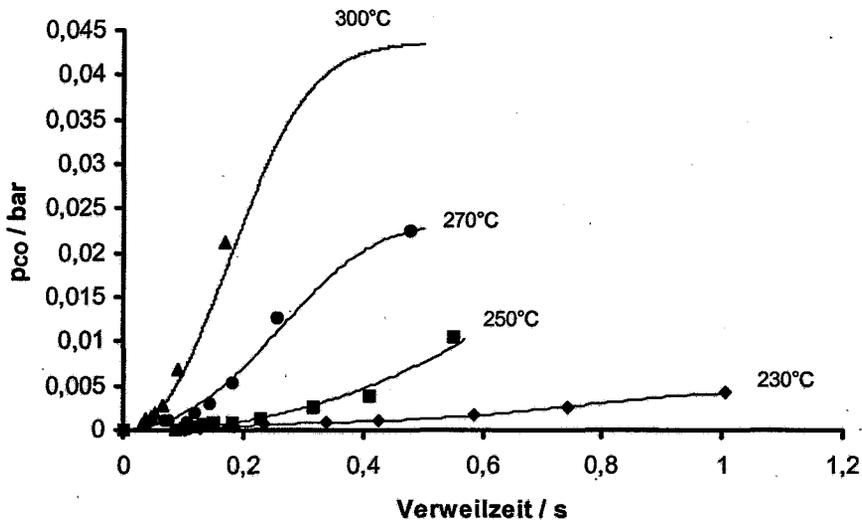


Abbildung 20: Darstellung der CO Kurven bei vier verschiedenen Reaktionstemperaturen

### 4.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde nach Arrhenius der natürliche Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die jeweilige reziproke Reaktionstemperatur aufgetragen. Die Steigung der erhaltenen Gerade entspricht dann der Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Gl.1})$$

Der Stoßfaktor  $k_0$  liess sich aus dem Ordinatenabschnitt der Gerade berechnen.

Um die Aktivierungsenergie mit der Arrhenius Gleichung bestimmen zu dürfen, musste eine einheitliche Reaktionsordnung gewählt werden, die den Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen gut beschreiben konnte, in unserem Fall waren es 0,3 für die Reaktanden der SRM und 1 für die Reaktanden der RWGS Reaktion. Die Geraden zur Bestimmung der Aktivierungsenergien in Abbildung 21 wurden aus den Daten aus Kapitel 4.2 gewonnen.

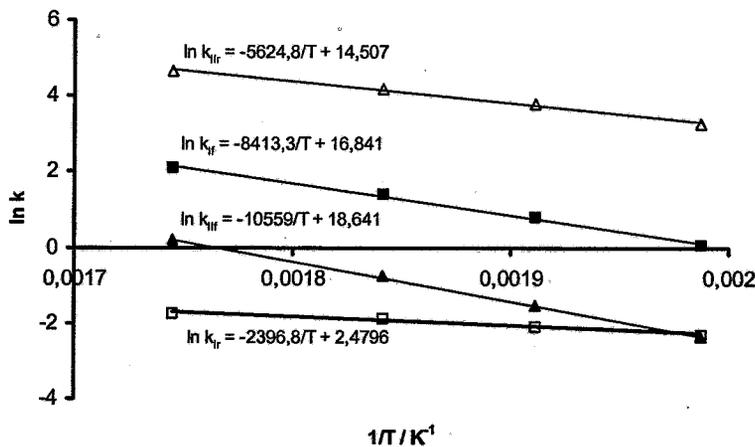
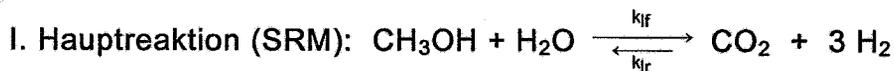


Abbildung 21: Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors  $k_0$ , Messwerte:

■  $k_{fr}$ , □  $k_{ir}$ , ▲  $k_{fr}$ , △  $k_{ir}$

Für die Reaktionen wurden so folgende Daten gewonnen:



$$\ln k_{if} = \ln k_{0,if} - \frac{E_{a_{if}}}{RT} = 16,841 - \frac{8413,3}{T}$$

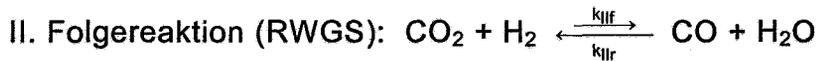
$$\rightarrow k_{0,if} = 1,0 \cdot 10^8 \frac{\text{bar}^{0,4} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}} \quad \text{und} \quad E_{a_{if}} = 70 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln k_{ir} = \ln k_{0,ir} - \frac{E_{a_{ir}}}{RT} = 2,4796 - \frac{2396,8}{T}$$

$$\rightarrow k_{0,ir} = 59,7 \frac{\text{bar}^{-0,2} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}} \quad \text{und} \quad E_{a_{ir}} = 20 \text{ kJ/mol}$$

Die Indizes f und r stehen jeweils für die Hin- (forward) und Rück- (return) Reaktion.

Die Differenz zwischen den beiden Aktivierungsenergien ergibt die Reaktionsenthalpie der Reaktion. Somit beträgt die Reaktionsenthalpie für das Steam Reforming von Methanol:  $\Delta H_{SRM} = E_{a_{lf}} - E_{a_{lr}} = + 50 \text{ kJ/mol}$ .



$$\ln k_{lf} = \ln k_{0,lf} - \frac{E_{a_{lf}}}{RT} = 18,641 - \frac{10559}{T}$$

$$\rightarrow k_{0,lf} = 6,2 \cdot 10^8 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}} \quad \text{und} \quad E_{a_{lf}} = 88 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln k_{lr} = \ln k_{0,lr} - \frac{E_{a_{lr}}}{RT} = 14,507 - \frac{5624,8}{T}$$

$$\rightarrow k_{0,lr} = 1,0 \cdot 10^7 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}} \quad \text{und} \quad E_{a_{lr}} = 47 \text{ kJ/mol}$$

Die Reaktionsenthalpie für die RWGS beträgt somit:  $\Delta H_{RWGS} = E_{a_{lf}} - E_{a_{lr}} = + 41 \text{ kJ/mol}$ . Sowohl die Reverse Wasser Gas Shift Reaktion als auch die SRM sind endotherme Reaktionen. Deswegen wurde im Reaktionszentrum immer eine Temperaturniedrigung beobachtet.

Die mittels Anpassung erhaltenen Daten waren mit den Werten aus der Literatur vergleichbar. Die Auswertung ergab für die Aktivierungsenergie der Steam Reforming Reaktion von Methanol einen relativ kleinen Wert von 70 kJ/mol. Die aufwendige Verdünnung des Katalysators zahlt sich hier aus.

Der Reverse Wasser Gas Shift Reaktion wurde eine höhere Aktivierungsenergie von 88 kJ/mol zugewiesen. Diese würde erklären, warum die CO Bildung erst bei höheren Temperaturen signifikant wurde.

Die Aktivierungsenergie für die WGS betrug 47 kJ/mol. Ein Vergleich mit den Literaturwerten ist in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Datenquelle	Ea SRM in kJ/mol	Ea WGS in kJ/mol	Partikel- größe in mm	Katalysator
Jiang et al. [21]	105,1		0,15-0,59	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BASF S3 – 85
Pepley et al. [11]	102	81	0,71-1 (20-25 Mesh)	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40%-40%-20%)
Agrell et al. [15]	100,9		0,12-0,25	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (66%-23%-11%)
Geissler et al. [15]	83			CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mizsey et al. [5]	81	50	0,25-0,5	5%Cu auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Santacesaria et al. [15]	77			CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Nagano et al. [22]		75,4	1-1,7	Cu/ZnO
eigene Messung	70	47	0,71-1	Süd Chemie MeOH1

Tabelle 1: Vergleich der Aktivierungsenergien

Das CuO/ZnO-Verhältnis des von Agrell et al. verwendeten Katalysators Süd Chemie G-66 MR liegt nahe dem optimalen Wert (70%-30%). Seine Aktivierungsenergie unterscheidet sich aber kaum von der des von Pepley et al. verwendeten Katalysators BASF K3-110, dessen Zusammensetzung weit vom optimalen CuO/ZnO-Verhältnis entfernt ist. Der bei unserem Versuch verwendete Katalysator Süd Chemie MeOH1 hat - wie beim Versuch von Pepley et al. - eine Partikelgröße von 0,71-1 mm und er wurde eigentlich für Methanolsynthese entwickelt. Trotzdem ist die erhaltene Aktivierungsenergie relativ klein im Vergleich zu den

Werten von Pepley et al. oder Agrell et al. Es ist deswegen stark zu vermuten, dass die Aufbereitung des Katalysators der Hauptgrund für die kleine Aktivierungsenergie bei unserem Versuch ist.

