



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

MASTERARBEIT

Ethandampreformierung an ZnO- und ZrO₂-geträgerten Cu- und Ni-Katalysatoren

Ausgeführt am

Institut für Materialchemie
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Univ. Prof. Dr. rer. nat. Günther Rupprechter und
Priv.-Doz. Dr. techn. Karin Föttinger als verantwortlich mitwirkende
Universitätsassistentin

durch

Nevzat Yigit
Hasnerstraße 146
1160 Wien

Wien, am 30.06.2014

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, die zur Entstehung der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Zunächst bedanke ich mich bei Professor Günther Rupprechter für die Möglichkeit, meine Diplomarbeit in seiner Forschungsgruppe zu verfassen.

Ebenfalls danken möchte ich Priv.-Doz. Dr. Karin Föttinger für die interessante Themenstellung sowie die ausgezeichnete Betreuung sowohl während der Durchführung der Experimente, als auch bei der Interpretation und Diskussion der Ergebnisse und der raschen Korrektur der Arbeit.

Dem FWF (Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung) für die finanzielle Förderung der Masterarbeit durch den Spezialforschungsbereich (SFB) F45 "Functional Oxide Surfaces and Interfaces FOXSI".

Weiters gilt mein Dank Dipl. Ing. Astrid Wolfbeisser für ihre Unterstützung bei der experimentellen Arbeit.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Arbeitsgruppe und den Mitarbeitern des Institutes für die Hilfsbereitschaft, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Stefanie und meinen Eltern bedanken, für die Geduld und liebevolle Unterstützung während der Durchführung und Anfertigung dieser Arbeit.

Abstract

Ethanol steam reforming is a promising reaction for hydrogen production. Ethanol can be considered as a suitable candidate for renewable hydrogen production as it can be produced by fermentation of glucose.

In this work, I have compared the catalytic properties of ZnO and ZrO₂ supported Cu, Ni and bimetallic Cu/Ni catalysts for ethanol steam reforming. All samples with a total loading weight of 5% were prepared by impregnation of the oxide support material with Cu and Ni nitrate in aqueous solution. Bimetallic CuNi catalysts were prepared with a Cu:Ni ratio of 3:1, 1:1, 1:3.

The samples were characterized using N₂ physisorption, Temperature Programmed Desorption (TPD) of ethanol, both with mass spectrometer (MS) detection of the desorbing gas molecules and during FTIR spectroscopy in order to obtain information about surface species. In addition, kinetic measurements were performed in a fixed-bed flow reactor connected to a gas chromatograph and MS detection system to study the activity, stability and selectivity of the different catalysts under ethanol steam reforming conditions ($n_{\text{EtOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:3$).

The results of TPD experiments showed that a higher amount of H₂ was produced on the monometallic Ni catalyst compared to the Cu catalyst. The bimetallic CuNi catalyst behaves like Cu at low temperatures, whereas at high temperatures this catalyst shows similar behavior as the monometallic Ni catalyst. According to the FTIR-TPD experiments, a similar tendency of surface species is observed on all catalysts. At low temperatures the formation of ethoxy species is observed. With increasing temperature, formation of CO and different types of carbonates/acetates species occurs.

In the kinetic measurements a high activity for C-C bond cleavage (decomposition to CH₄, CO and CO₂) was detected on Ni. In contrary, a high selectivity to C₂H₄O (dehydrogenation) and to C₂H₄ (dehydration) was observed on Cu. The bimetallic catalysts show a selectivity similar to Cu at low Temperature and like Ni at high Temperature. High stability was observed on CuNi catalyst compared to monometallic Cu and Ni catalysts. The H₂ yield is in the order: Ni > CuNi > Cu > pure oxides.

Zusammenfassung

Die Bioethanol-Dampfreformierung ist eine vielversprechende Reaktion zur Wasserstoffherzeugung. Bioethanol ist ein geeigneter Kandidat für die erneuerbare Wasserstoffherstellung, wobei dieser durch Fermentation von Glucose hergestellt werden kann.

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung von ZnO- und ZrO₂-geträgerten monometallischen Kupfer-, Nickel- und bimetallicen Cu-/Ni-Katalysatoren und die Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften in der Dampfreformierung von Ethanol. Alle Proben wurden mit 5 Gew.-% Metallbeladung durch Imprägnierung der Oxidträger mit Kupfer- und Nickelnitrat in wässrigen Lösungen hergestellt. Die bimetallicen Katalysatoren wurden mit einem Cu:Ni-Verhältnis von 3:1, 1:1 und 1:3 hergestellt.

Die Proben wurden mittels N₂- Physisorption, temperaturprogrammierter Desorption (TPD) von Ethanol mit MS-Detektion der desorbierenden Gasmoleküle und in-situ FTIR-Spektroskopie der Ethanol-Adsorption charakterisiert, um Informationen über die Oberflächenspezies zu erhalten. Zusätzlich wurden kinetische Messungen mit einer MS-gekoppelten Gaschromatographie durchgeführt, um die Aktivität, Selektivität und Stabilität der verschiedenen Katalysatoren unter Ethanoldampfreformierungsbedingungen zu untersuchen ($n_{\text{EtOH}}: n_{\text{H}_2\text{O}} = 1:3$).

Die Ergebnisse der TPD-Experimente zeigten, dass eine höhere Menge von H₂ auf dem monometallischen Ni-Katalysator im Vergleich zum Cu-Katalysator hergestellt wurde. Die bimetallicen CuNi-Katalysatoren verhalten sich bei niedrigen Temperaturen wie monometallisches Cu, bei hohen Temperaturen wie monometallische Ni-Katalysatoren.

Die in-situ FTIR-TPD-Experimente zeigten, dass eine ähnliche Tendenz der Oberflächenspezies bei den Katalysatoren zu finden war. Bei niedrigen Temperaturen wurde die Bildung von Ethoxy-Spezies beobachtet, wobei mit zunehmender Temperatur die Desorption von Ethanol, die Umwandlung in andere Spezies (Carbonate / Acetate) sowie die Bildung von CO stattfanden.

In den kinetischen Messungen wurde eine hohe Aktivität für die C-C-Spaltung (Zersetzung zu CH₄, CO und CO₂) auf Ni-Katalysatoren nachgewiesen. Im Gegensatz dazu wurde eine hohe Selektivität zu C₂H₄O (Dehydrierung) und C₂H₄ (Dehydratisierung) auf Cu-Katalysatoren beobachtet. Die bimetallicen Katalysatoren zeigten im niedrigen-T-Bereich eine Selektivität ähnlich wie Cu und im hohen Temperature-Bereich ähnlich wie Ni-Katalysatoren. An den bimetallicen Katalysatoren wurde eine hohe Stabilität beobachtet, wobei Cu-beladene Katalysatoren eine schlechtere Stabilität als Ni-beladene Katalysatoren

zeigten (CuNi > Ni >> Cu > reine Oxide). Die H₂-Ausbeute nahm in folgender Reihenfolge zu: Ni > CuNi > Cu > reine Oxide.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	9
Kapitel 2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Thermodynamik der Dampfreformierung von Ethanol	11
2.2	Reaktionsmechanismus der Ethanol-Dampfreformierung.....	13
2.3	Einfluss der verwendeten Metall- und Oxidkomponenten	16
2.3.1	Aktive Metalle.....	16
2.3.2	Trägermaterialen	17
Kapitel 3	Experimentelles	20
3.1	Katalysatorpräparation	20
3.2	N ₂ Physisorption	21
3.3	FTIR Spektroskopie	21
3.3.1	Probenvorbehandlung und Reaktionsbedingungen.....	22
3.4	Temperatur-programmierte Desorptionsmessungen (TPD)	23
3.4.1	Probenvorbehandlung und Durchführung der TPD	24
3.5	Kinetikmessungen	24
3.5.1	Experimenteller Aufbau	24
3.5.2	Vorbehandlung und Reaktionsbedingungen	26
Kapitel 4	Ergebnisse	28
4.1	Physisorption	28
4.2	FTIR, TPD und Kinetische Messungen an verschiedenen Katalysatoren	29
4.2.1	ZnO	29
4.2.1.1	Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD	29
4.2.1.2	Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse	31
4.2.2	ZrO ₂	33
4.2.2.1	Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD	33

4.2.2.2	Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse	34
4.2.3	Cu-ZnO	36
4.2.3.1	Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD	36
4.2.3.2	Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse	37
4.2.4	10Cu-ZnO	39
4.2.4.1	Desorptionsstudien von Ethanol: TPD	39
4.2.4.2	Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse	40
4.2.5	5Cu-ZrO ₂	42
4.2.5.1	Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD	42
4.2.5.2	Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse	43
4.2.6	Ni-ZnO	45
4.2.6.1	Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD	45
4.2.6.2	Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse	46
4.2.7	Ni-ZrO ₂	49
4.2.7.1	Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD	49
4.2.7.2	Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse	50
4.2.8	31CNZ (Bimetallischer CuNi 3:1 auf ZrO ₂)	53
4.2.8.1	Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD	53
4.2.8.2	Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse	54
4.2.9	11CNZ (Bimetallischer CuNi 1:1 auf ZrO ₂)	57
4.2.9.1	Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD	57
4.2.9.2	Katalytischer Test: GC und MS-Analyse	58
4.2.10	13CNZ (Bimetallischer CuNi 1:3 auf ZrO ₂)	60
4.2.10.1	Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD	60
4.2.10.2	Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse	61
Kapitel 5	Zusammenfassung und Diskussion	63
5.1	FTIR Untersuchung der Adsorption von Ethanol	63

5.2	Ethanol TPD	64
5.3	Katalytische Ethanoldampfreformierung	65
Anhang A	IR-Tabelle	68
Anhang B	Selektivität und Umsatz	69
Anhang C	m/z-Werte.....	74
Anhang D	Abkürzungen	75
Anhang E	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	76
Literaturverzeichnis		79

Kapitel 1

Einleitung

Energie ist ein wichtiges Element in unserem täglichen Leben. Heute kommt der größte Teil der Energie von fossilen Brennstoffen, die aber keine erneuerbaren Energiequellen darstellen. Die ökologischen Umweltprobleme (die Emission der Treibhausgase) und die Endlichkeit der fossilen Brennstoffe machen den Einsatz von erneuerbaren alternativen Energieträgern wie Solar-, Wind- und Biomasse-Energie erforderlich [1].

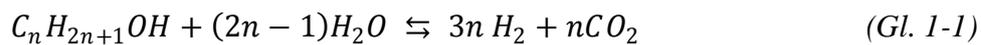
Wasserstoff spielt eine große Rolle in der Zukunft als neuer alternativer Energieträger. Wasserstoff kann aus kohlenstoffhaltigen nicht erneuerbaren Materialien wie Methan und/oder Wasser durch verschiedene Methoden produziert werden [1, 2].

In den letzten Jahren wurden vermehrt erneuerbare Energiequellen wie Bioethanol verwendet, wobei zur Wasserstoffherzeugung zum Beispiel die partielle Oxidation [3, 4], die autotherme-Reformierung [2] und die Dampfreformierung [5-7] angewandt werden. Über die Dampfreformierung von Ethanol kann man die höchste Ausbeute von Wasserstoff erhalten [8]. Bioethanol kann leicht durch Fermentation von Glucose hergestellt werden und hat als Wasserstoffquelle eine Reihe von Vorteilen wie zum Beispiel seine geringe Toxizität, seine einfache Handhabung, der Transport und die Lagerung [8]. Wird das Ethanol aus Biomasse hergestellt, kann Ethanol CO₂-neutral genutzt werden. Die Bäume und die Pflanzenteile als Rohstoffe für Bioethanol benötigen CO₂ aus der Atmosphäre, um weiter wachsen zu können. *Abb. 1-1* illustriert diese den geschlossenen Kohlenstoffzyklus [9].



Abb. 1-1: Geschlossener Kohlenstoffzyklus bei der Nutzung von Bioethanol zum Beispiel als Treibstoffquelle.

Die *Gleichung 1-1* zeigt die allgemeine endotherme Reaktionsgleichung der Dampfreformierung mit einem einfachen Alkohol.



Das Ziel dieser Arbeit war es, die Dampfreformierung von Ethanol über ZnO- und ZrO₂-geträgerten monometallischen Cu-, Ni- und bimetalischen CuNi-Katalysatoren zu untersuchen. Der Einfluss der Natur des Trägeroxids und der metallischen Funktionalität auf die katalytischen Eigenschaften wurde durch die Kombination von Reaktivitätsmessungen sowie spektroskopischer Untersuchungen der Ethanoladsorption und -desorption erforscht.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Thermodynamik der Dampfreformierung von Ethanol

Bei der Ethanol-Dampfreformierung handelt es sich um eine endotherme katalytische Reaktion. Durch die Umsetzung von 1 mol Ethanol mit 3 mol Wasser ($\frac{\text{mol}_{\text{EtOH}}}{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}: \frac{1}{3}$) können 6 mol H_2 produziert werden. Die Reaktionsgleichung ist in der *Gl. 2-1* ersichtlich.

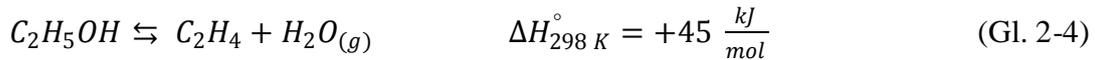
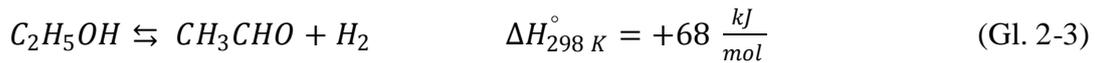


Daneben kann auch die Reaktion von einem mol Ethanol mit einem mol Wasser unter Bildung von CO und H_2 (Synthesegas) auftreten (*Gl. 2-2*).

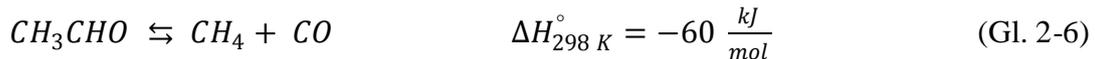
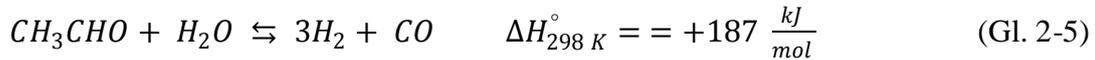


Außerdem kann neben der Hauptreaktion eine ganze Reihe von Nebenreaktionen auftreten, die zum Teil zu unerwünschten Nebenprodukten wie CO und CH_4 führen. Die Selektivität zu den verschiedenen Produkten ist abhängig von der Natur des verwendeten Katalysators und den Reaktionsbedingungen [10].

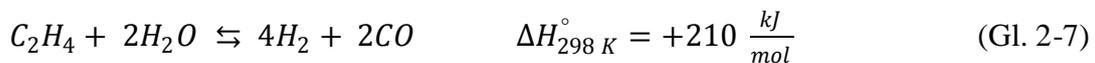
Wichtige Nebenprodukte, die bei der Ethanolreformierung gebildet werden können, sind Acetaldehyd und Ethen, Primärderivate von Ethanol. Acetaldehyd kann durch Dehydrierung (*Gl. 2-3*) und Ethen durch Dehydratisierung (*Gl. 2-4*) entstehen.



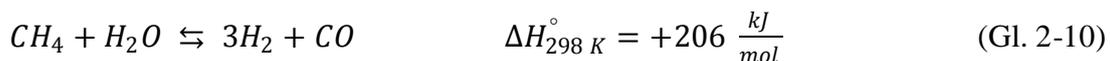
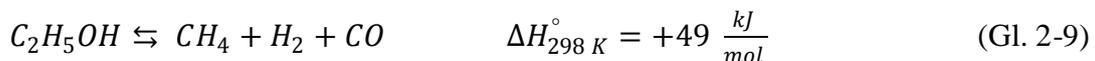
Durch Dampfreformierung kann Acetaldehyd weiter zu H_2 und CO (Gl. 2-5) oder auch durch Decarbonylisierung zu CH_4 und CO (Gl. 2-6) reagieren.



Auch Ethen kann mit Wasserdampf reformiert werden (Gl. 2-7). Außerdem ist eine Coke-Bildung durch die Oligomerisierung/Polymerisierung von Ethen möglich (Gl. 2-8).



