

## A catalytic study on Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts for methanol steam reforming

Purnama, H.; Schomäcker, R. \*\*; J. –H. Schattka\*; F. Girgsdies; Ressler, T.; Schlögl, R.

Fritz-Haber-Institut der MPG, Anorganische Chemie, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

\*Max Planck Institute of colloids and interfaces, Colloid department, Golm, Germany

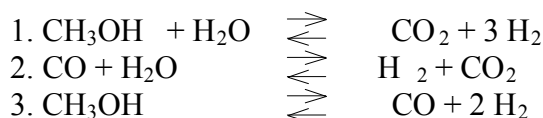
\*\*Institut für Technische Chemie, TU-Berlin, TC-8, Straße des 17. Juni 124, 10623 Berlin

### Motivation

Die Anwendung von Brennstoffzellen im mobilen Einsatz bietet eine attraktive Möglichkeit der Energieversorgung für die Automobilindustrie. Für die im Pkw eingebauten Brennstoffzellen kann der Wasserstoff mit Hilfe des Steam Reforming von Methanol mit Cu-Katalysatoren erzeugt werden. Diese Methode behebt die Probleme von Aufbewahrung, Transport und Handhabung von Wasserstoff als Energieträger für die Brennstoffzelle.

### Aufgabenstellung

Der kommerziell verfügbare Katalysator für Steam Reforming von Methanol ist CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im Prozeß entstehen als Hauptprodukte Wasserstoff, Kohlendioxid und eine geringe Menge an Kohlenmonoxid. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen des Steam Reforming von Methanol ist ein Gegenstand der Forschung. Der allgemeine Reaktionsmechanismus wird wie folgt dargestellt:



Zwei wesentliche Probleme für die Anwendung des kommerziellen Katalysators sind die Bildung von CO als Nebenprodukt (Gift für die Pt-Elektrode in der Brennstoffzelle) und die Langzeitstabilität des Katalysators [1]. Im Rahmen des vorgestellten Projekts werden Cu-basierte Katalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien synthetisiert, charakterisiert und erprobt. Die mit verschiedener Präparationsmethoden hergestellten Katalysatoren CuO auf ZrO<sub>2</sub>-Träger werden vor allem auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht.

### Experiment

Die kinetischen Untersuchungen werden in einem 3-Kanal-Festbettreaktor aus Edelstahl durchgeführt. Die Zusammensetzung des Wasser-Methanol-Gemisches läßt sich mit Hilfe einer HPLC-Pumpe mit integriertem Entgaser einstellen. Die Partikelgröße des verdünnten Katalysators, die für das Plug-Flow-Verhalten in dem Reaktor wichtig ist, beträgt 0,85-1,0 mm. Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 10 mm und eine Länge von 100 mm. Der Katalysator wird vor Beginn der Messung eine Stunde bei 250°C im Feed-Strom reduziert. Die Reaktionstemperatur beträgt 250°C-300°C. Der Reaktor erlaubt die gleichzeitige Durchführung von Standzeituntersuchungen und kinetischen Messungen.

## Ergebnisse

Nach einer Stunde Reduktion im Feed-Strom bei 250 °C ist der CuO/ZrO<sub>2</sub> Katalysator nicht aktiv, im Gegensatz zum kommerziellen CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator. Die mit einer Templat-Technik hergestellte CuO/ZrO<sub>2</sub> Katalysator läßt sich aktivieren, in dem bei längerem Verbleib im Feed-Strom mehrfach kurzzeitig Sauerstoff zugesetzt wird ("O<sub>2</sub>-Puls"). Die Aktivität des Katalysators bleibt nach dem 4. O<sub>2</sub>-Puls konstant, wie in Abb. 1 dargestellt. Der kommerzielle CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator wurde als Referenz-Katalysator für die Experimente verwendet. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Kehrwert der Katalysator-Belastung bzw. Verweilzeit in Abb. 2 zeigt, daß der CuO/ZrO<sub>2</sub> Katalysator im Vergleich zum kommerziellen CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator weniger aktiv ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß der Katalysator (CuO/ZrO<sub>2</sub>) einen geringeren Cu Anteil (ca. 15 Gew. %) enthält.