#### **4.4 Weitere beobachtete Phänomene**

##### **Anfahrphase**

In der Reduktionsphase wurde beobachtet, dass Gase anfangs wenig, aber nach relativ kurzer Zeit heftig gebildet wurden. Besonders in den ersten zwei Stunden wurden große Schwankungen der Gaswerte von CO bzw. CO<sub>2</sub> beobachtet. So wurden z.B. bei einer Reaktionstemperatur von 250°C, einem äquimolaren Flüssigkeitsdurchsatz von 0,05 ml/min und unter Anwendung eines 20-25 Mesh Katalysatorgemisches aus 200 mg MeOH<sub>1</sub> + 1 g BN Werte zwischen 37 und 548 für die CO-Peakfläche bei einem Umsatz zwischen 0,18 und 0,43 in den ersten 2 Stunden beobachtet. Die konstanten Werte (nach ca. 4 Stunden) für diese Bedingungen waren ca. 70 für CO-Peakfläche und Werte von ungefähr 0,85 für den Umsatz. Während der Reduktionsphase müssen andere Vorgänge ablaufen, die diese ungewohnten Gasverhältnisse hervorrufen.

##### **Sauerstoffeffekt**

Bei den Untersuchungen zum Alterungseffekt des Katalysators wurde die Reaktion nach zwei Tagen Reaktionszeit unterbrochen und nach einem Leerlauf neu gestartet. Es wurde beobachtet, dass der Umsatz den alten Wert nahm, als wäre der Katalysator neu. Jedoch alterte er dann ein bisschen schneller.

Bei den in situ Untersuchungen an SRM mit einem Sauerstoffpulsverfahren wurde eine Vergrößerung des Partikels an der Oberfläche durch Oxidation beobachtet. Dies dürfte der Hauptgrund sein, warum die Aktivität des Katalysators nach dem Leerlauf - die Geraden auf der rechten Seite in Abbildung 22 - schneller sank.

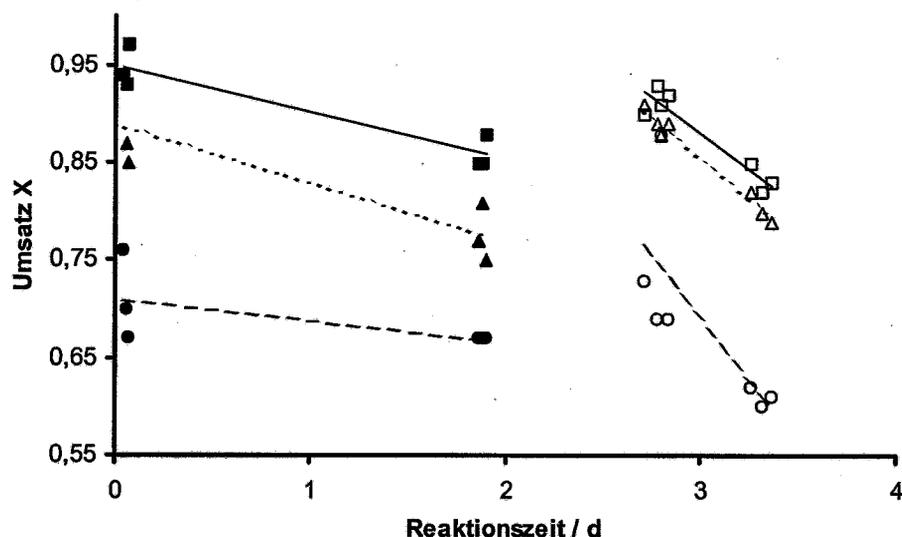


Abbildung 22: Alterungseffekt und Erfrischungserscheinung des MeOH1-Katalysators in verschiedenen Größen bzw. Verdünnungen ■ 400 mg MeOH1 + 2 g BN (20-25Mesh) Tag 1-3, □ 400 mg MeOH1 + 2 g BN (20-25Mesh) Tag 4-5; ▲ 400 mg MeOH1 (Pulver) + 400 mg feine Glasperle Tag 1-3, △ 400 mg MeOH1 (Pulver) + 400 mg feine Glasperle Tag 4-5; ● 400 mg MeOH1 (20-25Mesh) Tag 1-3, ○ 400 mg MeOH1 (20-25Mesh) Tag 4-5

Wasser und Methanol wurden bei unseren Experimenten mit einer HPLC-Pumpe in den Reaktor gefördert, die mit einem eingebauten Entgaser ausgestattet war. Aber da sich in Methanol viel Luft lösen kann, besteht die Gefahr, dass der Entgaser bei höheren Durchsätzen nicht ausreicht, um das Flüssigkeitsgemisch luftfrei zu machen. Wenn die Pumpe nicht genau die richtige Menge förderte, könnte dies die Umsatzbestimmung verfälschen.

Durch eine He-Begasung wurde deshalb der Versuch unternommen, die unerwünschte Luft aus dem Methanol zu verdrängen. Die HPLC-Pumpe konnte dann zwar besser arbeiten, dies war aus dem stabilen Druck und dem richtigen Durchsatz zu erschliessen, aber der Umsatzverlauf zeigte ein ungewöhnliches Plateau über einem weiten Bereich.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches änderte sich über einen recht weiten Bereich - wie in Abbildung 23 zu sehen ist - fast gar nicht,

als ob die Verweilzeit keinen Einfluß auf die Reaktion hätte bzw. ein Gleichgewichtszustand erreicht würde.

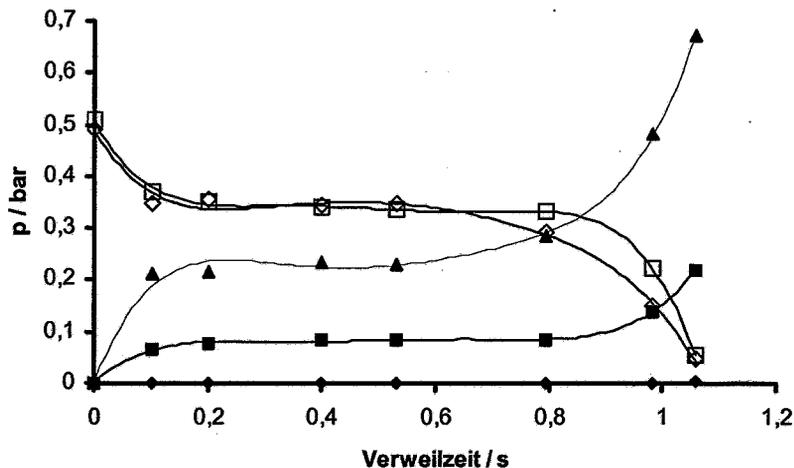


Abbildung 23: Umsatzverlauf bei He-Begasung; T=230°C, Katalysator: 200 mg MeOH1 + 1 g BN, 20-25 Mesh, Messwerte: □ MeOH, ○ H<sub>2</sub>O, ▲ H<sub>2</sub>, ■ CO<sub>2</sub>, ◆ CO

Als die Begasung eingestellt wurde, verbesserte sich zwar der Umsatz, aber selbst nach einem Flüssigkeitswechsel war der normale Wert auch nach langer Zeit nicht zu erzielen. Es wird vermutet, dass Helium von dem Katalysator stark absorbiert wurde und deswegen eine Art von Katalysatorvergiftung auftrat. Das Fehlen von Sauerstoff bzw. des zyklischen Redoxprozesses würde eine einheitliche Verschlechterung des Umsatzes hervorrufen.