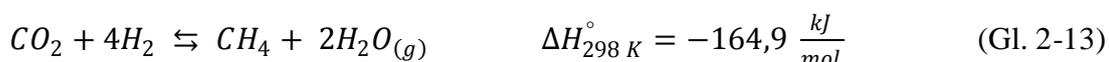
Des Weiteren kann die Zersetzungsreaktion von Ethanol unter Bildung von CH_4 , CO und H_2 auftreten (Gl. 2-9), wobei noch die weitere Dampfreformierung von CH_4 als Folgereaktion ablaufen kann (Gl. 2-10).



Aceton ist ein weiteres Nebenprodukt unter Dampfreformierungsbedingungen, das in größeren Mengen durch die Aldol-Kondensation von Acetaldehyd entstehen kann (Gl. 2-11) [11].

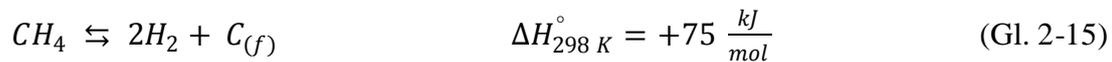
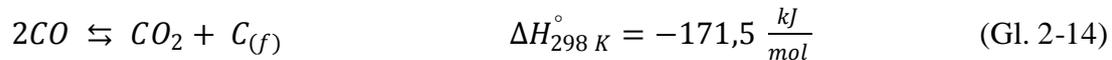


Aus gebildetem CO und CO_2 kann in einer Folgereaktion Methan gebildet werden. Dieses Verfahren wird als Methanisierung bezeichnet.

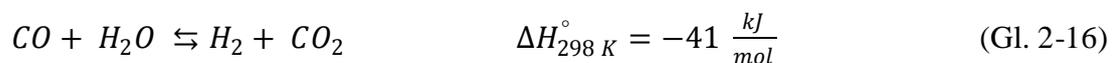


Methanisierungsreaktionen sind exotherme Reaktionen, die bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen ablaufen, während bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht auf der Eduktseite liegt.

Bei der Ethanolreformierung kann auf der Oberfläche des Katalysators Kohlenstoff gebildet werden, was zu einer Verringerung der Aktivität führt. Die Kohlenstoffablagerungen können aus Ethen (Gl. 2-8), über die Boudouard-Reaktion (Gl. 2-14) oder durch Methandissoziation auftreten (Gl. 2-15) [1].



Eine andere, sehr wichtige exotherme Reaktion, die unter diesen Bedingungen abläuft, ist die Wassergas-Shift-Reaktion, mit der es möglich ist, die Wasserstoffproduktion weiter zu erhöhen und die Cokebildung herabzusetzen (Gl. 2-16).



2.2 Reaktionsmechanismus der Ethanol-Dampfreformierung

Die Ethanol-Moleküle adsorbieren entweder assoziativ oder dissoziativ an den aktiven Metallzentren und an der Oxidoberfläche, während Wasser an den oxidischen Trägermaterialien in Form von Hydroxylgruppen chemisorbiert [12]. *Abb. 2-1* illustriert die assoziative Adsorption von Ethanol bei niedrigem Temperaturbereich (bei höherer Temperatur, also unter Reaktionsbedingungen, vorwiegend dissoziative Adsorption) an den geträgerten Metall-Katalysatoren.



Abb. 2-1: Assoziative Adsorption von Ethanol.

Über die dissoziative Adsorption von Ethanol bilden sich Ethoxy-Spezies auf der Metall- und auf der Oxidoberfläche unter H-Abstraktion, wobei mit Oberflächensauerstoffen OH-Gruppen gebildet werden. An der Grenzfläche zwischen Metall und Trägeroxid können die Ethoxy-Gruppen weiter oxidieren unter Abspaltung von zusätzlichen H. Dadurch kommt es

zur Bildung von H_2 und Acetaldehyd, das desorbieren oder weiterreagieren kann. Durch die Aldol-Kondensation von Acetaldehyd-Molekülen kann Aceton gebildet werden (Abb. 2-2).

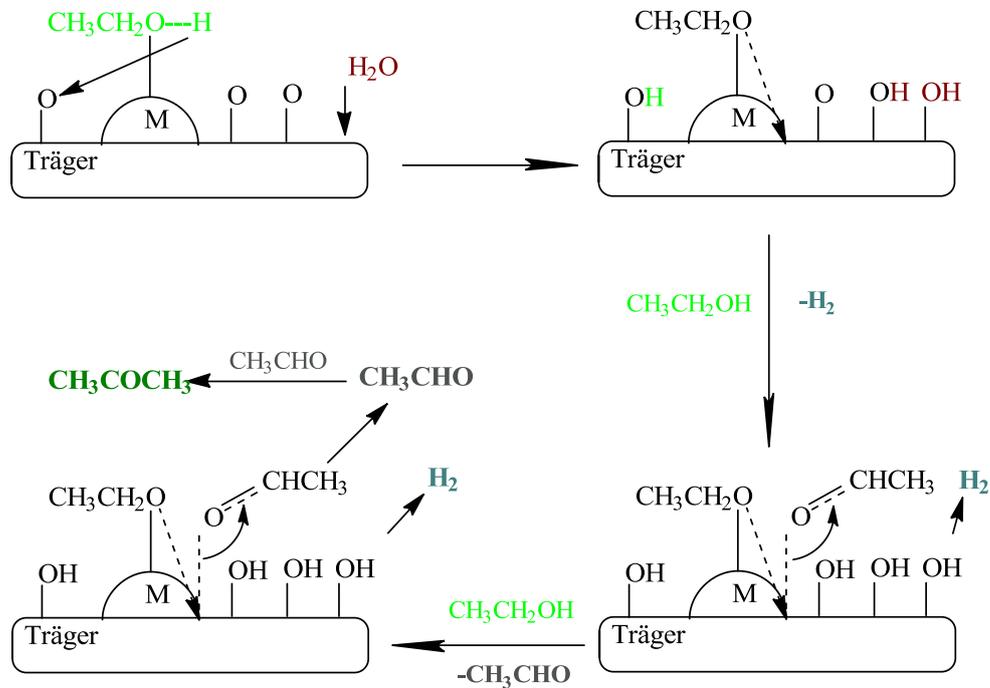


Abb. 2-2: Dissoziative Adsorption via O-H-Bindung, Dehydrierung zu Acetaldehyd und Aldol-Kondensation.

Die Ethoxy-Gruppen können entweder durch Gittersauerstoff oder mit den OH-Gruppen oxidiert werden, wobei Acetat- und/oder Carbonat-Spezies gebildet werden (Abb. 2-3).

An Metall-Katalysatoren kann eine C-C-Bindungsspaltung erfolgen, was zur Bildung von C_1 -Komponenten führt. Diese Spezies (hauptsächlich CH_4 und CO) können entweder desorbieren oder durch eine weitere Oxidation zu CO_2 und Carbonat-Spezies reagieren (Abb. 2-3) [11].

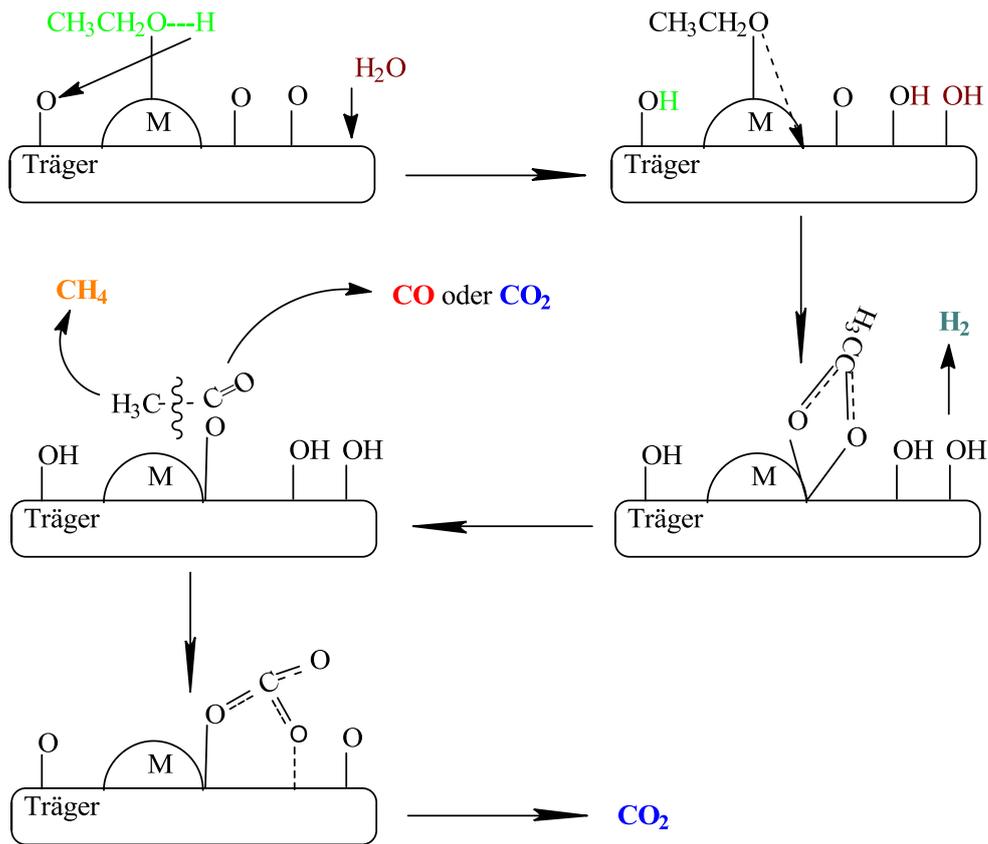


Abb. 2-3: Acetat- und/oder Carbonat-Bildung.

Abb. 2-4 zeigt die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen und Deaktivierung des Katalysators durch Coke-Bildung. Die Dehydratisierungsreaktion von Ethanol zu Ethen erfolgt an sauren Oberflächenzentren, wenn das Trägeroxid eine hohe Acidität besitzt. Allerdings kann das Ethen auf der Oberfläche polymerisieren und dabei Coke bilden, was eine stark verringerte Aktivität des Katalysators bis hin zur vollständigen Deaktivierung zur Folge hat.

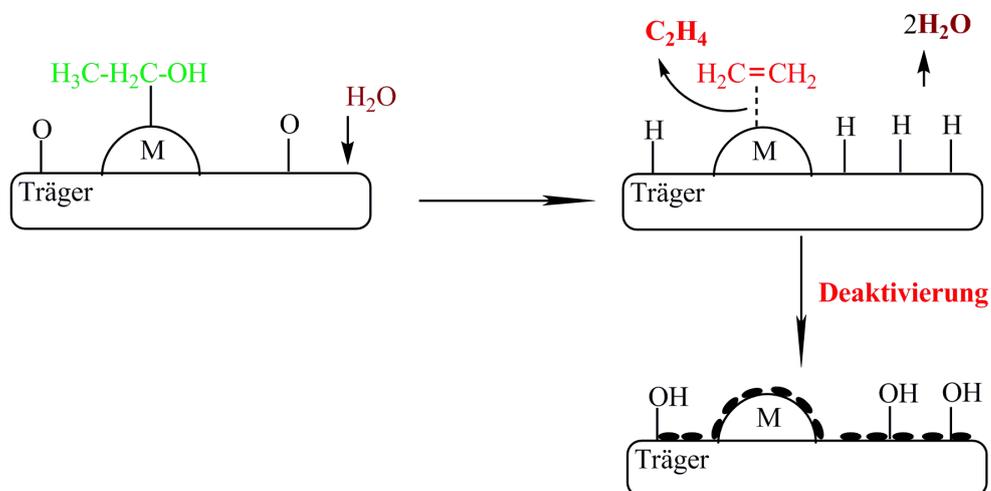


Abb. 2-4: Dissoziative Adsorption via C-O-Bindung und Deaktivierung.

Abb. 2-5 fasst den möglichen Reaktionsmechanismus bei der Dampfreformierung von Ethanol zusammen.

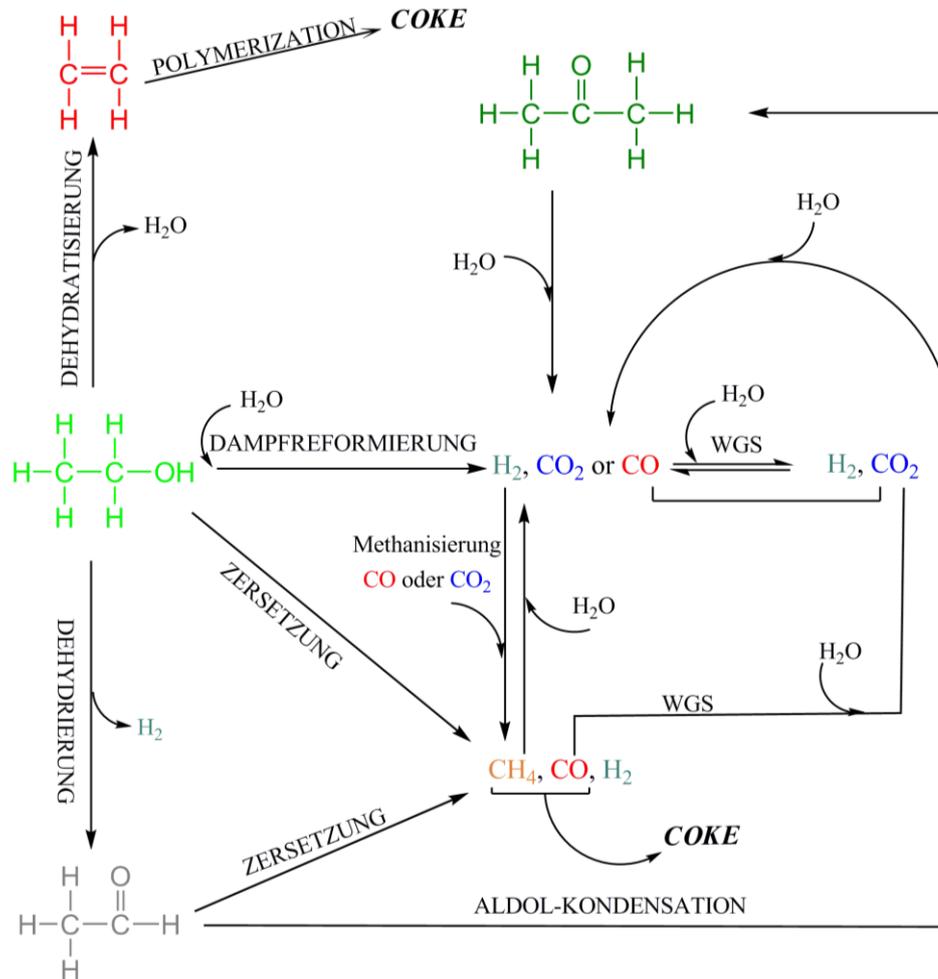


Abb. 2-5: Mögliche Reaktionswege der Ethanol-Dampfreformierung.

2.3 Einfluss der verwendeten Metall- und Oxidkomponenten

2.3.1 Aktive Metalle

Katalysatoren mit Nickel und Rhodium als aktive Metallkomponente weisen eine besonders hohe Aktivität in der Ethanol-Umwandlung und eine sehr hohe Selektivität zu Wasserstoff auf. Ni und Rh zeigen eine sehr hohe Aktivität für die C-C-Bindungsspaltung, wobei Methan, CO und Wasserstoff gebildet werden. Am Rh geschieht dies vermutlich über Ethanoladsorption an der Metalloberfläche als Ethoxy-Spezies, welches intermediäre Oxametallazyklen bildet, was die anschließende Spaltung von Kohlenstoffbindungen begünstigt [1, 13-15].

Grenobel et al. untersuchten die Aktivität verschiedener Metalle für die unter ESR Bedingungen ebenfalls ablaufende WGS-Reaktion bei 300 °C, die in folgender Reihenfolge abnimmt: Cu > Re > Co > Ru > Ni > Pt > Os > Au > Fe > Pd > Rh > Ir [16]. Cu zeigt die beste katalytische Aktivität für die WGS-Reaktion, ist aber auch sehr effektiv für die Dehydrierungsreaktion von Ethanol [17] und zeigt nur sehr geringe Tendenz zur C-C-Bindungsspaltung.

