

# Kupfer als Katalysator für die Partialoxidation von Methanol

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

der Freien Universität Berlin

von

**Dipl.-Chem. Ingolf Böttger**

Berlin, 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis März 2000 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter der Leitung von Prof. Dr. R. Schlögl und Dr. Th. Schedel-Niedrig angefertigt.

Erster Gutachter: Prof. Dr. R. Schlögl

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann

Tag der Disputation: 20. 6. 2000

---

## *Inhalt*

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
1.1	<i>Kupfer-Sauerstoffverbindungen als Katalysatoren für die Partialoxidation von Methanol</i>	6
1.2	<i>Kupfer und Kupfer-Sauerstoffverbindungen</i>	7
1.2.1	Kupfer	7
1.2.2	Kupferoxide und -suboxide	7
1.2.3	Sauerstoffadsorption auf Kupfer	11
1.3	<i>Eigenschaften von Methanol und Formaldehyd</i>	12
1.3.1	Methanol	12
1.3.2	Formaldehyd	12
1.4	<i>Reaktionen in Methanol-Sauerstoffgemischen</i>	13
1.4.1	Reaktionsschritte an Kupferkatalysatoren	14
1.4.2	Katalytisch aktive Silber-Sauerstoff-Verbindungen	16
1.4.3	Struktur von Kupferkatalysatoren unter realen Reaktionsbedingungen	17
1.5	<i>Ableitung der Aufgabenstellung</i>	18
<b>2</b>	<b>ESCA-Untersuchung</b>	<b>19</b>
2.1	<i>Voroxidation eines Cu(111)-Einkristalls und stufenweise Methanolbehandlung</i>	20
2.1.1	Experimentelles Vorgehen	20
2.1.2	XPS-Messungen	20
2.1.3	UPS-Messungen	24
2.1.4	UPS-Differenzspektren	26
2.1.5	Cu-Auger-Differenzspektren	32
2.1.6	UPS- und Cu-Auger-Differenzspektren nach He-Sputtern (ISS)	34
2.2	<i>Tempern der sauerstoffhaltigen Cu-Probe im Vakuum</i>	40
2.3	<i>Zusammenfassung</i>	45
<b>3</b>	<b>In situ-EXAFS-Untersuchung von Kupferkatalysatoren</b>	<b>48</b>
3.1	<i>Einleitung</i>	48
3.2	<i>Experimente</i>	48
3.2.1	Oxidation von metallischem Cu zu CuO	51
3.2.2	Untersuchung von Kupferkatalysatoren während der Partialoxidation von Methanol bei variablen Methanol-Umsätzen	52
3.3	<i>Diskussion</i>	57
<b>4</b>	<b>Oszillationen im System Cu/O/Methanol</b>	<b>60</b>
4.1	<i>Einleitung</i>	60

4.2 Experimenteller Aufbau .....	62
4.2.1 Reaktor .....	62
4.2.2 Gasversorgung.....	66
4.2.3 Messung der Gaskomponenten-Volumenanteile im Abgasstrom.....	66
4.3 Umsatz- und Selektivitätsmessungen.....	68
4.3.1 Variation der Temperatur .....	69
4.3.2 Variation des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses .....	71
4.4 Allgemeine Beschreibung der Oszillationsphänomene .....	72
4.4.1 Vorbehandlung/Aktivierung.....	73
4.4.2 Video-MS-Kopplung.....	74
4.4.3 Zeitliche Verläufe von Gaskomponenten-Volumenanteilen .....	78
4.5 Globale Kopplung.....	83
4.5.1 Probenteilung .....	83
4.5.2 Kurzzeitige Veränderungen des Edukt-Sauerstoff-Methanol-Verhältnisses .....	86
4.5.3 Temperaturänderung des Katalysators .....	88
4.6 Einfluß der Probentemperatur auf die Oszillationen und thermisches Verhalten der Probe.....	89
4.6.1 Abhängigkeit der Periodenzeiten von den Probentemperatur .....	89
4.6.2 Kurzzeitige Bestrahlung der Probe.....	91
4.6.3 Infrarotkameraaufnahmen von der Probenoberfläche .....	93
4.6.4 Oszillationen bei konstanter Heizleistung .....	100
4.6.5 Austausch von Helium durch Argon .....	104
4.7 Einfluß des Edukt-Sauerstoffgehaltes auf die Oszillationen.....	107
4.7.1 Stufenweise Erhöhung des Sauerstoff-Methanol-Verhältnisses .....	107
4.7.2 Erhöhung des Sauerstoffgehaltes - Übergang von einer oszillierend oxidierten/reduzierten zu einer permanent oxidierten Probe .....	109
4.8 Charakterisierung der Katalysatoroberfläche .....	120
4.8.1 Raman-Spektrometrie.....	120
4.8.2 ESCA-Aufnahmen von einer zuvor oszillierenden Probe .....	128
4.8.3 Oszillatorisches Verhalten einer voroxidierten Cu(111)-Probe während der stufenweisen Methanol-Reduktion.....	133
4.9 Oszillationen eines ehemaligen Cu(111)-Einkristalls.....	133
4.10 Modelle für Oszillationsmechanismen .....	135
4.10.1 Modell für den thermischen Typ I-Mechanismus .....	135
4.10.2 Modell für den thermischen Typ II-Mechanismus .....	138
4.10.3 Modell für den Typ III-Mechanismus (Volumenmodell).....	139
4.10.4 Modell für den Typ IV-Mechanismus.....	144
4.11 Zusammenfassung .....	145

Inhalt	5
<b>5 Zusammenfassung</b> .....	<b>147</b>
<b>6 Ausblick</b> .....	<b>153</b>
<b>7 English Summary</b> .....	<b>155</b>
Abkürzungen.....	158
Literatur .....	159
Danksagung.....	165