Es wurde von einigen Forschern vermutet, dass Sauerstoff als ein Oxidationsmittel zur Erhaltung des aktiven Zentrums im - laut K.C. Waugh [17] - Cu<sup>+</sup>-Zustand beiträgt. Neuere Untersuchungen am FHI Berlin deuteten aber darauf hin, dass das aktive Zentrum Cu<sup>0</sup> sei. M.M. Günter et al. [20] meinten, dass die erhöhte Aktivität des Katalysators auf die durch zyklische Redoxprozesse erzeugte Spannung zurückzuführen sei. Dieser Effekt könnte den Verlust der Katalysatoraktivität durch die Vergrößerung der Katalysatoroberfläche aufgrund der Oxidation kompensieren.

Was auch der eigentliche Hauptgrund sein mag, eins lässt sich klar sagen: die SRM braucht offensichtlich eine kleine Menge Sauerstoff. Dieses Phänomen könnte man dem Sauerstoffeffekt zuordnen.

#### 4.5 Temperaturabhängigkeit des Umsatzes

Bei Anwesenheit von Kupferkatalysatoren läuft die Steam Reforming Reaktion von Methanol schon bei Temperaturen über 160°C ab. Da die SRM eine endotherme Reaktion ist, verschiebt eine Temperaturerhöhung diese Reaktion auf die Produktseite. Im Bezug auf die Wasserstoffproduktion ist die Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen vorteilhaft, aber da bei höheren Umsätzen die unerwünschte Bildung von Kohlenmonoxid als Folgeprodukt begünstigt wird, werden niedrige Reaktionstemperaturen und kleinere Umsätze bevorzugt.

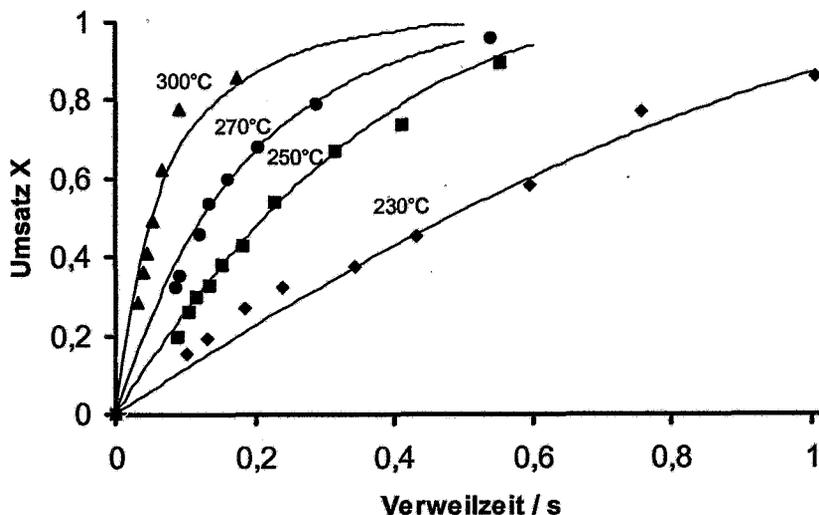


Abbildung 24: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen unter Anwendung gleicher Katalysatormenge (200 mg MeOH1 + 1 g BN, 20-25 Mesh), Messwerte: ▲ 300°C, ● 270°C, ■ 250°C, ◆ 230°C

Trägt man den Anteil an Kohlenmonoxid am Reaktorausgang bei verschiedenen Reaktionstemperaturen gegen den Umsatz auf (siehe Abbildung 25), stellt man jedoch fest, dass der CO-Anteil bei 300°C bei Umsätzen unter 0,8 niedriger als der bei 270°C ist. Aufgrund der großen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hauptreaktion  $k_{if}$  kann ein großer Umsatz bei großem Flüssigkeitsdurchsatz bzw. kleiner Verweilzeit erreicht werden. Da eine große Gasmenge in kurzer Zeit das Katalysatorbett durchströmt, ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Produkte miteinander weiterreagieren, gering. Unter diesen Bedingungen wird der Gleichgewichtszustand nicht erreicht.

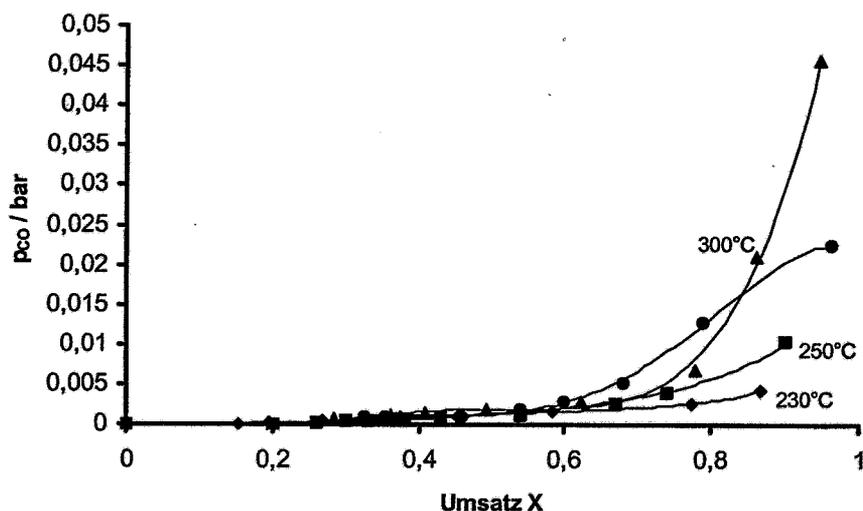


Abbildung 25: Anteil an Kohlenmonoxid in Abhängigkeit vom Umsatz bei verschiedenen Reaktionstemperaturen unter Anwendung gleicher Katalysatormenge (200 mg MeOH1 + 1 g BN, 20-25 Mesh), Messwerte: ▲ 300°C, ● 270°C, ■ 250°C, ◆ 230°C

Bei der Auslegung eines Reaktors zur Wasserstoffproduktion für eine Brennstoffzelle muss man das Zusammenspiel zwischen der Reaktionstemperatur, dem Umsatz bzw. der Verweilzeit berücksichtigen. Da es erstrebenswert ist, den CO-Anteil so gering wie möglich zu halten und eine große Menge Wasserstoff möglichst schnell zu produzieren, könnte eine höhere Temperatur in diesem Fall vorteilhafter sein.

#### 4.6 Das Folgeprodukt CO

Besonders bei höheren Temperaturen, bei denen hohe Umsätze erzielt wurden, zeigte der Verlauf der CO Bildung eine gestreckte S Kurve (siehe Abbildung 26), die für ein Folgeprodukt typisch ist. Die Simulationen (siehe Kapitel 4.1.2) bestätigten auch, dass Kohlenmonoxid ein Folgeprodukt war.

Die CO Bildung ist bei einem vorgegebenen System durch Zusatz von Sauerstoff bei einem POM zu beheben [5]. Diese Massnahme hat noch den weiteren Vorteil, dass sie bei einem CRM eine adiabatische Prozessführung ermöglicht [15].