Nishiguchi et al. untersuchten die Hauptreaktionsprodukte der Ethanol-Dampfreformierung an Kupfer-Katalysatoren und berichteten, dass unter 300 °C H₂ und Acetaldehyd gebildet werden, während über 300 °C die Bildung von Aceton gemäß Gl. 2-11 erfolgt [18].

Durch die Kombination von zwei oder mehreren aktiven Metallen kann die Aktivität, Selektivität und Stabilität der Katalysatoren verbessert werden. Meistens werden Ni-Katalysatoren für die Ethanol-Dampfreformierung aufgrund der geringen Kosten und der hohen Aktivität für die Ethanol-Zersetzung (durch die Spaltung der C-C-, C-H- und O-H-Bindungen) verwendet. Das Hauptproblem bei monometallischen Ni-Katalysatoren ist die Deaktivierung des Katalysators entweder durch Sintern oder durch die Coke-Bildung. Die Zugabe von Cu verringert die Coke-Bildung [19].

Marino et al. untersuchten den Einfluss von Ni mit verschiedenen Beladungen auf Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃-Katalysatoren in der Dampfreformierung von Bioethanol bei 300 °C. Dabei wurden einmal 3%-iges und einmal 6%-iges Cu mit jeweils verschiedener Ni-Beladung (0, 1, 2,5 und 6 Gew.-%) getestet. Mit zunehmendem Ni-Gehalt wird die C-C-Bindungsspaltung erleichtert. Dadurch werden weniger C₂-Komponenten (Acetaldehyd, Essigsäure) als gasförmige C₁-Komponenten (CH₄, CO) gebildet, und die Selektivität zu Wasserstoff wird erhöht. Die sauren Zentren am Al₂O₃-Trägeroxid wurden durch K-Zugabe neutralisiert und somit die Dehydratisierungsreaktion von Ethanol verringert [20].

Velu et al. verwendeten CuNiZnAl-Mischungen mit verschiedenen Cu/Ni-Verhältnissen als Katalysatoren in der oxidativen Dampfreformierung von Ethanol. Es zeigte sich, dass Cu-reiche Katalysatoren stark zu einer Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd und Ni-reiche Katalysatoren zu einer Aufspaltung von C-C-Bindungen zu CO-, CO₂- und CH₄-Produkten neigen [21].

2.3.2 Trägermaterialien

Neben der Wahl des aktiven Metalls beeinflusst das Trägermaterial die katalytischen Eigenschaften von Metallkatalysatoren stark. Es bestimmt unter anderem die Verteilung und die Stabilität der Metallpartikel, kann aber auch Einfluss auf die Morphologie und die elektronischen Eigenschaften haben. Das Metalloxid kann selber auch an der Reaktion teilnehmen.

Llorca et al. untersuchten das Verhalten von verschiedenen Metalloxiden ohne Metall-Beladung (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 , ZnO über zwei verschiedene Synthesemethoden, La_2O_3 , CeO_2 und Sm_2O_3) in der Ethanol-Dampfreformierung [22].

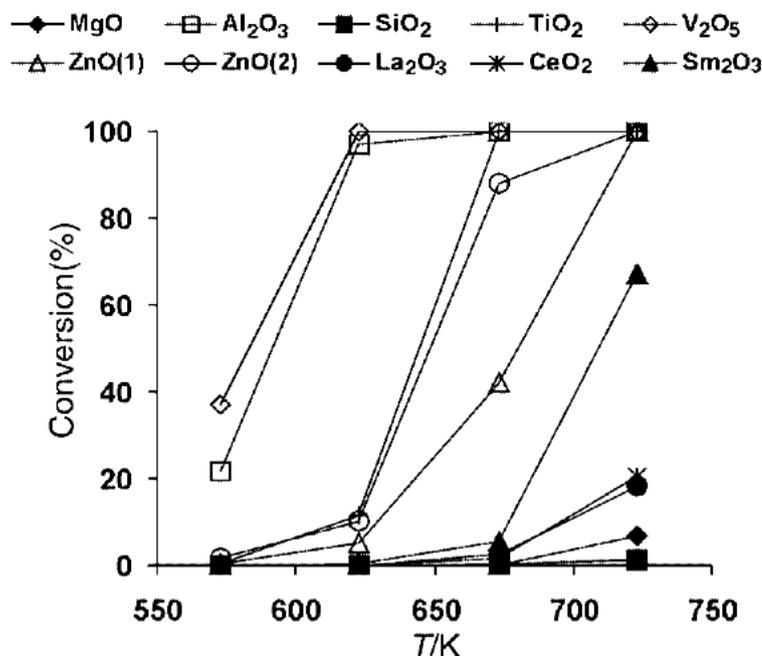


Abb. 2-6: Ethanol-Umsatz als Funktion der Temperatur in der Ethanol-Dampfreformierung über verschiedenen Metalloxiden. Entnommen von [22].

Abb. 2-6 fasst die Reaktionsfähigkeit der Metalloxide zur Ethanol-Dampfreformierung zwischen 550-750 K zusammen. Der Umsatz von Ethanol erhöht sich mit steigender Temperatur. V_2O_5 und Al_2O_3 sind die aktivsten Oxide für die Totalumwandlung von Ethanol bei niedriger Temperatur (623 K), wobei über Al_2O_3 die Dehydratisierungsreaktion zu Ethen wegen der Acidität des Trägers in größerem Ausmaß (100%-ige Selektivität bei 723 K) stattfindet. Über ZnO wird die Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd und die Aldol-Kondensation zu Aceton aufgrund der basischen Zentren begünstigt.

Fajardo et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Ni-beladener Oxidträger ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO , Ni/SiO_2 und Ni/ZnO) auf die Dampfreformierung von Ethanol. Die Säure-Base-Eigenschaften der Trägermaterialien beeinflussen direkt die Selektivität des Katalysators. Aufgrund der sauren Zentren findet bei Al_2O_3 eine Dehydratisierung von Ethanol statt, während bei MgO die Dehydrierung bevorzugt erfolgt. Bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C nimmt die Aktivität in der Reihenfolge $\text{Ni}/\text{SiO}_2 \gg \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{ZnO} > \text{Ni}/\text{MgO}$ und die Selektivität zu Wasserstoff in der Reihenfolge $\text{Ni}/\text{SiO}_2 \approx \text{Ni}/\text{MgO} > \text{Ni}/\text{ZnO} \gg \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ab. Aufgrund der feinen Verteilung der Metallpartikel auf SiO_2 wurde ein höherer Umsatz von Ethanol und eine höhere

Selektivität zu H_2 beobachtet. Über Al_2O_3 war eine niedrige Selektivität zu H_2 wegen der verstärkten Coke-Bildung auszumachen [23].

Li et al. untersuchten auf ZrO_2 basierende Ni-Katalysatoren mit verschiedenen kristallinen Phasen und Partikelgrößen von ZrO_2 . Die Abnahme der ZrO_2 -Partikelgrößen erhöht die Wechselwirkung zwischen Metallpartikel und Oxidträger, und dadurch die Katalysatoraktivität. Außerdem gilt: Je kleiner die Partikelgröße von Ni ist, desto aktiver ist der Katalysator in der C-C- sowie C-H-Spaltung, der Methanisierung und WGS-Reaktion. Die tetragonale kristalline Phase von ZrO_2 zeigte eine höhere Aktivität in der WGS-Reaktion als monoklines ZrO_2 , war aber weniger aktiv in der Methan-Dampfreformierung. In Abhängigkeit der Temperatur zeigten die Ni/ ZrO_2 -Katalysatoren eine höhere Aktivität und Stabilität in der Ethanol-Dampfreformierung bei erhöhter Temperatur [5].

Benito et al. untersuchten sechs verschiedene ZrO_2 - und SiO_2 stabilisierte ZrO_2 -geträgerte Cu-, Ni- und Co- beladene (Gew. 10%) Katalysatoren (CuZr, NiZr, CoZr und CuZrSi, NiZrSi, CoZrSi) für Ethanol-Dampfreformierungsreaktionen [24]. Die Cu/ ZrO_2 -Katalysatoren haben eine größere Neigung zur Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen, wobei mit zunehmender Oberflächenacidität durch die Zugabe von SiO_2 die Ethenproduktion erhöht wird. Ni- und Co- Katalysatoren hingegen zeigten keine Ethenbildung, aber eine höhere Selektivität zu C_1 -Komponenten.

Die Metalloxide spielen eine wichtige Rolle für die Lebensdauer, Aktivität und Selektivität der Katalysatoren. Die Coke-Bildung kann durch Gittersauerstoff aus dem Trägeroxid reduziert werden, wobei der Gittersauerstoff der Metalloxide als Oxidationsspezies dient. Außerdem erfolgt die Aktivierung von Wasser durch Chemisorption an der Oxid-Oberfläche.

Kapitel 3

Experimentelles

In dieser Arbeit wurden als Trägeroxide kommerzielles ZnO (Alfa Aesar) und Zr(OH)₄ (MEL chemicals XZO 880/01) verwendet. Zr(OH)₄ wurde bei 700 °C 2h zu ZrO₂ kalziniert. Für die Herstellung der Katalysatoren wurden die Metallnitrate Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (Fluka p.a.) und Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O (Merck p.a.) eingesetzt.

Für FTIR, TPD und katalytische Testmessungen wurde absoluter Ethanol (Chem-Lab NV) verwendet.

3.1 Katalysatorpräparation

Alle in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden mittels Imprägnierungsverfahren hergestellt. Für mono- und bimetallische Katalysatoren wurden Kupfer- und Nickelnitrate in den entsprechenden gewünschten Verhältnissen (Cu:Ni 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 und 0:1) in Wasser gelöst. Danach wurde ZrO₂- oder ZnO-Pulver unter Rühren in dieser Lösung suspendiert. Anschließend wurden die Katalysatoren bei 120 °C über Nacht getrocknet und bei 450 °C 2 Stunden kalziniert. Alle Katalysatoren wurden mit jeweils insgesamt 5 Gew.-% Metall beladen. Zusätzlich wurde eine CuZnO-Probe mit einer höheren Beladung von 10 Gew.-% hergestellt. *Tabelle 3.1* zeigt die Zusammensetzungen der Katalysatoren und ihre Bezeichnungen.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der durch Imprägnierung von ZrO₂ und ZnO hergestellten Katalysatoren und ihre Bezeichnungen.

Name	ZrO ₂ (Gew.-%)	ZnO (Gew.-%)	Cu (Gew.-%)	Ni (Gew.-%)
Z	100	-	-	-
CZ	95	-	5	-
31CNZ	95	-	3.75	1.25
11CNZ	95	-	2.5	2.5
13CNZ	95	-	1.25	3.75
NZ	95	-	-	5
ZnO	-	100	-	-
CuZnO	-	95	5	-
NiZnO	-	95	-	5
10CuZnO	-	90	10	-

3.2 N₂ Physisorption

Die spezifischen Oberflächen des Katalysators wurden mittels N₂ Physisorption nach der BET-Methode mit einem ASAP-2020 Micromeritics-Gerät von ca. 700 mg Probe bestimmt. Vor der N₂-Adsorption wurden die Proben im Vakuum (<13 µbar) 1 Stunde lang bei 300 °C ausgegast. Die Stickstoffadsorption erfolgte bei 77 K.

3.3 FTIR Spektroskopie

Die In-Situ-FTIR-Transmissionsmessungen der Ethanol-Adsorption an den verschiedenen Katalysatoren wurden an einem Bruker-Vertex 70 Spektrometer mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ in einer Hochvakuumzelle durchgeführt. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt eine schematische Darstellung der Vakuum-IR-Zelle.

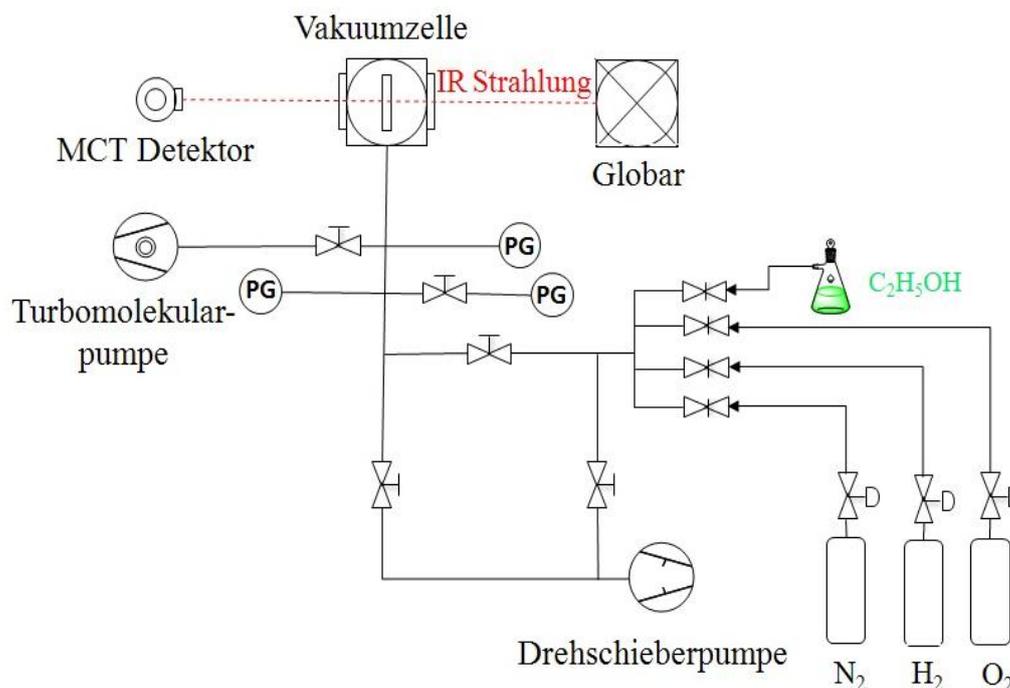


Abb. 3-1 Experimenteller Aufbau für die IR-Messungen.

Das IR-Spektrometer ist mit einem Globar als Strahlungsquelle und mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT)-Detektor ausgestattet. Das Pumpsystem besteht aus einer Drehschieberpumpe für das Vorvakuum (<1 mbar) und einer Turbomolekularpumpe, die in der Probenkammer einen Druck von ca. $p < 10^{-6}$ mbar erreichen kann. Die Drucküberwachung erfolgt in der Kammer durch zwei Druckmessdosen: einer MKS Baratron Typ 626 für Drücke oberhalb von 1 mbar und einer Pfeiffer Vakuum CMR 264 für Drücke unter 1 mbar. Gase und Dämpfe können in die Kammer über ein Nadelventil eingeleitet werden. Die Proben­temperatur wird durch ein Thermoelement Typ K, das mit einem Eurotherm-Temperaturregler 902 verbunden ist, gemessen. Die Probe kann entweder über einem Kühlkreislauf mit flüssigem Stickstoff bis zu 163 K abgekühlt oder mit einem Heizdraht bis zu 773 K aufgeheizt werden. Die Proben werden in Form von Presslingen in die Zelle eingebracht.

Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu haben, wurden alle Spektren mit 128 Scans aufgenommen.

3.3.1 Probenvorbehandlung und Reaktionsbedingungen

Nach dem Einsetzen der Probe in der Zelle wurde diese für einige Minuten evakuiert. Die Probe wurde zuerst mit 100 mbar O_2 oxidativ vorbehandelt, wobei die Temperatur von Raumtemperatur bis 400 °C mit 10 °C/min in Sauerstoffatmosphäre erhöht wurde. Nach 20 Minuten wurde die Kammer erneut evakuiert und es wurde 5 Minuten lang bei 400 °C im Vakuum gewartet. Danach wurde die Probe auf 100 °C im Vakuum abgekühlt. Für die reduktive Vorbehandlung wurden die Proben in eine Gasmischung aus 100 mbar H_2 und

800 mbar N_2 mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 400 °C geheizt. Nach 20 Minuten wurde die Kammer bei 400 °C erneut evakuiert und im Vakuum weitere 20 Minuten gewartet. Anschließend wurde die Probe auf 30 °C abgekühlt. Vor der Dosierung von Ethanol wurde ein Spektrum der reduzierten Probe aufgenommen.