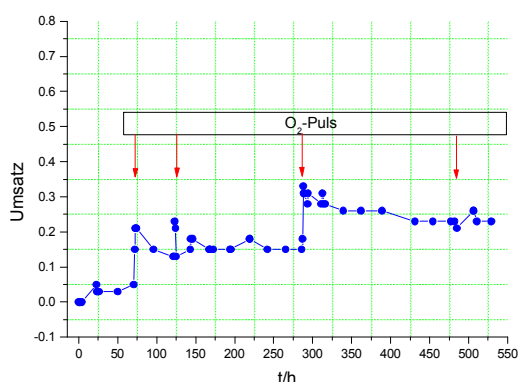


Abb. 1: Langzeit-Messung mit O<sub>2</sub>-Puls an CuO/ZrO<sub>2</sub> Katalysator bei 250°C.

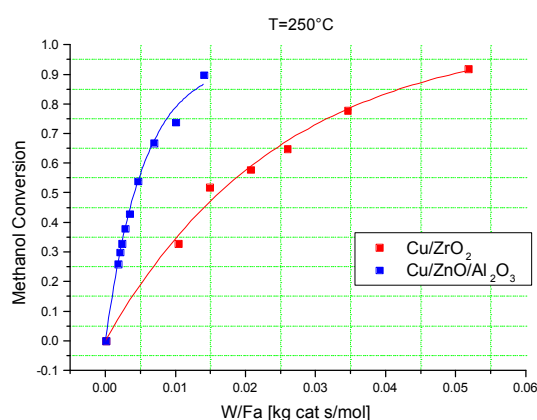
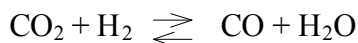


Abb. 2: Aktivitätsvergleich zwischen CuO/ZrO<sub>2</sub> und kommerziellem CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator

Die Abhängigkeit der CO Konzentration von der Verweilzeit bei drei verschiedenen Reaktionstemperaturen ist in Abb. 3 dargestellt. Es zeigt sich, daß die CO Konzentration mit steigender Verweilzeit zunimmt. Dies deutet darauf hin, daß die sog. reverse Wassergas-Shift-Reaktion, als Folgereaktion zum Steam Reforming von Methanol auftritt [2,3].



Die Abhängigkeit der CO Konzentration vom Methanol-Umsatz, gemessen an beiden Katalysatoren, zeigt, daß der CuO/ZrO<sub>2</sub> Katalysator im Vergleich zum CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator mit gleichem Umsatz weniger CO produziert (Abb. 4).



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

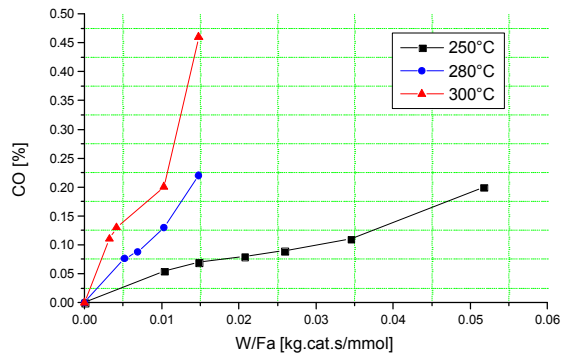


Abb. 3 : CO Konzentration In Abhängigkeit  
Abhängigkeit  
Von der Verweilzeit

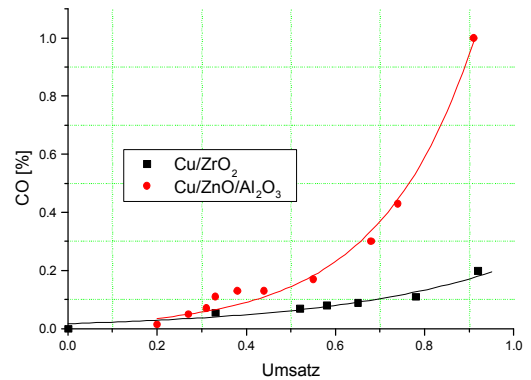


Abb. 4 : CO Konzentration In  
vom Methanol-Umsatz

- [1] R. Peters, Journal of Power Sources, **2000**, 86, 507-514
- [2] J. P. Breen et. al., Catalysis Today **1999**, 51, 521-533
- [3] J. Agrell et. al., Journal of Power Sources, **2002**, 4654, 1-9