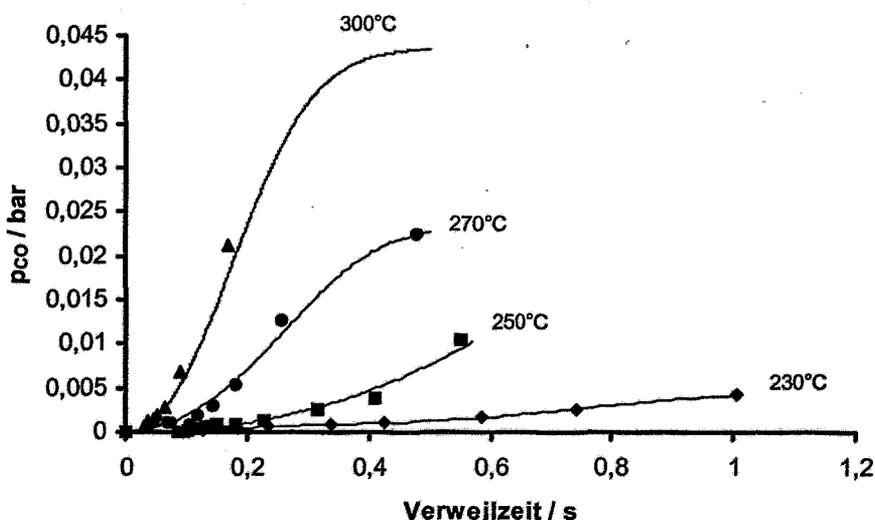


Abbildung 26: CO Bildung in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

#### 4.7 Stofftransporthemmung

Es ist aus praktischen und wirtschaftlichen Gründen wünschenswert, dass der kommerzielle Katalysator ohne weiteres zu benutzen ist. Um dies zu überprüfen, wurde der Katalysator in verschiedenen Größen verwendet und der Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Gäbe es keine Transporthemmung, würden die gewonnenen Punkte alle

auf einer einzigen Kurve liegen. Das Ergebnis wurde in Abbildung 27 zusammengestellt.

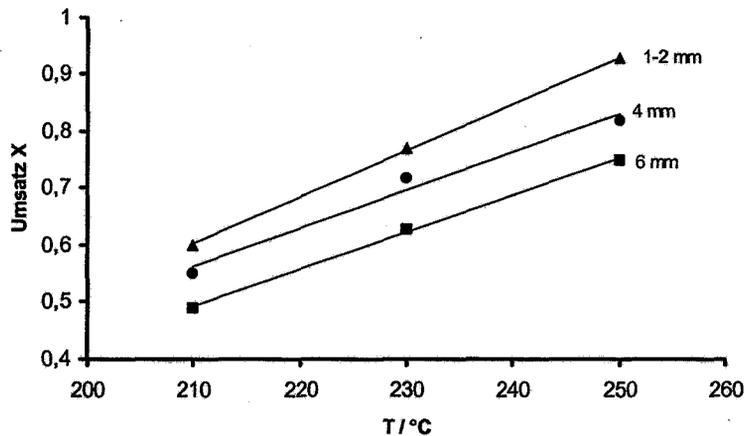


Abbildung 27: Umsatzverlauf mit drei unterschiedlichen Katalysatorengrößen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Die hier abgebildeten Umsätze sind größer als die tatsächlichen, denn sie wurden mit ungenügender Kühlung gemessen (nur mit einer Kühlfalle von 2°C).

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatorengröße deutet auf eine Diffusionslimitierung hin.

Die Untersuchungen zur Feststellung des Alterungseffekts ergaben, dass die Verdünnung des Katalysators die höchste Katalysatoreffektivität erzielte (siehe Abbildung 22). Eine Verdünnung des Katalysators ist im Bezug auf der Katalysatoreffektivität und der Difusionslimitierung vorteilhaft.

#### 4.8 Einfluss der Geometrie des Reaktors

Für diesen Versuch wurde der normale Rohrreaktor ( $d = 1 \text{ cm}$ ) und ein kleinerer Rohrreaktor ( $d = 0,44 \text{ cm}$ ) aus Edelmetall verwendet, der mit einem Aluminiummantel versehen war, damit er auch in den Heizblock passte.

Unter Anwendung von gleicher Katalysatormenge wurden bei gleichem Durchsatz unterschiedliche Umsätze erzielt. Obwohl die hydrodynamische Verweilzeit in der gesamten Katalysatorschüttung gleich

war, war die Strecke im kleineren Rohrreaktor länger, so dass die Wahrscheinlichkeit zum Kontakt mit dem Katalysator größer war und somit - wie die Abbildung 28 zeigt - der erzielte Umsatz größer wurde.

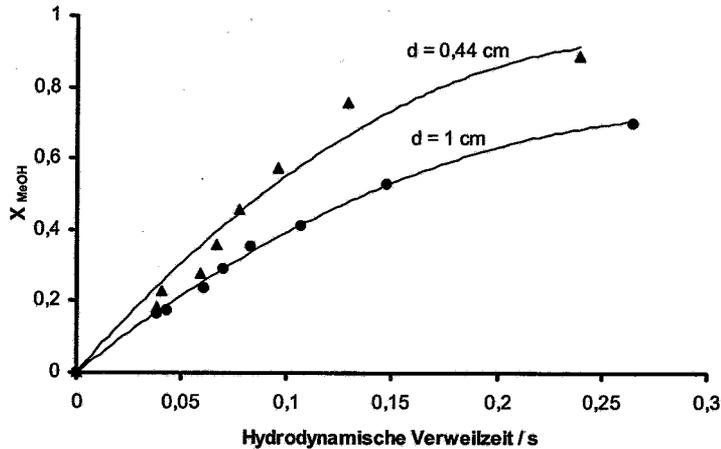


Abbildung 28: Umsatz in Abhängigkeit von dem Reaktordurchmesser:  $\blacktriangle$   $d = 0,44 \text{ cm}$   $\bullet$   $d = 1 \text{ cm}$ , bei  $270^\circ\text{C}$  und  $100 \text{ mg MeOH} + 0,5 \text{ g BN}$

Es wurde erwartet, dass die produzierte Menge an CO bei dem kleineren Rohrreaktor größer wäre. Das war aber bei unserem Versuch nicht der Fall. Bei gleichem Umsatz waren die CO-Werten von dem schlankeren Rohrreaktor niedriger.

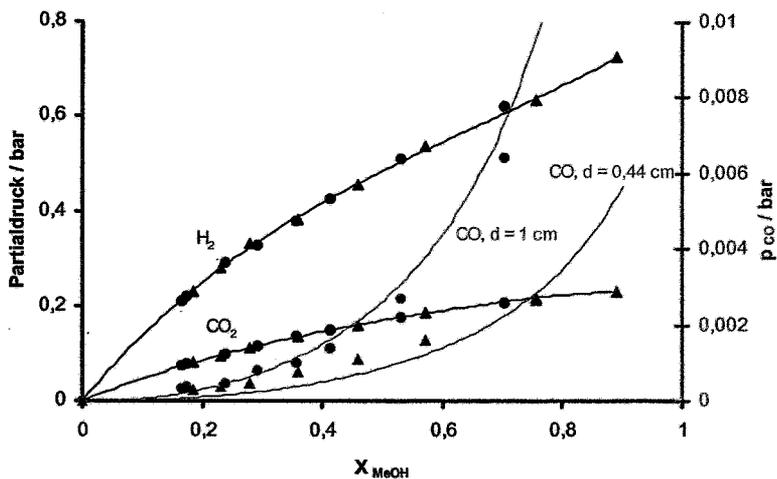


Abbildung 29: Partialdruck von CO in Abhängigkeit vom Umsatz bei  $270^\circ\text{C}$  und  $100 \text{ mg MeOH} + 0,5 \text{ g BN}$ , unter Anwendung von verschiedenen Reaktordurchmessern:  $\blacktriangle$   $d = 0,44 \text{ cm}$ ,  $\bullet$   $d = 1 \text{ cm}$

## 4.9 Membranzelle

### 4.9.1 Grundidee

Das Steam Reforming von Methanol ist ein durch Porendiffusion limitierter Prozess und es ist auch bekannt, dass eine lange Verweilzeit die CO-Bildung begünstigt. Um diese negativen Parameter zu unterdrücken, wurde eine Membranzelle entwickelt. Die benutzte Membran sollte außer guter Stabilität auch eine hohe Porosität vorweisen.