Nach der Reduktion der Probe wurde bei 30 °C 1 mbar Ethanol in den Probenkammer zudosiert und 20 min. lang gewartet. Danach wurde die Probenzelle evakuiert und mit einer Heizrampe von 5 °C/min auf 500 °C geheizt, wobei in jener Minute ein Spektrum aufgenommen wurde. Die Spektren wurden miteinander verglichen und die auftretenden Peaks den charakteristischen Molekülschwingungen zugeordnet.

3.4 Temperatur-programmierte Desorptionsmessungen (TPD)

Bei der Ethanol-TPD Analyse wurden die desorbierten Spezies mittels Massenspektrometer analysiert. Hierbei wurden die Fragmentionen nach der Masse zu Ladungsverhältnissen (m/z) getrennt und mittels SEM bestimmt. Die charakteristischen m/z -Werte gegen Temperatur sind in den Abbildungen in Kapitel 4 dargestellt. In der *Tabelle 6.3* im Anhang-C sind die wichtigsten Moleküle und ihre m/z -Werte ersichtlich.

Die TPD-Analyse wurde in einem Vakuumsystem (siehe *Abb. 3-2*) durchgeführt, welches eine Drehschieberpumpe (Ilmvac Typ 320016) zum Evakuieren des Proben- und Dosiersystems, eine Membranpumpe (Vacuubrand MZ 2T) für Vorvakuum und eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU 065, $< 10^{-9}$ mbar) für UHV beinhaltet.

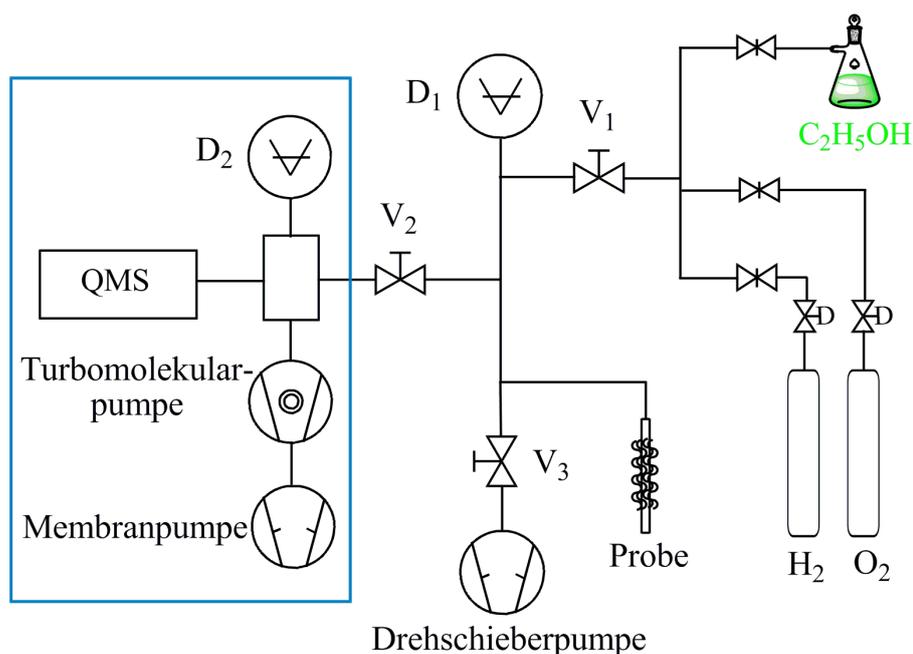


Abb. 3-2: Schematischer Aufbau der TPD-Apparatur.

Für die Messungen wurden 100 mg Probe in eine Quarzeprouvette gefüllt. Ein Quarzwolle-Pfropfen verhinderte das Ansaugen der Pulverproben durch die Vakuumpumpen. Das Gefäß wurde in den Ofen eingebaut, dessen Temperatur mit einem Thermoelement Typ K gemessen wurde. Mittels Eurotherm 2416 wurde die Aufheizrate während der Desorption kontrolliert. Dämpfe und Gase wurden mittels Membranventil (V_1) in das Probenrohr dosiert. Der Druck wurde mit einem kapazitiven Membran-Vakuummeter (D_1 , Pfeiffer CMR 361, Messbereich 10^{-1} -1100 mbar) kontrolliert.

Anschließend wurde das Leckventil (V_2 , Balzers UDV 035) zum Massenspektrometer vorsichtig geöffnet, bis der Druck in der Messkammer bei ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar konstant war. Der Druck in der Kammer wurde mit Hilfe einer Kaltkathoden-Druckmessdose (D_2 , Pfeiffer PKR 251) kontrolliert. Die beim Aufheizen der Probe desorbierenden Moleküle wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS, Balzers Prisma QME 200) analysiert.

3.4.1 Probenvorbehandlung und Durchführung der TPD

Das mit den Proben gefüllte Quarzglasproberöhrchen wurde im Ofen fixiert und durch V_3 evakuiert. Für die Oxidation und Reduktion der Probe wurden die gleichen Zeiten, Temperaturen und Gaspartialdrücke wie bei der FTIR-Messungen verwendet. Nach der Reduktion der Probe wurde 1 mbar Ethanol bei 30 °C zudosiert, 20 min. lang gewartet und anschließend evakuiert. Nach dem Evakuieren wurde noch eine weitere Stunde unter Vakuum gewartet, um die an den Katalysatoren physisorbierten Moleküle weitgehend zu entfernen.

Nach der Vorbehandlung der Probe wurde der Druck im Massenspektrometer durch Öffnung des Leckventils (V_2) eingestellt.

Anschließend wurde die Probe von Raumtemperatur bis 650 °C mit 5 °C/min kontinuierlich aufgeheizt und dabei die Desorptionsprodukte als Funktion der aktuellen Temperatur on-line mittels Massenspektrometer bestimmt.

3.5 Kinetikmessungen

3.5.1 Experimenteller Aufbau

Die katalytische Aktivität und Selektivität wurden in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor untersucht. 50 mg der Probe wurden in das Reaktorrohr aus Quarzglas mit 4 mm Durchmesser gefüllt und zwischen zwei Glaswollstopfen fixiert. Das Quarzglasrohr wurde anschließend in den Ofen eingebaut und mit Schraubverbindungen befestigt. Die Temperatur des Reaktors wurde mit einem Thermoelement Typ K gemessen, und die Reaktionstemperatur wurde mittels Eurotherm 902 während der Reaktion kontrolliert. Die

Gase (H_2/He , O_2 und He) wurden mittels Massendurchflussregler (MKS Typ 247) zum Reaktor dosiert. Ethanol und Wasserdampf wurden über zwei von He durchströmte Sättiger zugeführt, die in einem mit Wasser gefüllten Kryostaten (Ministat 230-cc) platziert und konstant bei $15\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wurden. Alle Leitungen wurden beheizt, um Kondensationen zu vermeiden. *Abb. 3-3* zeigt das Schema der Reaktionsapparatur.

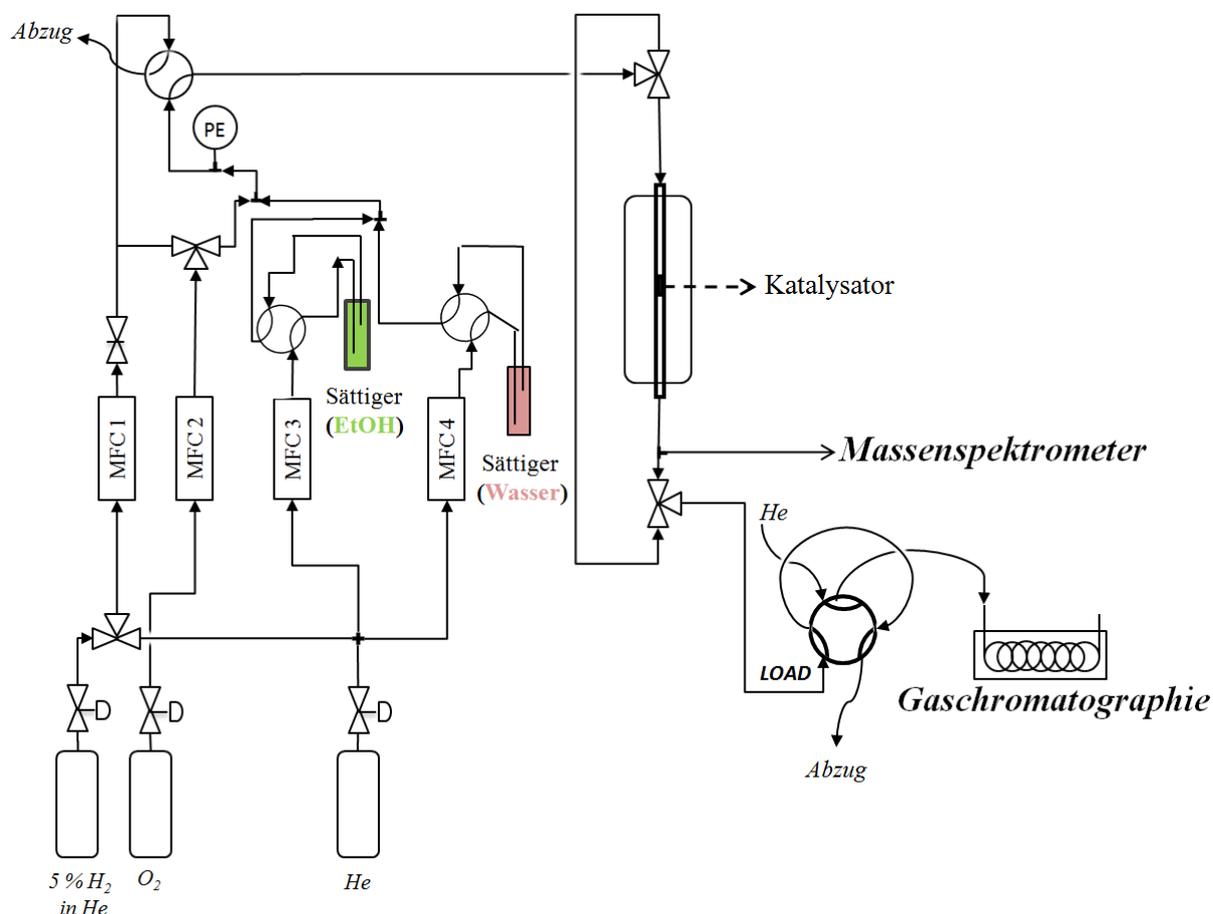


Abb. 3-3: Schematischer Aufbau für die kinetischen Messungen.

Die Reaktionsprodukte wurden mit einem HP 6890 Gaschromatographen analysiert. Zur Auftrennung der Produkte und Edukte wurde eine HP-Plot Q Säule mit Polystyrol-Divinylbenzol als Stationäre Phase und He als Trägergas verwendet. Am Ende der Säule befindet sich ein Flammenionisationsdetektor (FID), welcher die austretenden Stoffe nach einer bestimmten Aufenthaltszeit in der Säule (Retentionszeit) detektiert.

CO und CO_2 wurden komplett über einem Nickel-Katalysator zwischen der GC-Säule und dem Detektor zu Methan –in der so genannten “Methanisierung“- umgewandelt, um sie über den empfindlicheren FID in Form von Methan detektieren zu können. Das CO wurde auch mittels MS detektiert, weil die Retentionszeiten in der HP-Plot/Q- Säule sowohl für CO als

auch für CH₄ gleich waren und eine getrennte Bestimmung mittels GC daher nicht möglich war.

Das gewünschte Reaktionsprodukt H₂ wurde semi-quantitativ mittels MS (OmniStar GSD 320 O2 mit einem Sekundärelektronenvervielfacher Detektor) nachgewiesen, weil der thermische Leitfähigkeitsdetektor (TCD) für H₂ nicht empfindlich ist, wenn als Trägergas Helium verwendet wird.

Die GC-Einstellungen wurden in den *Tabelle 3.2* gezeigt. Zur Probennahme zu den gewünschten Reaktionszeiten wurde ein 6-Wegventil mit Probenschleife verwendet.

Tabelle 3.2: Die GC-Einstellungen bei der EDR.

GC-Einstellung	Werte
T _{Injektion}	200 °C
T _{Ofen}	50 °C (5 min.)—100 °C (10 min)—150 °C (15 min.) [Heizrate 50 °C/min]
T _{Detektor}	200 °C

Der Umsatz von Ethanol und die Selektivität zu den verschiedenen C-hältigen Produkten wurden mit den folgenden Gleichungen berechnet.

$$X_{Ethanol} (\%) = \left(1 - \frac{A_{EtOH} (out)}{A_{EtOH} (in)}\right) \times 100 \quad (\text{Gl. 3-1})$$

$$S_i (\%) = \frac{i \cdot A_i}{\sum i \cdot A_{i,out}} \times 100 \quad (\text{Gl. 3-2})$$

X_{Ethanol} ist der Umsatz an Ethanol, i ist die Anzahl an C-Atomen im Produkt, S_i ist die Selektivität für die jeweiligen Produkte und A_i die kalibrierte Fläche einer Spezies am FID.

3.5.2 Vorbehandlung und Reaktionsbedingungen

Alle Proben wurden vor der Dampfreformierung von Ethanol zuerst oxidiert und dann reduziert. Für die Oxidation des Katalysators wurde kontinuierlich ein Durchfluss von 20% O₂ in He Gasgemisch (Gesamtfluss 50 mL/min) durch den Reaktor geleitet und dieser von Raumtemperatur (30 °C) auf 400 °C mit 10 °C/min aufgeheizt. Bei 400 °C wurde 20 min. gewartet. Daraufhin wurde der Gasstrom auf 100% He umgeschaltet und noch 15 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden die Katalysatoren bei 400 °C mit 5% H₂ in He (Gesamtfluss 50 mL/min) reduziert. Nach 15 min. wurde der Gasstrom nochmals auf 100% He geschaltet und der Ofen mit 10 °C/min auf 100 °C abgekühlt.

Nach der Vorbehandlung des Katalysators wurde die Reaktionsmischung mit einer Durchflussrate von 50 mL/min durch den Reaktor geleitet. Es wurde die He-Flussrate für Ethanol und für Wasser so eingestellt, dass das Reaktionsgemisch ein molares Verhältnis von 1 zu 3 aufwies (Gl. 2-1). Die Parameter zum Einstellen des Verhältnisses sind in *Tabelle 3.3* zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Parameter für die Reaktionsgemischzusammensetzung für die EDR.

Edukte	T_s [°C]	p_s [mbar]	Gasflüsse	
			[ml/min] (in He)	p_R [mbar]
Ethanol	15	43,4	5,8	5,03
Wasser	15	17,05	44,2	15,07

T_s : Sättigungstemperatur,

p_s : Sättigungsdampfdruck bei T_s ,

p_R : Partialdruck in der Reaktionsmischung.

Bei den kinetischen Messungen wurde die Temperatur im Katalysatorbett mittels eines Thermoelementes gemessen. Das Katalysatorbett wurde schrittweise mit einer Heizrate von 10 °C/min von 100 bis 600 °C aufgeheizt. Die Injektionen in den GC erfolgten jeweils 50 min. nach Erreichen der Soll-Temperaturen. GC-Messungen wurden bei den Reaktortemperaturen 100, 200, 300, 400, 500 und 600 °C durchgeführt.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Physisorption

In *Tabelle 4.1* sind die Ergebnisse der BET-Messungen dargestellt. Die Messungen ergaben, dass die spezifische Oberfläche der ZrO₂- und ZrO₂-geträgerten Katalysatoren (mono- und bimetallische) größer als die der ZnO-basierten Materialien ist. Die Metallbeladung hatte kaum Einfluss auf die Größe der spezifischen Oberfläche.

Tabelle 4.1: N₂-Physisorptionsanalyse der Katalysatoren

Probe	BET Oberfläche (m²/g)	Probe	BET Oberfläche (m²/g)
Z	36,6	ZnO	4,3
CZ	36,6	CuZnO	3,2
11CNZ	35,1	10CuZnO	3,1
31CNZ	35,5	NiZnO	4,7

4.2 FTIR, TPD und Kinetische Messungen an verschiedenen Katalysatoren

Die Wechselwirkung von Ethanol mit den Katalysatoren - also Adsorption, Desorption und Oberflächenreaktionen - wurden über FTIR und TPD untersucht. Die Adsorptions- bzw. Desorptionsprodukte wurden von Ethanol als Funktion der aktuellen Temperatur bestimmt. Nach der Adsorption des Ethanols an der Katalysatoroberfläche liegt es als Ethoxyspezies vor. Dieses weist charakteristische symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$) zwischen $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ und eine Deformationsschwingung ($\delta(\text{CH}_3)$) zwischen $1370\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ auf. Außerdem können in dem Bereich zwischen $1050\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von mono- und bidentat gebundenen (m- $\nu(\text{CCO})$ und b- $\nu(\text{CCO})$) Ethoxy-Spezies beobachtet werden.

