

Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie: Ein neue Methode in der Untersuchung heterogen katalytischer Prozesse

H. Schubert, H. Werner, Th. Rühle, R. Schlögl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
(vorgetragen von R. Schlögl, Februar 1996)

Die Analyse komplexer Gasgemische mit hoher zeitlicher und chemischer Auflösung ist ein häufig auftretendes Problem in der Untersuchung katalytischer Prozesse. Wir berichten über mehrjährige Erfahrungen im Einsatz der IMR-MS auf diesem Gebiet durch Kopplung eines kommerziellen Instrumentes an Integralreaktoren und eine Thermowage.

Die Methode verbindet eine kontrollierte chemische Ionisation durch Übertragung positiver Ladung eines inerten Primärions (Xe, Kr, CF₃⁺) auf Probenmoleküle bei Überschußenergien von unter einem Elektronenvolt. Dadurch wird die Fragmentation sehr unterdrückt. Darüber hinaus sind die Reaktionsquerschnitte verschiedener Stoßkombinationen um mehrere Größenordnungen verschieden, was in einigen Fällen zur Trennung von verschiedenen Molekülen mit gleicher Masse ohne Hochauflösung verwendet werden kann. Durch eine geeignete Ionenoptik ist die Reaktion sehr empfindlich, so daß in vielen Fällen die Empfindlichkeiten der konventionellen Elektronenstoßionisation erreicht oder gar übertroffen wird.

Wir berichten über den Einsatz der Methode bei der Untersuchung der Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd über Kupfer und Silber. Neben einer schnellen Durchmusterung eines großen Parameterraumes für den Katalysatorbetrieb illustrieren wir mittels instationärer Umsatzexperimente, wie das Zusammenwirken von Oxidhydratierung und Partialoxidation die beobachteten Reaktionsmaxima im Parameterraum erklären können. Die Hypothese der gleichzeitigen Wirkung beider Reaktionswege in der technischen Synthese kann klar bestätigt werden. Die Ursache dieser Doppelreaktion liegt in der gleichzeitigen Anwesenheit von chemisch unterscheidbaren Spezies von atomarem Sauerstoff. Dessen Wechselspiel untereinander und mit der Konkurrenzreaktion der Metalloxidation für Kupferkatalysatoren gibt bei hohen Belastungen und atmosphärischen Druckbedingungen zu ausgeprägten kinetischen Oszillationen mit den Entwicklungsstufen zu chaotischem Verhalten Anlaß wenn die Parameter so gewählt werden, daß alle Sauerstoffspezies in einem dynamischen Austausch stehen. Diese Beobachtungen wären mit einer anderen analytischen Methode als IMR-MS kaum durchzuführen, da die zeitaufgelöste Trennung von Methanol, Formaldehyd und Sauerstoff in konventionellen Massenspektrometern nicht sicher gelingt.

Mittels einer Thermowaagenkopplung werden Beispiele der Analyse von Aktivierungsprozessen von Platinkatalysatoren (Pt/Al-Oxid) und Heteropolysäurekatalysatoren diskutiert. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der Methode durch Unterdrückung des Nachweises des Trägergases Stickstoff von besonderem Vorteil. Außerdem wird die vorteilhafte Steuerung der Empfindlichkeit der Methode beim Spuren Nachweis von Sauerstoff in Wasserdampf illustriert.

Die Autoreduktion von Rutheniumaminen in Zeolith Y wurde mittels dieser Methode als komplexer Prozeß erkannt, in dem Partialoxidation der Liganden, Ligandenabstraktion und katalytische Spaltung des Ammoniak mit der Desorption des eingelagerten Wassers überlagert sind. Das Versagen von NDIR-Detektoren in der Trennung dieser Prozesse wird illustriert werden.