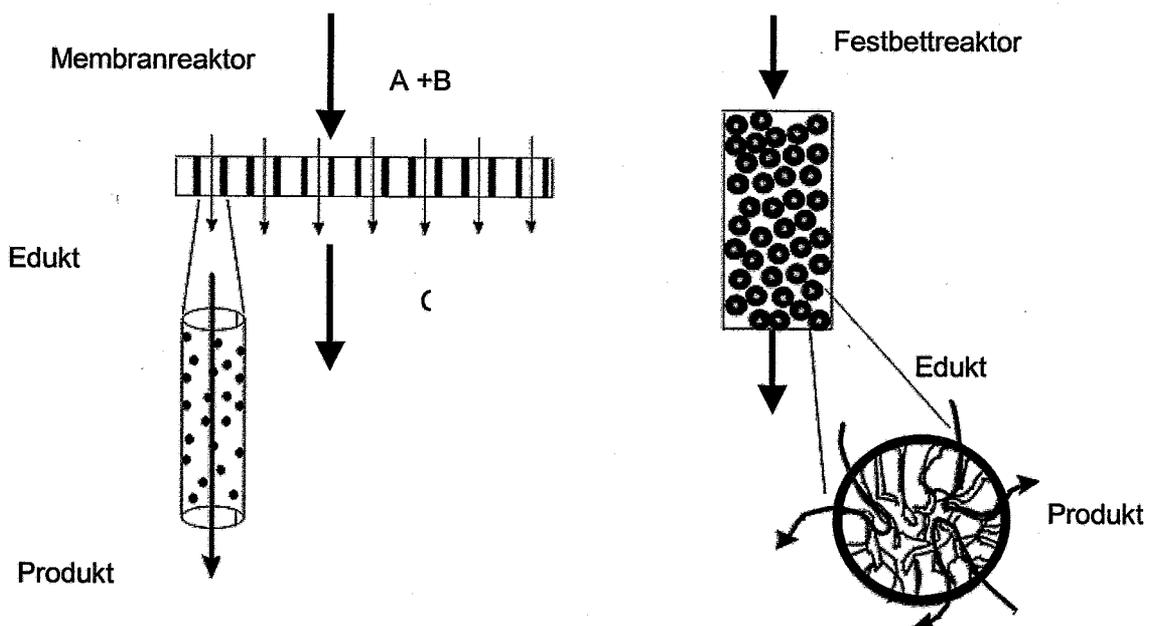


Abbildung 30: Reaktionsweg der Gase in Membranreaktor und Festbettreaktor

Bei einer Membranzelle können die gasförmigen Reaktanden schnell durch die Kanäle in der Membran strömen, die im Vergleich zu den Poren des Katalysators im Festbettreaktor groß sind. Bei Prozessen mit unerwünschten Folgereaktionen ist dies im Bezug auf die Selektivität anzustreben.

#### 4.9.2 Wahl des Verdünnungsmittels

Es wurden Membranen mit BN,  $ZrO_2$  und Disperal (Aluminiumoxid) hergestellt. Die BN-Membranen waren nach der Temperierung bis  $700^\circ C$  noch sehr bruchig. Die besten Membranen sind die Disperalmembranen: sie waren glatt und stabil, und bei der Herstellung war die Zugabe von PVA (Polyvinylalkohol) als Bindemittel nicht notwendig.

#### 4.9.3 Wahl des Porogens

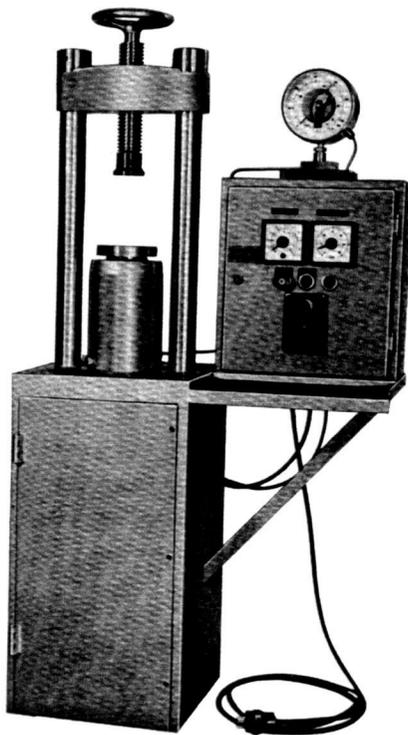
Das Porogen, das für die Erzeugung von Poren in der Membran verwendet wird, sollte folgende Eigenschaften haben:

1. Es reagiert nicht mit dem Katalysator.
2. Es ist leicht aus dem System zu entfernen.

Zucker erfüllt diese Anforderungen. Er reagiert nicht mit dem Katalysator und hat einen Schmelzpunkt bei  $150^\circ C$ . Seine explosionsartige Zersetzung bei  $500^\circ C$  ist mit einem geeigneten Temperaturprogramm zu handhaben.

Bei der Suche nach einem geeigneten Temperaturprogramm wurden im Vorversuch „blinde“ Presslinge nur aus Disperal und (wegen seiner Farbe) braunem Zucker hergestellt. Durch die Anwendung von braunem Zucker konnte man nicht nur herausfinden, wie schnell die Temperatur hochfahren durfte, ohne dass die Presslinge explodierten, sondern auch wie hoch bzw. wie lange die Temperatur eingestellt werden musste, um den Zucker aus den Presslingen vollständig zu entfernen. Es wurde festgestellt, dass bei  $650^\circ C$  noch braune blinde Presslinge erhalten wurden, die erst bei  $700^\circ C$  ganz weiss wurden.

#### 4.9.4 Membranherstellung



1. Der Katalysator MeOH1 und Braunzucker wurden zunächst in der Mühle Retsch S100 (Abbildung 31, Einstellung: alternierender Modus, 300 rpm, 30 min) zu feinem Pulver gemahlen.

2. Ein Gemisch aus Katalysator MeOH1, Braunzucker und Disperal wurde hergestellt. Die Mischung wurde durch ein Sieb mehrmals gesiebt und anschließend durch Schütteln in Glasfläschchen homogenisiert. Die gut vermischten Pulver wurden in einen Stempel ( $d = 2,9 \text{ cm}$ ) gegeben und bei 200 bar, dreimal vier Minuten gepresst. Es wurde ein grauer Pressling erhalten.

Abbildung 31: Zweisäulenpresse

3. Die rohe Membran wurde auf einer Keramikunterlage in den Ofen gebracht. Metalldraht diente dabei als Rampe, damit der geschmolzene Zucker von der Unterseite des Presslings auch abweichen konnte. Das Temperierungsprogramm (siehe Tabelle 2) konnte dann gestartet werden.

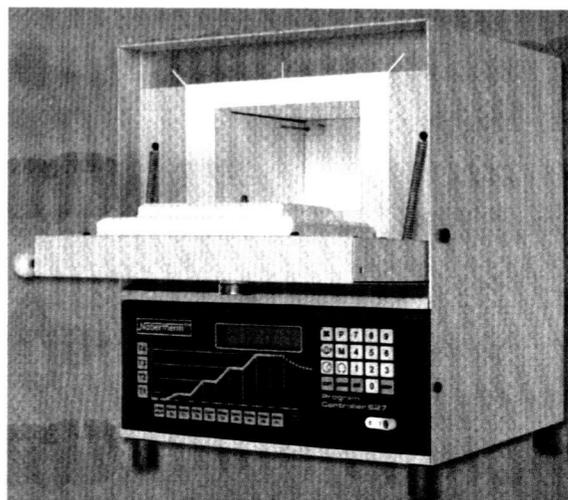


Abbildung 32: Ofen Nabertherm Program Controller S 27 zur Temperierung der Katalysatormembran

T in °C	t in min
RT - 470	04:00 (time 1a)
470 (T1)	00:30 (time 1b)
470 - 500	02:00 (time 2 a)
500 (T2)	01:30 (time 2 b)
500 – 700	02:00 (time 3 a)
700 (T3)	04:00 (time 3 b)
700 - 30	04:00 (time 4 a)

Tabelle 2: Temperierungsprogramm zur Herstellung der Katalysatormembranen

Die Porosität der Membrane konnte durch die Menge der Zuckerzugabe weitgehend eingestellt werden, wobei darauf geachtet werden sollte, dass eine Erhöhung der Porosität immer mit einem Verlust an Membranstabilität verbunden war. Eine weitere Angriffsmöglichkeit, die Membranen zu modifizieren, ist, die Mischung zu unterteilen. Die Lage bzw. die Dicke der Katalysatorschicht ist hiermit einstellbar.