Die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren für die Ethanol-Dampfreformierung wurden mit GC-FID sowie MS-Analyse der entstandenen Produkte nach Durchfluss durch einen Fixbettreaktor untersucht.

4.2.1 ZnO

4.2.1.1 Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD

Abb. 4-1 zeigt ein IR-Spektrum, das vor und nach der Ethanol-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen an einem vorreduzierten ZnO aufgenommen wurde. Die Banden bei 2961 cm^{-1} und bei 2920 cm^{-1} sind asymmetrische Streckschwingungen ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), bei 2862 cm^{-1} ist eine symmetrische Streckschwingung ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), bei 1385 cm^{-1} eine Deformationsschwingung ($\delta(\text{CH}_3)$) der Ethoxy-Spezies. Bei 1124 cm^{-1} liegt die asymmetrische Streckschwingung (m- $\nu_{\text{as}}(\text{CCO})$) und bei 1065 cm^{-1} die asymmetrische Streckschwingung (b- $\nu_{\text{as}}(\text{CCO})$) von monodentat bzw. bidentat gebundenen Ethoxy-Spezies [13, 25-28]. Des Weiteren können die Peaks bei 1559 cm^{-1} und bei 1435 cm^{-1} entweder oberflächengebundene Carbonat-Spezies [29] oder $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ Schwingungen von bidentaten Acetat-Spezies zugeordnet werden, welche über Oxidation von Ethoxygruppen produziert werden [30]. Die Banden der Acetat- oder Carbonatspezies sind erst ab 300 °C in den Spektren zu sehen.

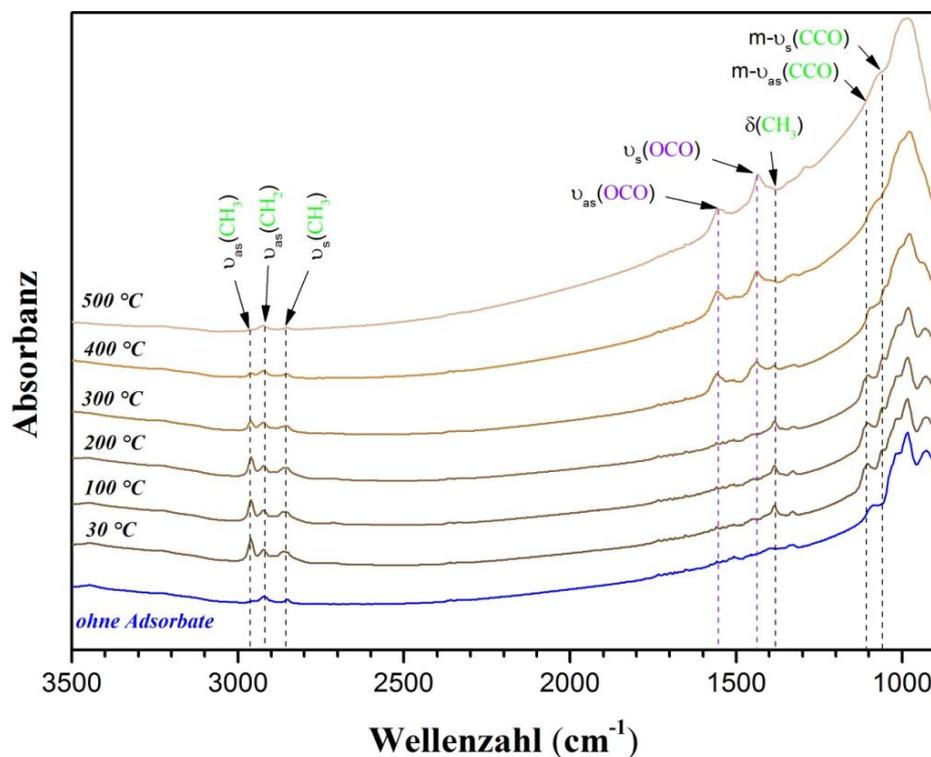


Abb. 4-1: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem ZnO.

In *Abb. 4-2* sind die Produkte, die nach der Adsorption von 1 mbar Ethanol auf ZnO mit steigender Temperatur im Vakuum desorbiert wurden, dargestellt. Zwischen 100 °C und 300 °C fand die Desorption von molekularem Ethanol statt. Die Reaktionsprodukte wurden in zwei verschiedenen Temperaturbereichen erforscht. Im niedrigen Temperaturbereich (zw. 160-340 °C) wurde nur H₂ als Produkt beobachtet, welches durch Ethanol-Dehydrierung entstand. Im höheren Temperaturbereich (360-520 °C) wurden wegen der Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen und H₂O detektiert. Die Desorption von H₂, CO₂ und CH₄ in diesen Temperaturbereich war auf Zersetzung und Reformierung von Ethanol mit entstandenem Wasser und/oder Oxidation aus Gittersauerstoff oder -OH Gruppen zurückzuführen. Die CO₂-Bildung geschieht im selben T-Bereich, wo auch Acetat/Carbonat an der Oberfläche (in *Abb. 4-1*) sichtbar ist.

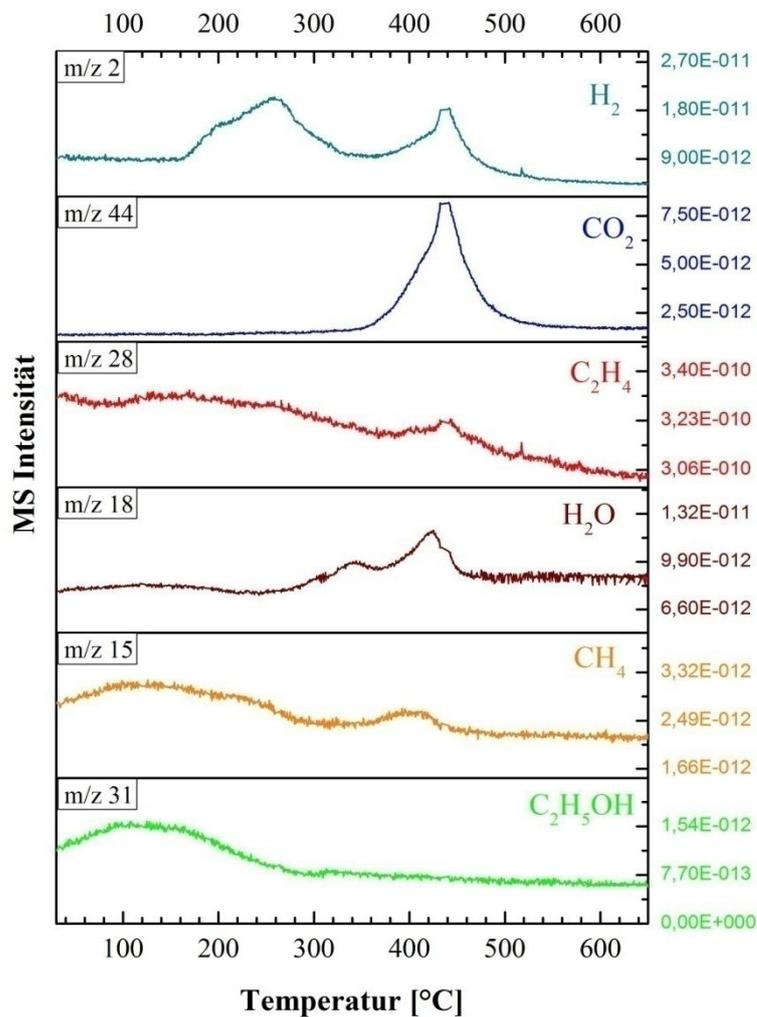


Abb. 4-2: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem ZnO.

4.2.1.2 Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse

Abb. 4-3 stellt den Reaktionstemperatureffekt auf die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität zu den beobachteten Reaktionsprodukten auf vorreduzierten ZnO während der Ethanoldampfreformierung dar. Die vollständige Umsetzung von Ethanol wurde bei 600 °C festgestellt. Die Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd (Selektivität 80-90%) wurde ab 300 °C beobachtet. Daneben wurden Ethen, Aceton und CO₂ in geringen Mengen zwischen 300-500 °C detektiert.

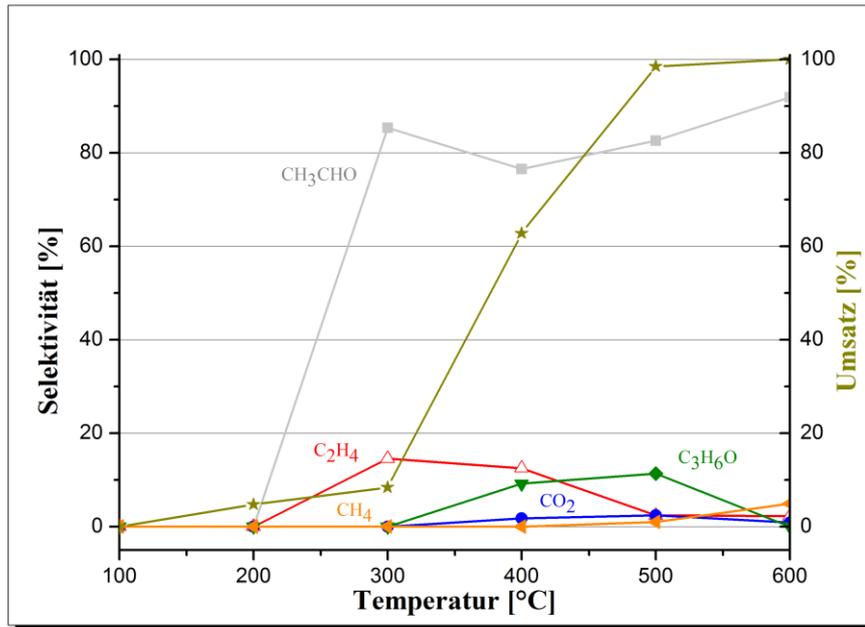


Abb. 4-3: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf ZnO.

Abb. 4-4 zeigt, dass die H₂-Produktion ab 400 °C stark anstieg, wobei die höchste Menge bei 500 °C detektiert wurde. Jedoch war bei dieser Temperatur der Katalysator nicht stabil und mit steigender Reaktionszeit nahm die H₂-Bildung ab.

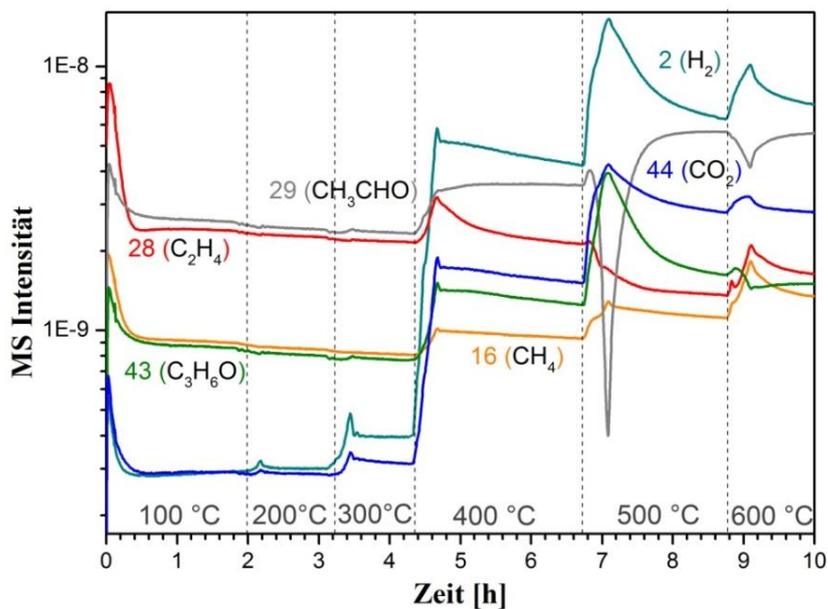


Abb. 4-4: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf ZnO.

4.2.2 ZrO₂

4.2.2.1 Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD

Nach der Vorbehandlung des ZrO₂-Katalysators wurde bei 30 °C ein IR-Spektrum aufgenommen. Nach der Adsorption von Ethanol erfolgten weitere Aufnahmen bei erhöhten Temperaturen. In *Abb. 4-5* sind der Temperatureffekt und oberflächengebundene Spezies veranschaulicht.

Die Spektren zeigen ähnliche Banden wie am ZnO. Zusätzlich beobachtete man Banden bei 2711 cm⁻¹ (symmetrischer Streckschwingung $\nu_s(\text{CH}_2)$) und bei 1065 cm⁻¹ (bidentat gebundene asymmetrische Streckschwingungen $\text{b-}\nu_{\text{as}}(\text{CCO})$) können Ethoxy-Spezies zugeordnet werden. Die Banden der Ethoxy-Gruppen verschwanden bei höherer Temperatur (~500 °C) als beim ZnO. Carbonat-/Acetatspezies tauchen ebenfalls erst bei höheren Temperaturen (ab 300 °C) auf.

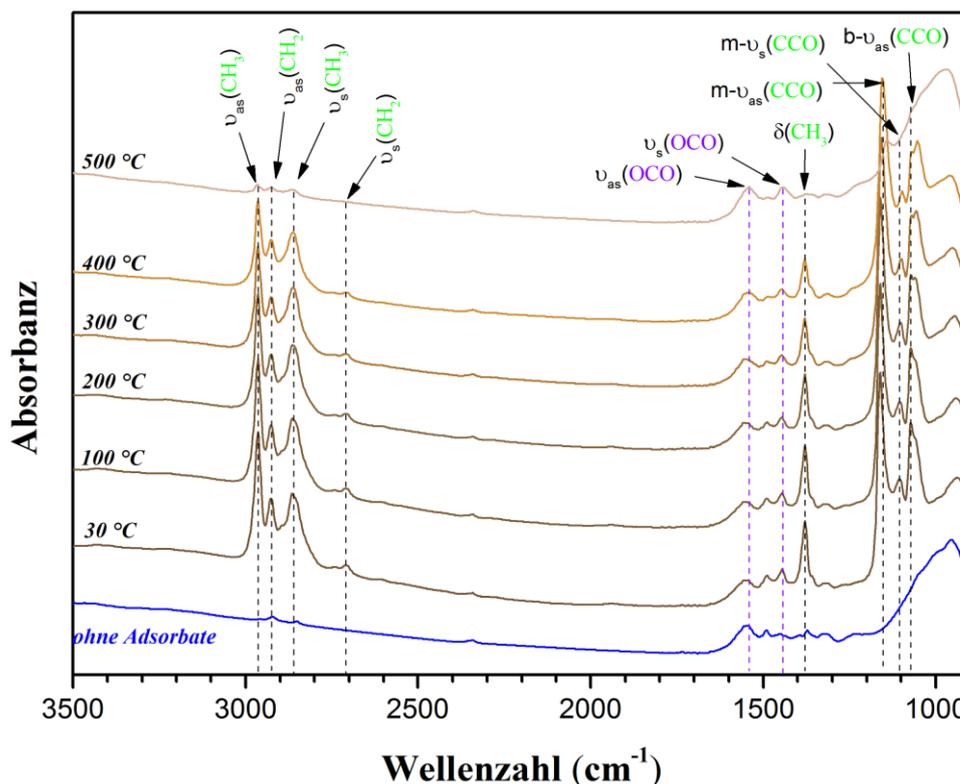


Abb. 4-5: In-situ FTIR Spektrum auf vorbehandeltem ZrO₂.

Die Desorptionsprodukte wurden nach der Adsorption von 1 mbar Ethanol auf ZrO₂ mit steigender Temperatur (im Vakuum) in *Abb. 4-6* aufgezeichnet.

