

Weimar 21.-23.3.2001

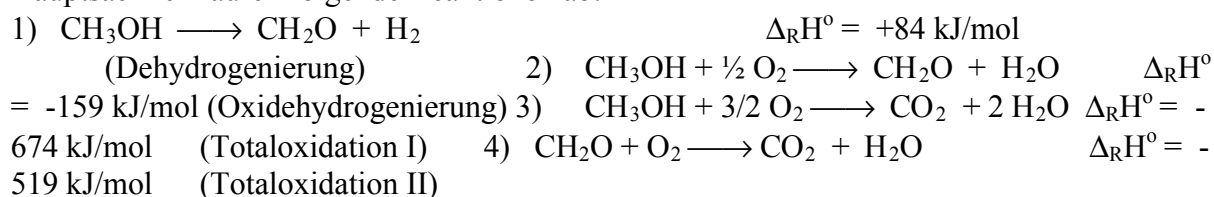
Selbsterhaltende Oszillationen im System Cu/O/Methanol

I. Böttger, B. Pettinger, Th. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke und R. Schlögl

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Kupfer in Verbindungen mit Sauerstoff ist ein effizienter Katalysator für die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd.

Hauptsächlich laufen folgende Reaktionen ab:



Ratenoszillationen mit Methanol/O₂/N₂-Flüssen (Methanol : O₂ = 2 : 1, Perioden ~3,5 min) im Temperaturbereich 623 - 710 K über Cu-Pulver wurden erstmals von H. Werner et al. [1] gefunden und massenspektrometrisch untersucht.

Ausgangspunkt der hier vorgestellten Untersuchung war die Beobachtung von periodischen Reduktions-/Reoxidationsprozessen polykristalliner Cu-Folien in Methanol/O₂/He-Flüssen bei relativ hohen O₂-Konzentrationen nach einer Vorbehandlung der Cu-Proben in Methanol-O₂-Gemischen bei hohen Temperaturen (T > 730 K, p = 1 bar) [2]. Die Kopplung der Oszillationen über die verhältnismäßig große Fläche der Cu-Folien (67 mm²) ermöglichte deren einfache in situ-Untersuchung durch visuelle Beobachtung (Videoaufnahmen), Ramanspektrometrie und Video-Infrarotaufnahmen (Thermographie) in Kombination mit Massenspektrometrie (MS, kalibriert). Nach den in situ-Ramanuntersuchungen und ex situ-XPS/UPS-Aufnahmen besteht die oxidierte Probenoberfläche überwiegend aus Cu₂O. Die Oxidzustandsänderungen sind mit starken Umsatz- und Selektivitätsänderungen verbunden. Die sichtbare Reduktion der Cu-Proben zu metallischem Cu führt zu einem Umsatzsprung und zu einer starken Zunahme der Totaloxidation (CO₂-Produktion). Sie kann durch eine geringfügige Absenkung der O₂-Konzentration und z. T. durch eine kurzzeitige, zusätzliche Erwärmung der Probe, durch Bestrahlung mit einer Halogenlampe, ausgelöst werden.

Ausgeprägte Ratenoszillationen wurden auch mit visuell permanent metallischen Cu-Proben (niedrige O₂-Konz.) und permanent oxidierten Proben (Cu₂O) beobachtet.

Oszillationen treten bei einer mittleren Verweilzeit von 45 s im Bereich von T ~ 640 K bis 800 K und Methanol : O₂-Verhältnissen von ca. 6...2 : 1 auf. Die Periodenlängen reichen von wenigen Sekunden bis etwa 5 min. Sie nehmen mit abnehmender Temperatur und steigender Sauerstoffkonzentration zu. Bei sauerstoffreicher Gasphase sind in der Regel die CO₂-Amplituden in den Massenspektren deutlich größer als die Formaldehydamplituden, d.h. die Oszillationen betreffen hauptsächlich die Totaloxidationsaktivität des Cu-Katalysators.

Dagegen waren bei einer sehr geringen O₂-Konzentration und permanent metallischen Cu-Proben die Amplituden der Formaldehydproduktion wesentlich größer.

Die MS-Linienprofile der langperiodigen Oszillationen bei permanent oxidiertem Probe ähneln weitgehend den Linienprofilen der Oszillationen, die von sichtbaren Reduktions-/Reoxidationsprozessen der Proben begleitet waren. Es wird deshalb von einem einheitlichen Oszillationsmechanismus ausgegangen, für den im Zusammenhang mit ex situ ESCA-



Untersuchungen [2] sowie in situ-MS/XAS/EXAFS-Untersuchungen am System Cu/O/Methanol [3, 4] ein Modell aufgestellt wurde, in dem die Oszillationen durch Veränderungen des Cu-Bulk-O-Gehaltes hervorgerufen werden. Bei Austausch eines Teils des Trägergases He gegen Ar kommt es zu einer Modulation der langperiodigen Oszillationen mit deutlich hochfrequenten Oszillationen. Da die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase deutlich herabgesetzt wurde, wird angenommen, daß es sich bei der Modulation um Oszillationen handelt, denen ein thermischer Mechanismus zugrunde liegt. Auch aus Thermogrammen kann abgeleitet werden, daß die Oszillationen bei unterschiedlichen Parametern durch unterschiedliche isotherme/katalytische und thermische Mechanismen bestimmt werden.

Literatur

- [1] H. Werner, D. Herein, G. Schulz, U. Wild und R. Schlögl, *Catal. Lett.* 49 (1997)109
- [2] I. Böttger, B. Pettinger, Th. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke und R. Schlögl, *J. Catal.* (2000), eingereicht
- [3] Th. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke, M. Hävecker und R. Schlögl, *PCCP* 2(15) (2000) 3473-3481
- [4] I. Böttger, Th. Schedel-Niedrig, O. Timpe, R. Gottschall, M. Hävecker, Th. Ressler und R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* 8(10) (2000) 1870 - 1876