Um eine lange Kontaktzeit der Gase mit dem Katalysator auf der Membran zu vermeiden, wurde bei Pressling 20 die Pulvermischung in zwei Chargen geteilt. Der obere Teil bestand aus 1 g Disperal und 0,26 g Zucker, der untere aus 1 g Disperal, 200 mg MeOH1 und nur 0,2 g Zucker. Zur Vermeidung der Transporthemmung wurde der obere Teil etwas poröser als der untere konzipiert.

Presslingnummer	MeOH1	Disperal	Zucker
16	400 mg	2 g	0,4 g
18	0	2 g	0,52 g
20	200 mg	1 g + 1 g	0,46 g

Tabelle 3: Zusammensetzung einiger hergestellten Presslinge

Jeweils vor und nach dem Tempern wurden die Katalysatormembranen gewogen und gemessen. In Tabelle 4 sind Daten der in Tabelle 3 vorgestellten Presslinge zu lesen.

	Pressling 16	Pressling 18	Pressling 20
$m_{\text{gesamt, vorher g}}$	2,8	2,52	2,66
$d_{\text{vorher cm}}$	2,625	2,625	2,625
$h_{\text{vorher cm}}$	0,265	0,25	0,255
$V_{\text{vorher cm}^3}$	1,43	1,35	1,38
$\rho_{\text{vorher g/cm}^3}$	1,95	1,86	1,93
$m_{\text{gesamt, nachher g}}$	1,91	1,56	1,73
$d_{\text{nachher cm}}$	2,525	2,525	2,525
$h_{\text{nachher cm}}$	0,255	0,24	0,24
$V_{\text{nachher cm}^3}$	1,28	1,20	1,20
$\rho_{\text{nachher g/cm}^3}$	1,50	1,30	1,44

Tabelle 4: Pysikalische Daten einiger Presslinge vor und nach dem Tempern bei 700°C

Der Verlust an Geometrie oder Masse war recht konstant: Der Durchmesser der Membrane wurde immer um 0,1 cm kleiner und der Gewichtsverlust konnte folgendermassen zugewiesen werden: 0,03 g Gewichtsverlust pro 200 mg MeOH1 und 0,44 g Gewichtsverlust pro 2 g Disperal. Mit der Annahme, dass nach dem Tempern bei 700°C die verbleibenden Stoffe - Disperal und MeOH1 - kein Hydrat mehr, sondern Kristalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\rho = 3,965 \text{ g/cm}^3$ ) und 70%CuO-30% ZnO ( $\rho = 6,1583 \text{ g/cm}^3$ ) waren, wurde die Porosität der Presslinge nach folgender Formel berechnet:

$$\varepsilon = \frac{\rho_{\text{Kristallin}} - \rho_{\text{nachher}}}{\rho_{\text{Kristallin}}} * 100\% \quad (\text{Gl. 10})$$

und die Porositätszunahme aus reinem Zucker- und Wasserverlust liess sich mit Gleichung 12 gewonnen:

$$\epsilon^* = \frac{\rho_{\text{vorher}} - \rho_{\text{nachher}}}{\rho_{\text{vorher}}} * 100\% \quad (\text{Gl. 11})$$

Die Berechnungen lieferten folgendes Ergebnis:

Presslingnummer	$\epsilon$ in %	$\epsilon^*$ in %
16	57	23
18	67	30
20	56	25

Trotz ihrer hohen Porosität waren sie erstaunlicherweise stabil. Man sollte trotz des sicheren Temperaturprogramms besonders darauf achten, dass der Zucker wirklich fein gemahlen und gut verteilt ist. Denn sonst besteht die Gefahr, dass Risse entstehen oder die Membranen beim Tempern zerstört werden.

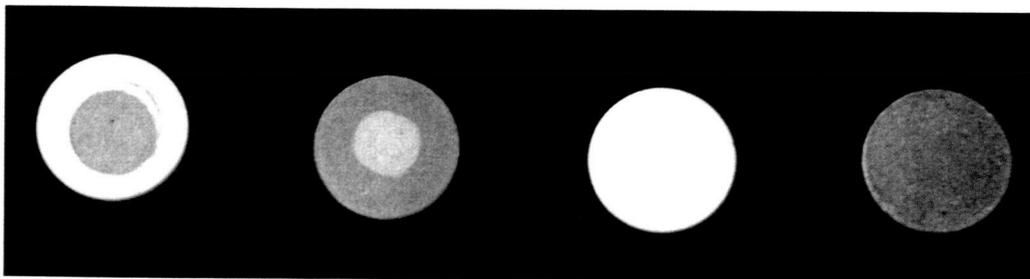


Abbildung 33: Einige Membrane nach dem Tempern, von links nach rechts: Membran mit Katalysatorphase in der Mitte, untere Seite einer „two face“ Membran, obere Seite einer „two face“ Membran, normale Membran

Um eine raue Oberfläche zu gewinnen, wurde die glatte Oberfläche der rohen Membrane vor dem Tempern mit einem Tropfen Wasser gerieben.

#### 4.9.5 Prüfung auf Dichtigkeit der Katalysatormembranen

Vor einer Messung wurden die Membranen auf ihre Dichtigkeit geprüft. Bei einer dichten Membran wird erwartet, dass sie bei Luftzufuhr einen linearen Druckanstieg im Reaktor zeigt. Bei dem Versuch wurde ein Kupferring als Dichtung benutzt. Es wurde - wie in Abbildung 34 dargestellt wird - zwar ein linearer, von der Schraubkraft abhängiger Druckanstieg beobachtet, das ganze System war aber nicht luftdicht. Das eine hängt doch mit dem anderen zusammen: Je stärker geschraubt wird, desto geringer wird die Leckrate, desto dichter wird das System und desto größer wird der Druckanstieg.

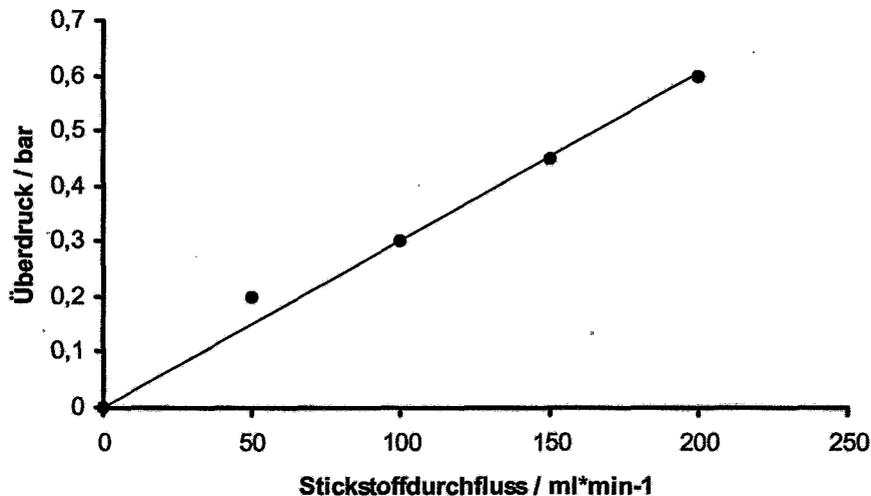


Abbildung 34: Druckanstieg der Pressling Nummer 20 bei Raumtemperatur und einer zunehmenden Stickstoffzufuhr

Da mit dem Kupferring ein dichtes System nicht zu erzielen ist und die Gefahr, dass die Membran beim Zuschrauben zerbricht, groß ist, wurde in späteren Versuchen auf den Kupferring verzichtet. Ein linearer Druckanstieg in der Membranzelle war trotz der fehlenden Kupferringe als Dichtung noch zu erzielen.