Das molekulare Ethanol verließ die Oberfläche zwischen 60 °C und 320 °C. Bei 300 °C gab es einen scharfen Peak von H_2 und ein Peak von CO_2 , welche durch die Reformierung von Ethanol mit gebildetem Wasser (durch Dehydratation von Ethanol zu Ethen) entstanden sein könnten. Weiters fand bei 450 °C eine CO_2 - und eine geringere H_2 -Desorption statt. Der Grund dafür ist die Oxidation von oberflächengebundenen Acetat-Spezies durch Gittersauerstoff oder OH-Gruppen, die durch chemisorbiertes Wasser entstanden sind, bzw. die Desorption von Carbonatspezies.

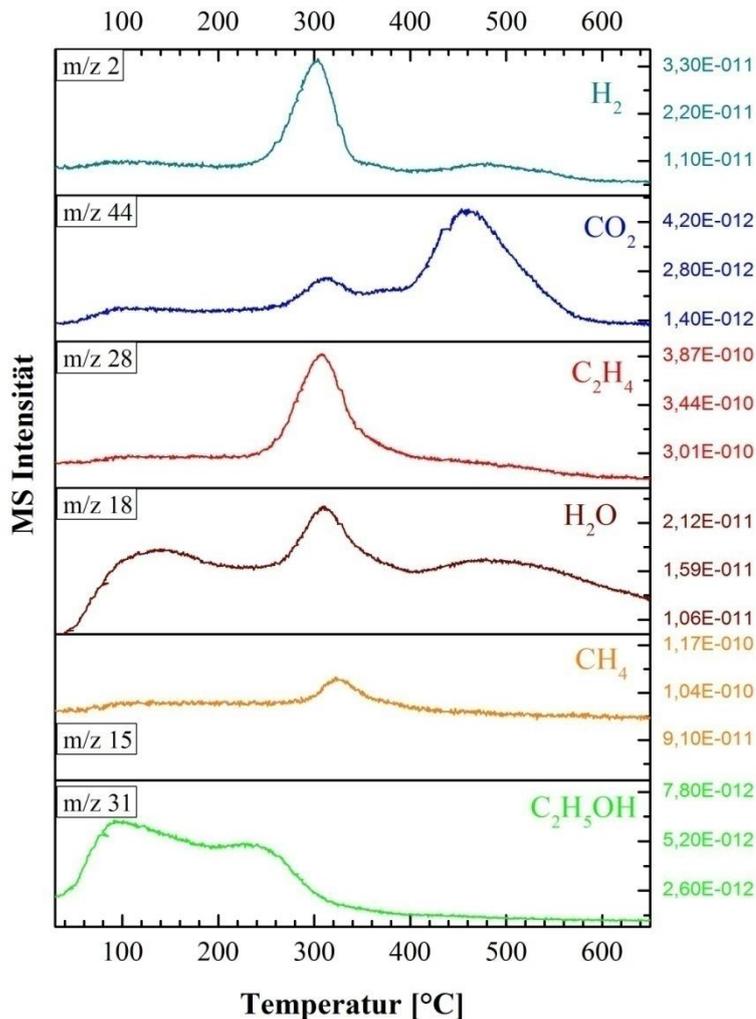


Abb. 4-6: Ethanol TPD-Profil auf vorbehandeltem ZrO₂.

4.2.2.2 Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse

Die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität zu den jeweiligen Reaktionsprodukten mit steigenden Temperaturen auf vorbehandeltem ZrO₂-Katalysator sind in *Abb. 4-7* ersichtlich. Die vollständige Umwandlung von Ethanol wurde ab 400 °C beobachtet. Bei 300 °C fand eine Ethanol-Dehydratisierung und ab 400 °C die Zersetzung zu CO₂, CH₄ und H₂ statt.

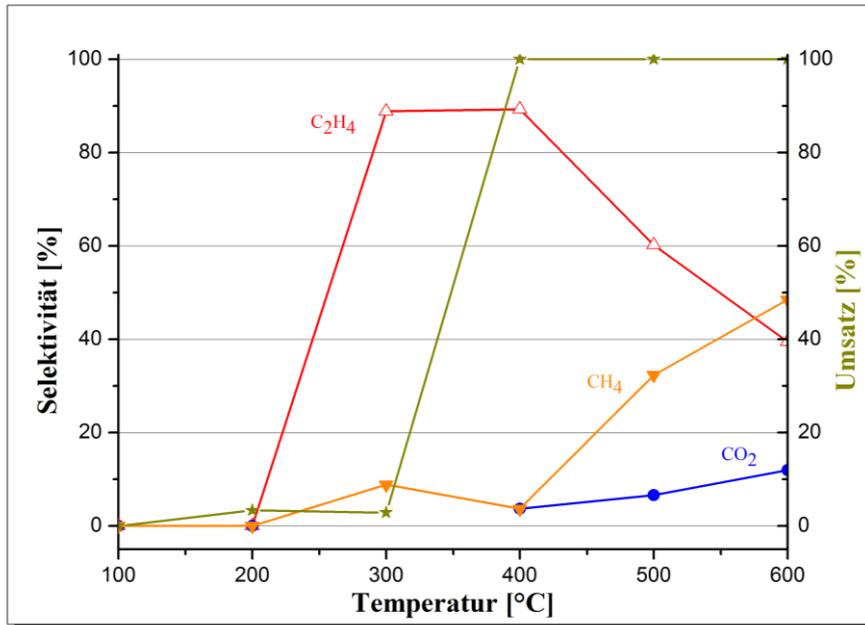


Abb. 4-7: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf ZrO_2 .

Abb. 4-8 illustriert, dass die H_2 -Produktion ab 300 °C einsetzte, wobei die höchste H_2 -Ausbeute bei 600 °C beobachtet wurde. Die Stabilität des Katalysators am ZrO_2 war deutlich besser als am ZnO .

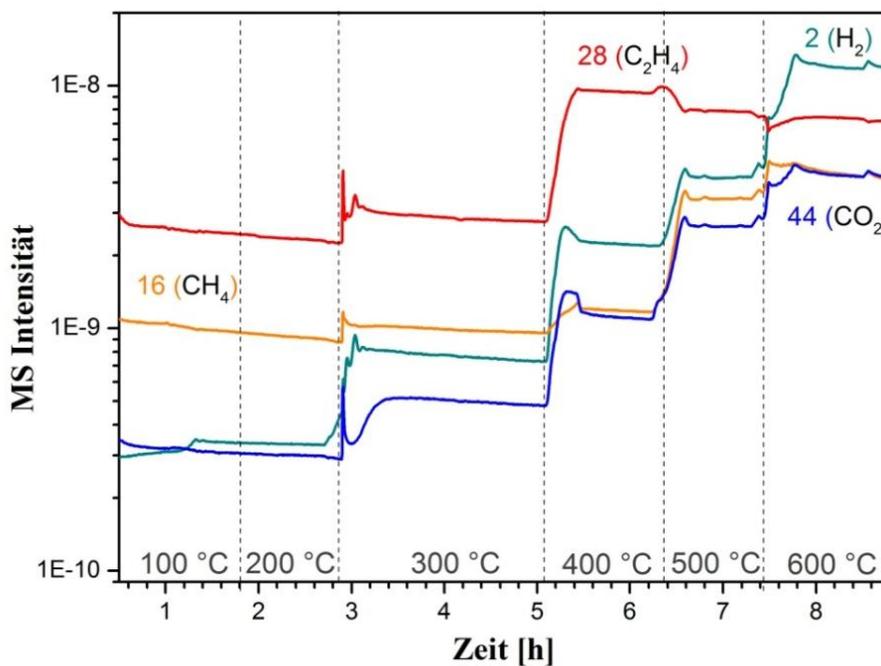


Abb. 4-8: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf ZrO_2 .

4.2.3 Cu-ZnO

4.2.3.1 Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD

Das IR-Spektrum an einem CuZnO-Katalysator wurde vor und nach der Ethanol-Adsorption mit steigenden Temperaturen aufgenommen (Abb. 4-9). Im Spektrum waren ähnliche Banden und Spezies zu sehen wie am ZnO und ZrO₂. Die Ethoxy-Banden waren ab 400 °C nicht mehr sichtbar. Ab 300 °C wurden Carbonat- und/oder Acetat-Spezies auf der Oberfläche beobachtet, die mit steigender Temperatur an Intensität zunahm. Zusätzlich tauchte bei 300 °C eine CO-Streckschwingungsbande bei 1978 cm⁻¹ auf, wobei diesen Bereich charakteristisch für eine verbrückende CO-Bindung am Cu ist.

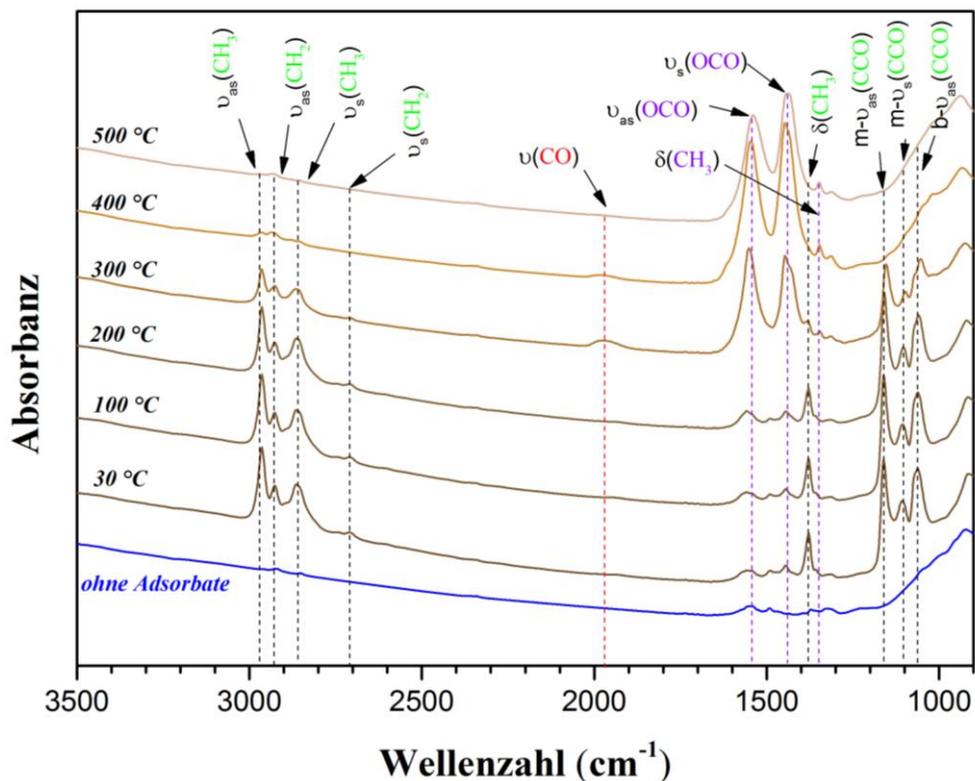


Abb. 4-9: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem CuZnO.

Die Produkte, die mit steigender Temperatur nach der Adsorption von 1 mbar Ethanol auf 5 Gew.-% CuZnO im Vakuum desorbiert wurden, sind in Abb. 4-10 dokumentiert.

Das Ethanol wurde zwischen 50 °C und 240 °C desorbiert. Bei zirka 220 °C wurde die Bildung/Desorption von H₂ beobachtet, der durch die Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd gebildet wird. Bei 400 °C wurden erneut H₂ sowie CO₂ und H₂O desorbiert, welche durch Reformierung und Oxidation von Ethanol entstanden.

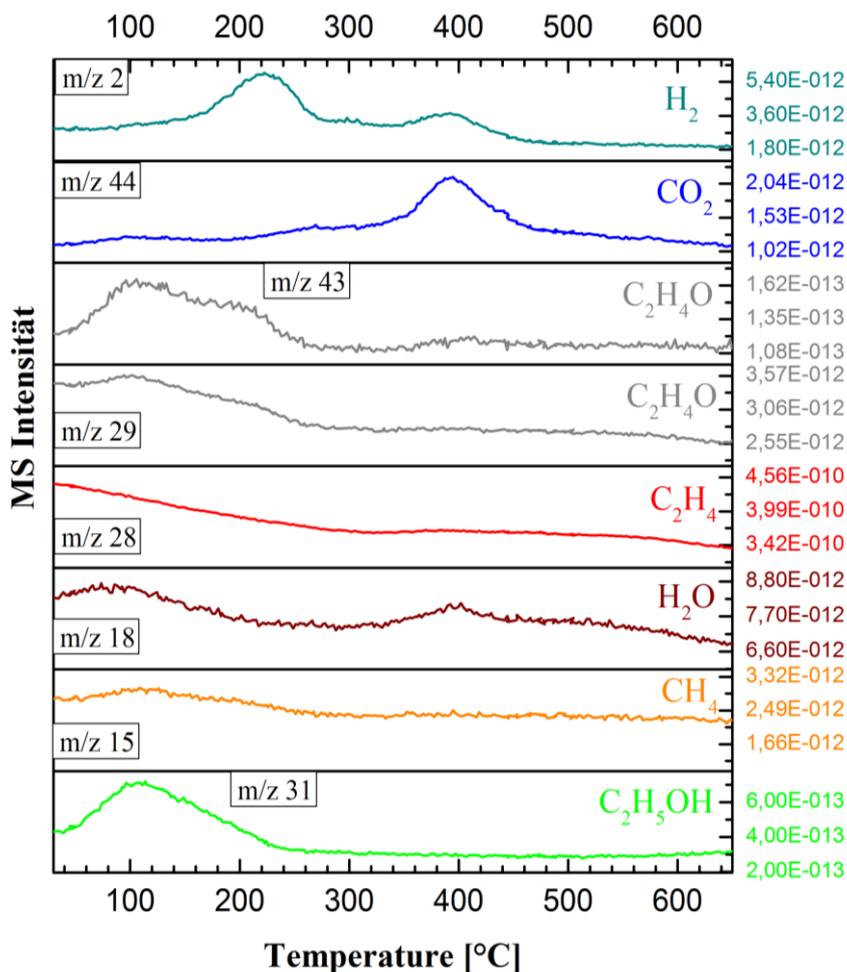


Abb. 4-10: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem CuZnO.

4.2.3.2 Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse

Die Abhängigkeit von Umsatz und Produktselektivität von der Reaktionstemperatur in der Ethanol-Dampfreformierung über CuZnO ist in Abb. 4-11 dargestellt. Die vollständige Umwandlung von Ethanol wurde bei 600 °C beobachtet. Zwischen 200 °C und 300 °C wurde eine 100%-ige Selektivität zu Acetaldehyd beobachtet, welches durch Dehydrierung von Ethanol gebildet wird. Weiters fand bei 400 °C eine Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen statt. Die Bildung von Aceton durch eine Aldol-Kondensationsreaktion über Gl. 2-11 wurde bei 500 °C beobachtet.

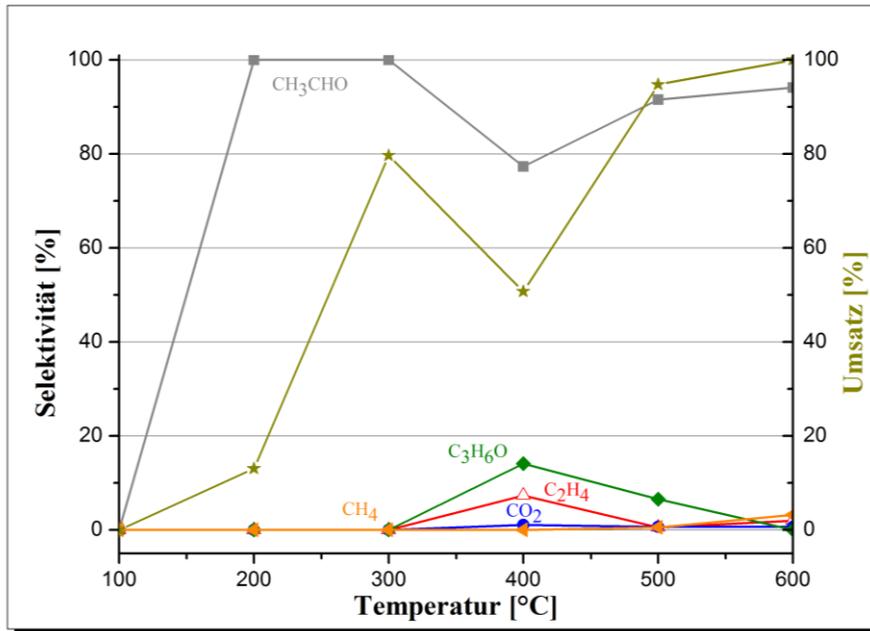


Abb. 4-11: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem CuZnO.