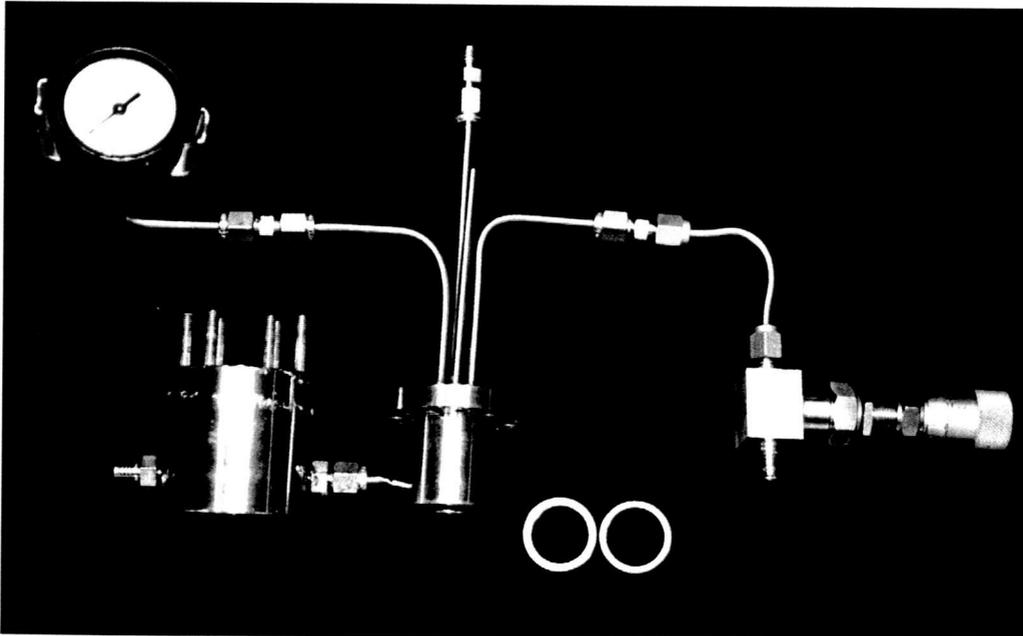


Abbildung 35: Bild des verwendeten Membranreaktors

#### 4.9.6 Versuchsdurchführung

Die Vorgehensweise für die Versuche mit der Katalysatormembran war derjenigen weitgehend ähnlich, wie sie weiter oben für den Rohrreaktor beschrieben wurde. Die Reaktanden wurden erst in die Membranzelle gefördert, wenn die eingestellte Reaktionstemperatur erreicht war. Die kritische Phase bei der Vorbereitung war das Einfüllen der Glasperlen in die Reaktionszelle, da keine Glaskugel zwischen dem Stempel (dem oberen Teil der Membranzelle) und der Katalysatormembran liegen durfte, da sonst die Katalysatormembran beim Zuschrauben der Zelle kaputt gehen würde.

Um die Selektivität des Membran- und des Rohrreaktors im Bezug auf die CO-Produktion zu überprüfen, wurden die beiden Reaktor parallel geschaltet. Bei der Membranzelle wurde die „two face“ Membran (Presslingnummer 20) und bei dem Rohrreaktor der übliche 200 mg MeOH<sub>1</sub> + 1 g BN, 20-25 Mesh Katalysator (also die gleiche Katalysatormenge) verwendet.

Der Versuch wurde bei 250°C durchgeführt und die HPLC-Pumpe auf einen Feed von 0,15 ml/min mit einem molaren MeOH:Wasser-Verhältnis von 1:1 eingestellt. Die Anfangswerte  $p_{CO\text{-Anfang}}$  wurden in der zweiten Stunde der Reaktionsphase aufgenommen. Die stationären Werte  $p_{CO\text{-stationär}}$  wurden einen Tag später ermittelt. Das Ergebnis wird in Tabelle 5 gezeigt.

Reaktortyp	Umsatz X	$p_{CO\text{-Anfang}}$	$p_{CO\text{-stationär}}$
Rohrreaktor	0,76	0,854	0,376
Membranzelle	0,83	0,686	0,159

Tabelle 5: Vergleich der Selektivität des Rohrreaktors und der Membranzelle im Bezug auf die CO-Produktion

Man kann in Tabelle 5 sehen, dass sowohl die Anfangswerte als auch die stationären Werte der Membranzelle kleiner sind als die des Rohrreaktors. Hier muss allerdings ausdrücklich erwähnt werden, dass der tatsächliche Umsatz der Membranzelle aufgrund der Undichtigkeit des Systems mit Sicherheit niedriger als der gemessene ist. Die unterschiedlich hohen CO-Werte der Reaktortypen sind wahrscheinlich hauptsächlich auf unterschiedliche Transportmechanismen in den beiden Reaktoren zurückzuführen. Für eine genauere Aussage bedarf es noch weiterer Untersuchungen. Aber wir dürfen schon hoffen, dass die Membranzelle eine bessere Selektivität im Bezug auf die störende CO-Produktion aufweist.

Am Rande ist hier noch mal zu erwähnen: Die unterschiedlich hohen CO-Partialdrucke eines Reaktors bei gleichem Umsatz (vergleiche die zwei letzten Spalten in Tabelle 5) sind - wie in Kapitel 4.4 schon diskutiert wurde - wahrscheinlich auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen in den beiden Phasen zurückzuführen. In der Anfangsphase, in der noch kein Wasserstoff zur Reduktion des Katalysators vorhanden ist, dürften andere Prozesse als in der stationären Phase ablaufen.

#### **4.9.7 Probleme und Perspektive**

Das Hauptproblem der bei unserem Versuch verwendeten Membranzelle lag darin, dass keine Kunststoffdichtung vorhanden war, die die hohen Reaktionstemperaturen (bis zu 300°C) aushalten konnte und zugleich beständig gegen Wasser war. Eine korrekte Umsatzmessung war deswegen nicht möglich. Eine weitere Schwierigkeit in diesem Zusammenhang war der von der Schraubkraft der Zelle abhängige Überdruck. Aus diesen Gründen konnten die gewonnenen Daten nicht mal mit Daten aus anderen Messungen mit dem Membranreaktor verglichen werden, geschweige denn mit den Daten aus den Messungen mit dem Rohrreaktor.

Um zu gewährleisten, dass die Reaktanden eine genaue Reaktionstemperatur vor dem Kontakt mit der Katalysatormembran haben, ist das Anbringen einer Vorheizung zu empfehlen.

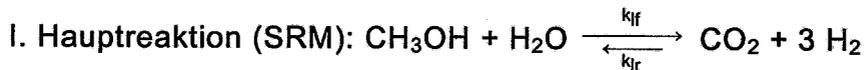
Trotz der noch anstehenden technischen Schwierigkeiten und des unvorteilhaften Überdrucks könnte eine Membranzelle eine echte Alternative bieten. Durch die Möglichkeit, die Porosität, die Lage und die Dicke der Katalysatorschicht einzustellen und damit die Transporthemmung zu minimieren, sind neue Angriffspunkte für die weitere Entwicklung bzw. Verbesserung der SRM offen.

#### **5 Zusammenfassung**

In dieser Arbeit wurden Versuche zur Ermittlung der kinetischen Daten der Wasserstoffproduktion mittels Steam Reforming Reaktion von Methanol (SRM) durchgeführt. Hierfür wurde der Katalysator Süd Chemie MeOH1 untersucht und Reaktionen bei Temperaturen zwischen 230°C und 300°C wurden durchgeführt. Als Produkte wurden Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid bei den Reaktionen detektiert. Der zeitliche Verlauf des gebildeten Kohlenmonoxids deutet auf eine Folgereaktion hin. Diese Annahme wird durch die Simulation mit Hilfe

des Auswerteprogramms Madonna bestätigt. Kohlenmonoxid wird also in der Reverse Water Gas Shift (RWGS) Reaktion gebildet.