Abb. 4-12 zeigt, dass die H_2 -Produktion ab 200 °C stattfand, wobei die höchste Ausbeute bei 500 °C festgestellt wurde. Jedoch ist die Stabilität bei 500 °C sehr gering.

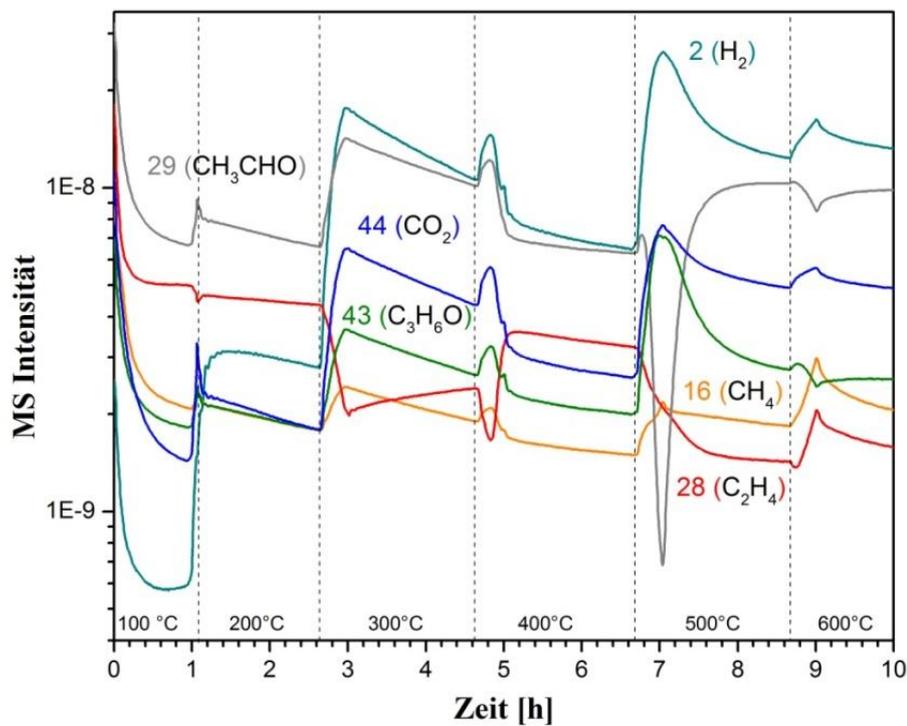


Abb. 4-12: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf CuZnO.

4.2.4 10Cu-ZnO

4.2.4.1 Desorptionsstudien von Ethanol: TPD

Zum Vergleich, um den Einfluss von Cu auf ZnO zu untersuchen, wurde eine Probe mit 10% Cu Beladung analysiert.

Aufgrund der starken IR-Absorption und zu geringer Transmission wurde kein IR-Spektrum aufgenommen.

Abb. 4-13 zeigt die Desorption von molekularem Ethanol zwischen 50 °C und 220 °C in der TPD. Ab 400 °C wurden CO₂, Ethen und Wasser desorbiert. Bei 400 °C wurde Wasserstoff desorbiert, der durch die Reformierung von Ethanol gebildet wurde. Bei zirka 600 °C wurde CO₂ desorbiert, das durch Oxidation von Ethanol zu Acetat und/oder Carbonat entstand. Eine höhere Cu-Beladung zeigte bei niedrigen Temperaturen keine H₂-Desorption und ab ca. 360 °C eine Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen.

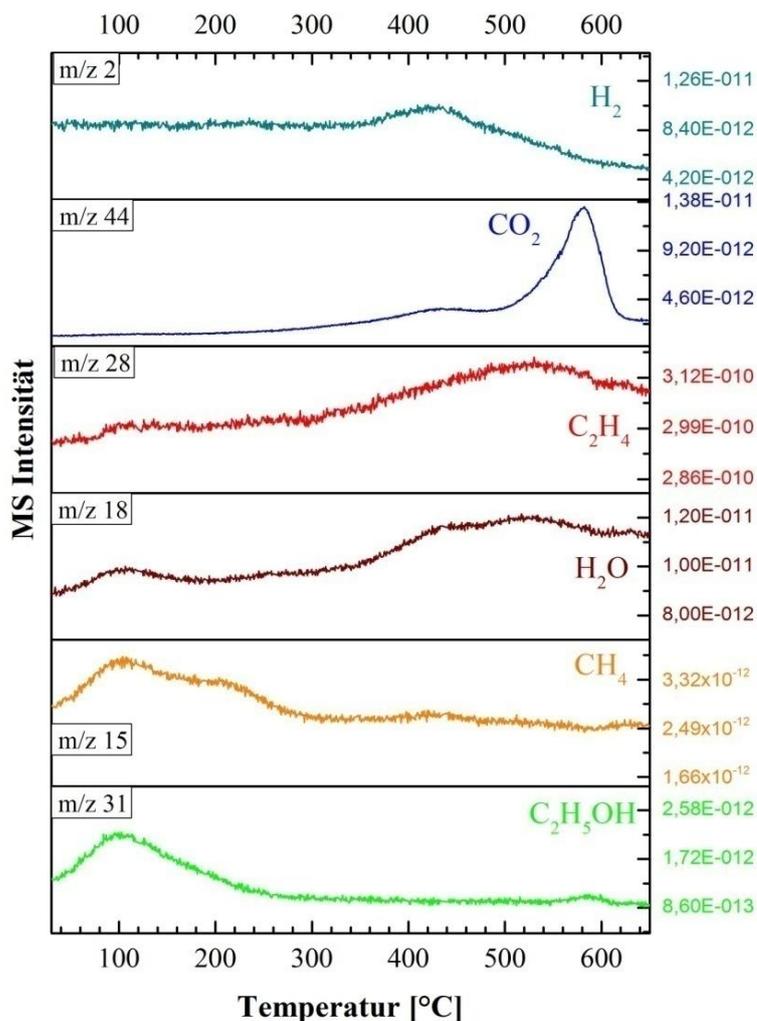


Abb. 4-13: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem 10CuZnO.

4.2.4.2 Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse

Der Umsatz von Ethanol und die Selektivität für die Reaktionsprodukte wurden bei verschiedenen Temperaturen auf einem reduzierten 10CuZnO während der Ethanol-Dampfreformierung analysiert und die Ergebnisse in *Abb. 4-14* dargestellt.

Die vollständige Umwandlung von Ethanol wurde bei 500 °C beobachtet. Die Selektivität zu Acetaldehyd zwischen 200 °C und 300 °C entsprach der des 5%-igen CuZnO-Katalysators. Bei 500 °C war die Selektivität zu Aceton um fast das 4-fache höher (ca. 80%) als bei 5%-igem CuZnO.

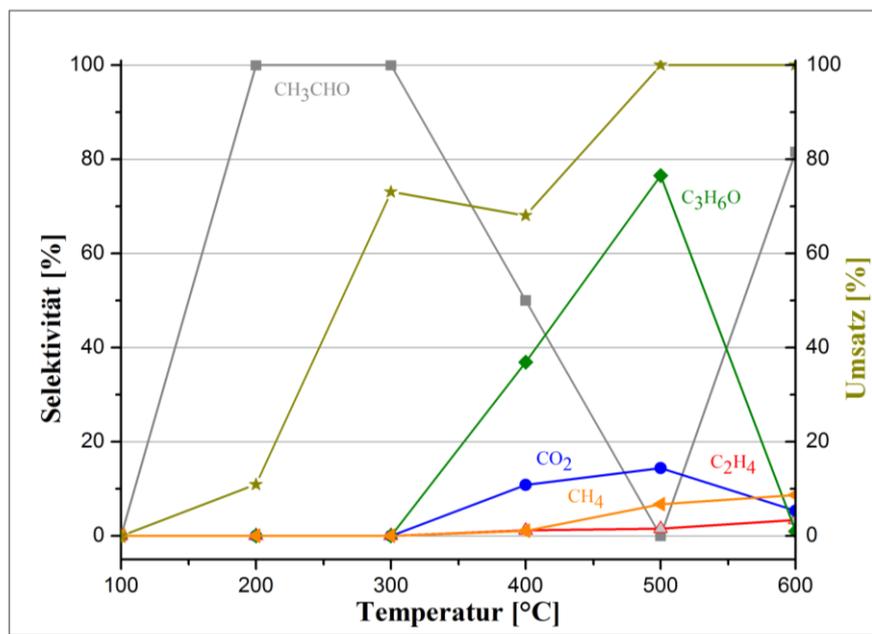


Abb. 4-14: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem 10CuZnO.

Aus *Abb. 4-15* ist zu entnehmen, dass die H₂-Produktion ab 200 °C stattfand. Bei 500 °C war die Stabilität des Katalysators mit fortschreitender Reaktionszeit nahezu konstant. Bei noch höheren Temperaturen deaktivierte der Katalysator mit der Zeit stark und dabei wurde weniger Wasserstoff gebildet.

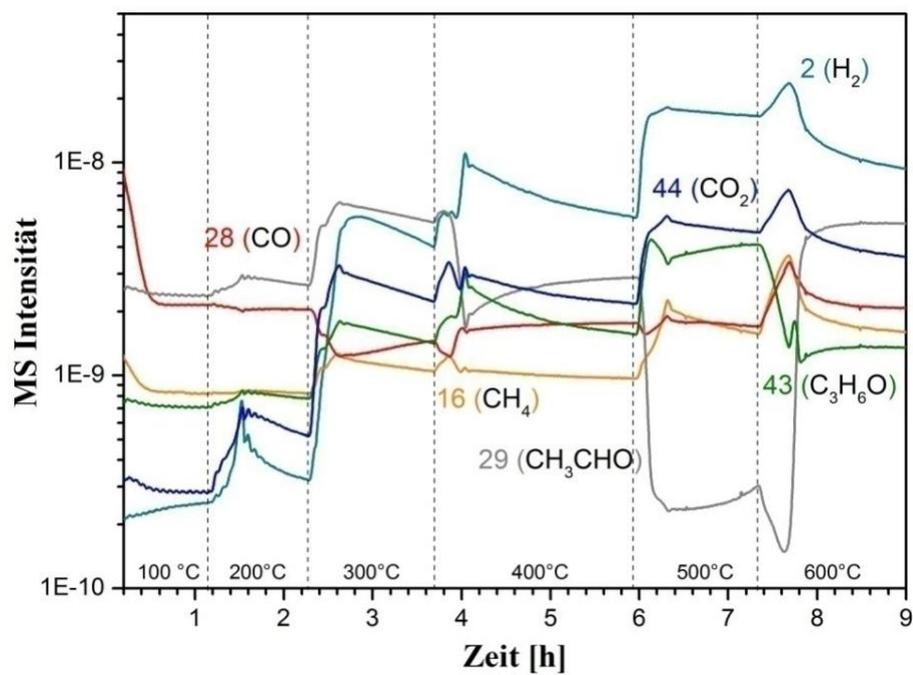


Abb. 4-15 In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf 10CuZnO.

4.2.5 5Cu-ZrO₂

4.2.5.1 Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD

In Abb. 4-16 wurde das IR-Spektrum vor und nach der Ethanol-Adsorption auf einem reduzierten CZ-Katalysator dokumentiert und der Temperatureffekt auf die gebildeten Oberflächenspezies erforscht.

Das Spektrum zeigt ähnliche Oberflächenspezies wie am CuZnO, aber die Banden der Ethoxygruppen verschwanden bei 500 °C.

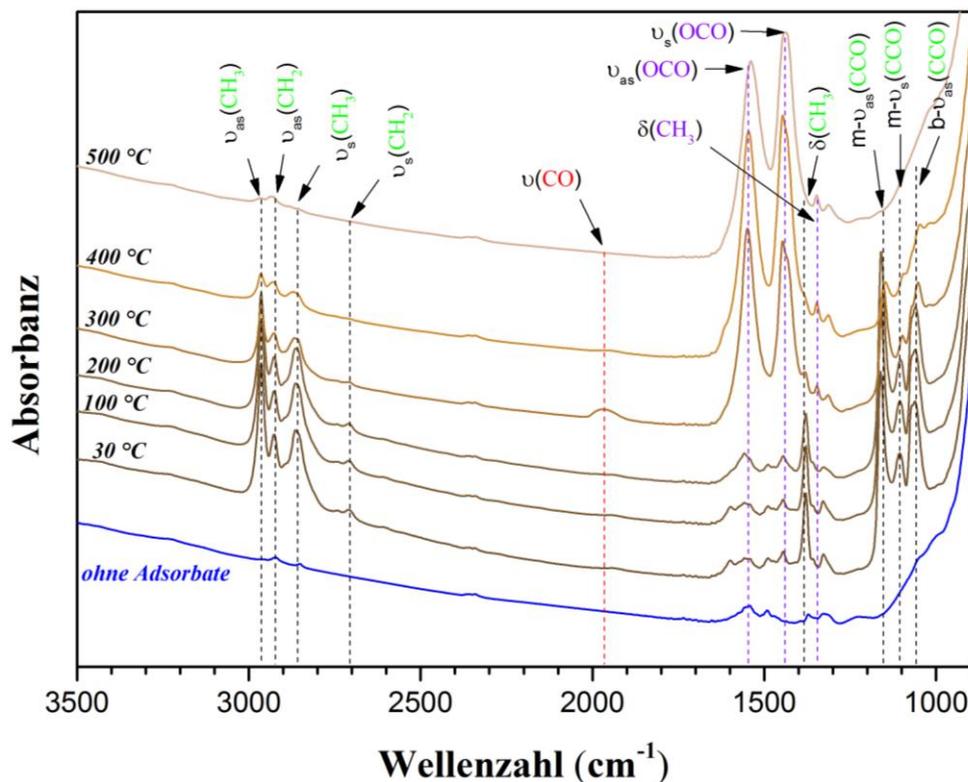


Abb. 4-16: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem CZ.

Für die TPD-Analyse wurde 1 mbar Ethanol auf dem CZ adsorbiert. Die gebildeten/desorbierten Produkte sind im Vakuum mit kontinuierlich steigender Temperatur in Abb. 4-17 illustriert.

Das molekulare Ethanol wurde zwischen 70 °C und 200 °C desorbiert. Zwischen 100 °C und 220 °C fanden Dehydrierungs- und Dehydratisierungsreaktionen statt, die zur Bildung von H₂, Acetaldehyd, H₂O und Ethen führten. Des Weiteren wurde bei 250 °C Reformierung und Oxidation von Ethanol zu H₂ und CO₂ beobachtet.

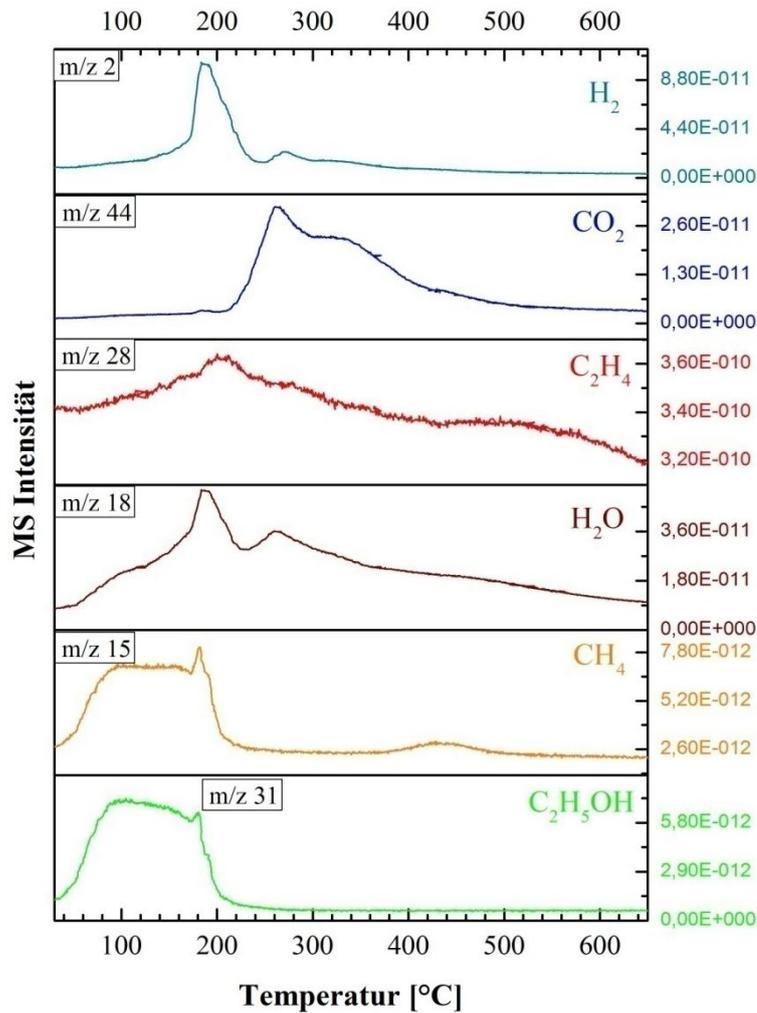


Abb. 4-17: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem CZ.