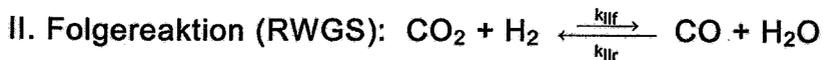
Beim Steam Reforming von Methanol laufen also die SRM und die RWGS. Die Messdaten konnten unter Anwendung von Madonna mit einer Reaktionsordnung von 0,3 für die Reaktanden der SRM und einer Reaktionsordnung von 1 für die Reaktanden der RWGS Reaktion angepasst werden. Die Anpassung lieferte folgende kinetische Daten:



$$\rightarrow k_{0,lf} = 1,0 \cdot 10^8 \frac{\text{bar}^{0,4} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}} \quad \text{und} \quad E_{a,lf} = 70 \text{ kJ/mol}$$

$$\rightarrow k_{0,lr} = 59,7 \frac{\text{bar}^{-0,2} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{g}} \quad \text{und} \quad E_{a,lr} = 20 \text{ kJ/mol}$$

Die Reaktionsenthalpie für das Steam Reforming von Methanol beträgt  $\Delta H_{\text{SRM}} = + 50 \text{ kJ/mol}$ .



$$\rightarrow k_{0,lf} = 6,2 \cdot 10^8 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}} \quad \text{und} \quad E_{a,lf} = 88 \text{ kJ/mol}$$

$$\rightarrow k_{0,lr} = 1,0 \cdot 10^7 \frac{(\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}}{\text{g}} \quad \text{und} \quad E_{a,lr} = 47 \text{ kJ/mol}$$

Die Reaktionsenthalpie für die RWGS beträgt  $\Delta H_{\text{RWGS}} = + 41 \text{ kJ/mol}$ .

Aufgrund der festgestellten Diffusionslimitierung wurde eine Membranzelle entwickelt. Die Herstellung poröser Membranen stellte zwar keine Schwierigkeit dar, aber besonders wegen der fehlenden geeigneten Dichtung war der Membranreaktor noch weit vom optimalen Gebrauch entfernt. Durch die Möglichkeit, die Porosität, die Lage und die Dicke der Katalysatorschicht einzustellen, bietet die Membranzelle jedoch eine echte Alternative zum Rohrreaktor für die SRM.

## 6 Anhang

### Berkeley Madonna Version 8.0.1 - Chemical Reactions

Stellvertretend für die verwendeten Anpassungsroutinen wird hier das Programm für 300°C wiedergegeben:

{ 1: Methanol+Water <--> 3Hydrogen+Carbondioxide }

$$RXN1 = K1f * \text{Methanol}^3 * \text{Water}^3 - K1r * \text{Hydrogen}^9 * \text{Carbondioxide}^3$$

$$K1f = 8.2053$$

$$K1r = 0.8104$$

$$\text{INIT Carbondioxide} = 0$$

$$\text{INIT Hydrogen} = 0$$

$$\text{INIT Methanol} = 0.51466$$

$$\text{INIT Water} = 0.49834$$

$$d/dt(\text{Carbondioxide}) = +RXN1 - RXN2 + RXN3$$

$$d/dt(\text{Hydrogen}) = +3 * RXN1 - RXN2 + 2 * RXN3$$

$$d/dt(\text{Methanol}) = -RXN1 - RXN3$$

$$d/dt(\text{Water}) = -RXN1 + RXN2$$

$$X = (0.51466 - \text{Methanol}) / 0.51466$$

$$N = \text{Methanol} + \text{Water} + \text{Carbondioxide} + \text{Hydrogen} + \text{Carbonmonoxide}$$

{ 2: Carbondioxide+Hydrogen <--> Carbonmonoxide+Water }

$$RXN2 = K2f * \text{Carbondioxide}^1 * \text{Hydrogen}^1 - K2r * \text{Carbonmonoxide}^1 * \text{Water}^1$$

$$K2f = 1.2055$$

$$K2r = 105.5546$$

$$\text{INIT Carbonmonoxide} = 0$$

$$d/dt(\text{Carbonmonoxide}) = +RXN2$$

METHOD RK4

$$p\text{Methanol} = 1.013 * \text{Methanol} / N$$

$$p\text{Water} = 1.013 * \text{Water} / N$$

$$p\text{Hydrogen} = 1.013 * \text{Hydrogen} / N$$

$$p\text{Carbondioxide} = 1.013 * \text{Carbondioxide} / N$$

$$p\text{Carbonmonoxide} = 1.013 * \text{Carbonmonoxide} / N$$

$$\text{STARTTIME} = 0$$

$$\text{STOPTIME} = 0.5$$

$$\text{DT} = 0.001$$

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Jaesung Han, Il-soo Kim, Keun-Sup Choi, Purifier-integrated methanol reformer for fuel cell vehicles. *Journal of Power Sources* 86 (2000) 223-227
- [2] Ye Lwin, Wan Ramli Wan Daud, Abu Bakar Mohamad, Zahira Yaakob, Hydrogen production from steam-methanol reforming: thermodynamic analysis. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 47-53
- [3] Yu-Ming Lin, Min-Hon Rei, Process development for generating high purity hydrogen by using supported palladium membrane reactor as steam reformer. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 211-219
- [4] Toshimasa Utaka, Koshi Sekizawa, Koichi Eguchi, CO removal by oxygen-assisted water gas shift reaction over supported Cu catalysts. *Appl. Catalysis A: General* 194-195 (2000) 21-26
- [5] Peter Mizsey, Esmond Newson, Than-binh Truong, Peter Hottinger, The kinetic of methanol decomposition: a part of autothermal partial oxidation to produce hydrogen for fuel cells, *Appl. Catalysis A: General* 213 (2001) 233-237.
- [6] J.C. Amphlett, M.J. Evans, R.F. Mann, R.D. Weir, *Canad. J. Chem. Eng.*, 63 (1985) 605.
- [7] E. Santacesaria, S. Carrà, *Appl. Catalysis*, 5 (1983) 345.
- [8] H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi, *Chem. Lett.*, (1976) 1347.
- [9] E. Santacesaria, S. Carrà, *Riv. Combust.*, XXXII (7-8) (1978) 228.
- [10] V. Pour, J. Barton, A. Benda, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 40 (1975) 2923.
- [11] Brant A. Peppley, John C. Amphlett, Lyn M. Kearns, Ronald F. Mann, Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Part 1: the reaction network. *Applied Catalysis A: General* 179 (1999) 21-29.
- [12] K. Geissler, E. Newson, F. Vogel, T.-B. Truong, P. Hottinger, A. Wokaun, *Phys. Chem. Commun.* (1999) 289.
- [13] K. Takashi, H. Kobayashi, N. Takezawa, *Chem. Lett.* (1985) 759

- [14] John P. Breen, Julian R. H. Roos, Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts. *Cat. Today* 51 (1999) 521-533
- [15] Johan Agrell, Henrik Birgersson, Magali Boutonnet, Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 249-257.
- [16] N.E. Vanderborgh, B.E. Goodby, T.E. Springer, Oxygen exchange reactions during methanol steam reforming, in: *Proceedings of the 32<sup>nd</sup> International Power Sources Symposium*, 1986, pp. 623-628.
- [17] K.C. Waugh, Methanol Synthesis, *Cat. Today* 15 (1992) 51-75.
- [18] R. Dümpelmann, Kinetische Untersuchungen des Methanolreforming und der Wassergaskonvertierungsreaktion in einem konzentrationsgeregelten Kreislaufreaktor, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1992.
- [19] M.M. Günther, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, Implication of microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis, *Catalysis Letters* Vol. 71, No. 1-2 (2001) 37-44.
- [20] M.M. Günter, T. Ressler, R.E. Jentoft, B. Bems, *Journal of Catalysis*, in press 2001.
- [21] C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts, *Appl. Catalysis A: General*, 93 (1993) 245-255.
- [22] Susumu Nagano, Hiroshi Miyawaga, Osamu Azegami, Katsuyuki Ohsawa, Heat transfer enhancement in methanol steam reforming for a fuel cell, *Energy Conversion and Management* 42 (2001) 1817-1829.
- [23] Manfred Baerns, Hanns Hofmann, Albert Renken, *Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie Band 1*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992