4.2.5.2 Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse

Die Produktselektivität- und Umsatz-Änderung während der Ethanoldampfreformierung bei verschiedenen Temperaturen am CZ-Katalysator werden in Abb. 4-18 gezeigt.

Der vollständige Umsatz von Ethanol wurde ab 500 °C beobachtet. Unter 300 °C wurde eine höhere Selektivität zu Acetaldehyd (Dehydrierung) und über 300 °C zu Ethen (Dehydratisierung) beobachtet. Ab 500 °C wurde außerdem eine geringe Selektivität zu C₁-Produkten festgestellt.

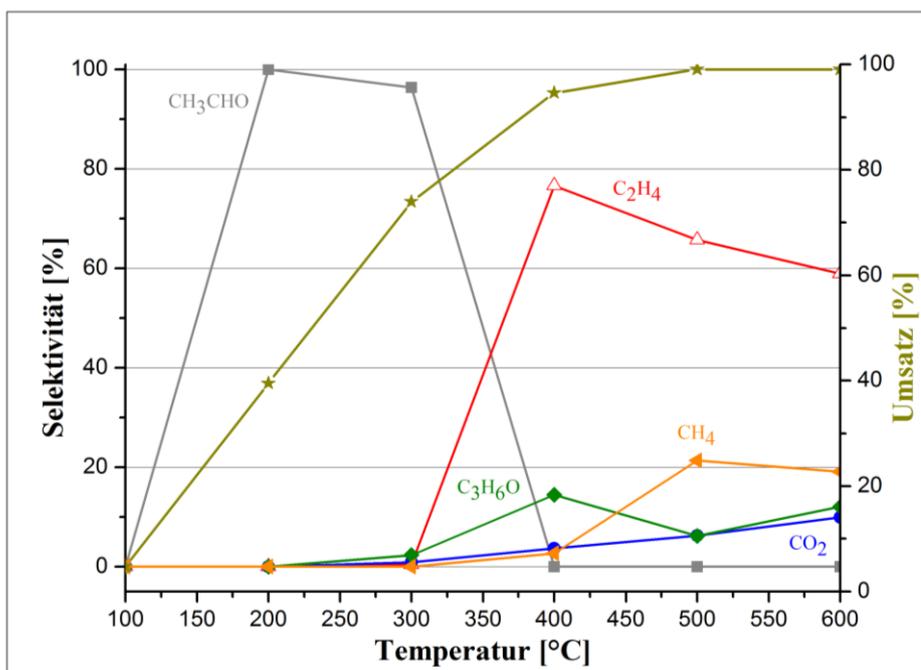


Abb. 4-18: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem CZ.

Abb. 4-19 zeigt, dass die H₂-Produktion ab 200 °C stattfand, wobei die höchste Konzentration bei 300 °C und 600 °C beobachtet wurde. Die Stabilität des Katalysators war bei 300 °C geringer als bei 600 °C. Bei niedriger Temperatur wurde möglicherweise durch Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen und weiters durch Bildung von Kohlenstoff auf der Oberfläche die Stabilität des Katalysators erniedrigt. Mit steigender Temperatur wurden durch Reformierung von Ethanol CO₂ und H₂ detektiert.

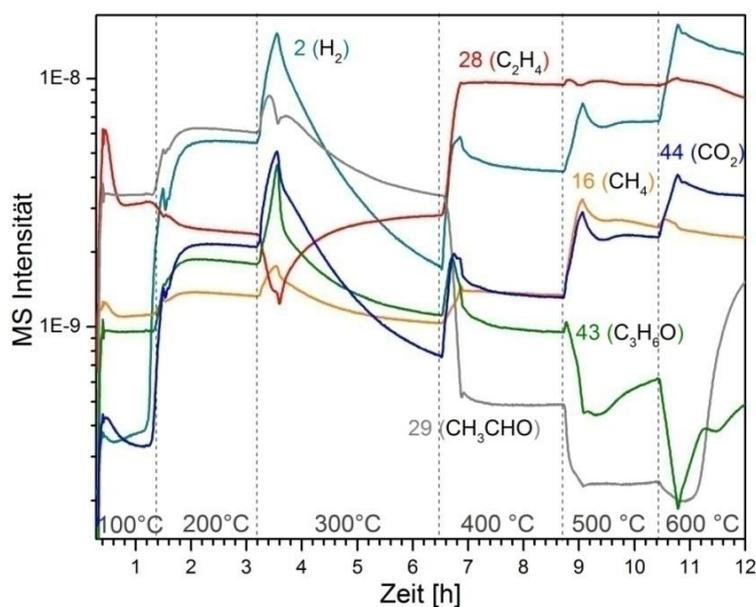


Abb. 4-19: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf CZ.

4.2.6 Ni-ZnO

4.2.6.1 Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD

Abb. 4-20 stellt das IR-Spektrum vor und nach der Ethanol-Adsorption bei unterschiedlichen Temperaturen auf NiZnO dar. Das Spektrum zeigt Absorptionsbande geringer Intensität sowohl für die Ethoxy-Gruppen (ab 300 °C nicht mehr sichtbar) als auch für die Carbonat- oder Acetat-Spezies (zwischen 200 °C und 400 °C). Bei 200 °C tauchte hier auch eine CO-Streckschwingungsbande bei 2030 cm^{-1} auf, wobei diese eine charakteristische, linear gebundene CO-Bindung am Ni ist.

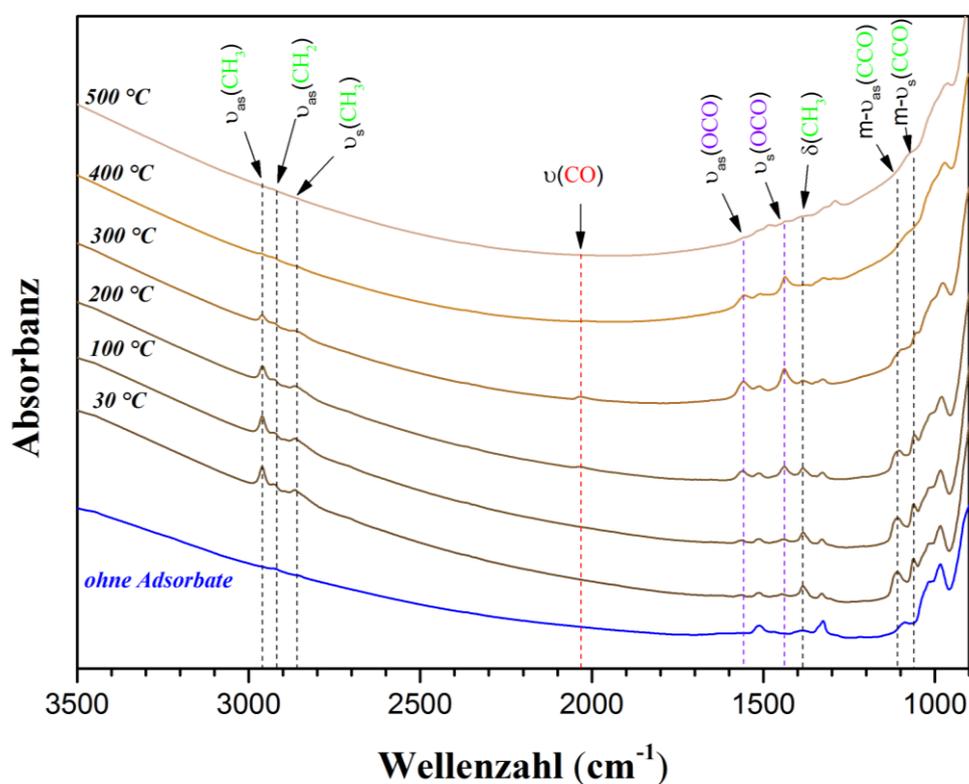


Abb. 4-20: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem NiZnO.

In Abb. 4-21 sind die Produkte aufgezeichnet, die nach der Adsorption von 1 mbar Ethanol auf einem NiZnO mit steigender Temperatur mit dem MS festgestellt wurden. Molekulares Ethanol desorbierte zwischen 60 °C und 220 °C. Die Wasserstoffdesorption wurde über den T-Bereich von 100 °C und 480 °C beobachtet. Zwischen 100 °C und 280 °C fand die Dehydrierungsreaktion statt. Des Weiteren wurde zwischen 300-440 °C eine Dehydratisierungs- und ab 350 °C eine Zersetzungs- sowie Reformierungsreaktion zu H_2O ,

Ethen, CO, CO₂ und H₂ beobachtet, wobei das gebildete CH₄ im T-Bereich auch reformiert worden sein könnte.

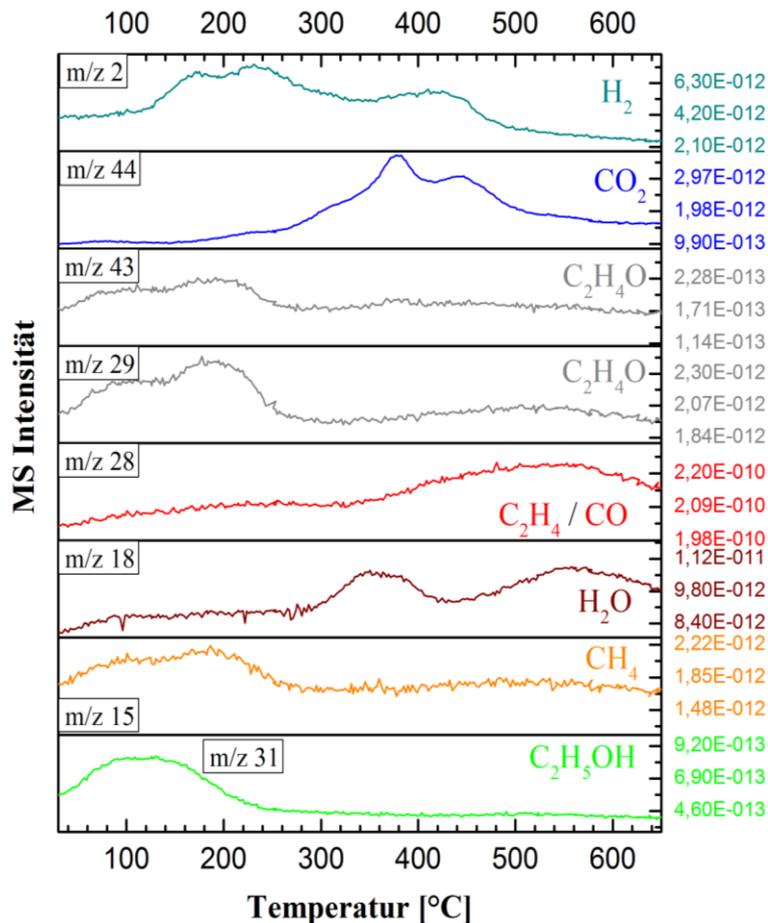


Abb. 4-21: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem NiZnO.

4.2.6.2 Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse

Abb. 4-22 stellt den Umsatz von Ethanol und die Selektivität zu den verschiedenen Produkten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur an NiZnO während der Ethanoldampfreformierung dar. Die vollständige Umsetzung von Ethanol wurde bei 500 °C erreicht. Die Selektivität zu Acetaldehyd war bei 300 °C am höchsten und nahm mit höherer Temperatur wieder ab. Bei 400 °C bildeten sich auch Ethen und Aceton, wobei die Selektivität niedriger als die zu Acetaldehyd war. Ab etwa 400 °C fand die Dampfreformierung von Ethanol statt, die zur Produktion von CO₂ und H₂ führte. Außerdem sah man wegen der Zersetzung von Ethanol ab 400 °C die Selektivität zu CH₄ und/oder CO mit steigender Temperatur.

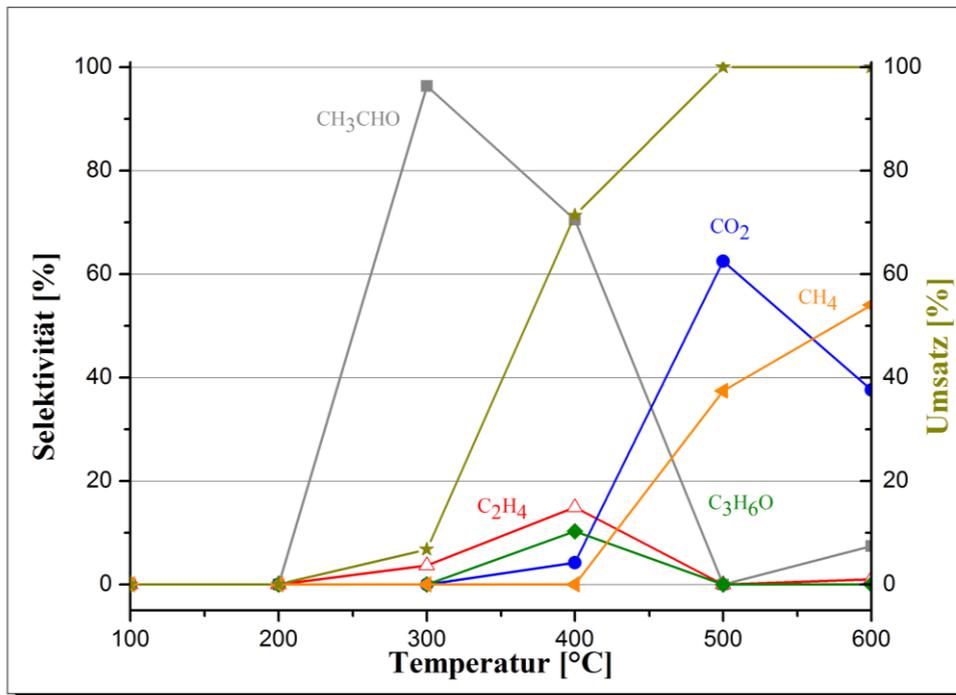


Abb. 4-22: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem NiZnO.

In *Abb. 4-23* wurde das MS-Spektrum der Ethanoldampfreformierung während der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet. Daraus ist zu entnehmen, dass ab 300 °C vorerst wenig und ab 400 °C verstärkt Wasserstoff produziert wurde. Die Wasserstoffausbeute war bei 500 °C und 600 °C zwar fast gleich, aber die Stabilität bei 600 °C deutlich besser. Das Massensignal $\frac{m}{z} = 28$ kann sowohl von CO als auch von Ethen stammen. Mit der MS- und der GC-Analyse wurde nachgewiesen, dass unter 500 °C Ethen (15% Selektivität) und über 500 °C CO gebildet wurde. Ab 500 °C sah man in *Abb. 4-23* die Intensitätsverringerng von CH₄, während das am GC detektierte Signal von CH₄+CO mit erhöhter Temperatur zunimmt (höhere Selektivität zu CO als CH₄). Hier wurde mittels MS festgestellt, dass die Bildung von CO bei einer T>500 °C zu-, aber die Produktion von CH₄ abnahm. Dies kann vermutlich auf Methanreformierung (*Gl. 2-11*) zurückgeführt werden, wobei die Ni-Katalysatoren eine hohe Aktivität aufweisen und Ni-basierte Katalysatoren als kommerzielle Methanreformierung eingesetzt werden [31].

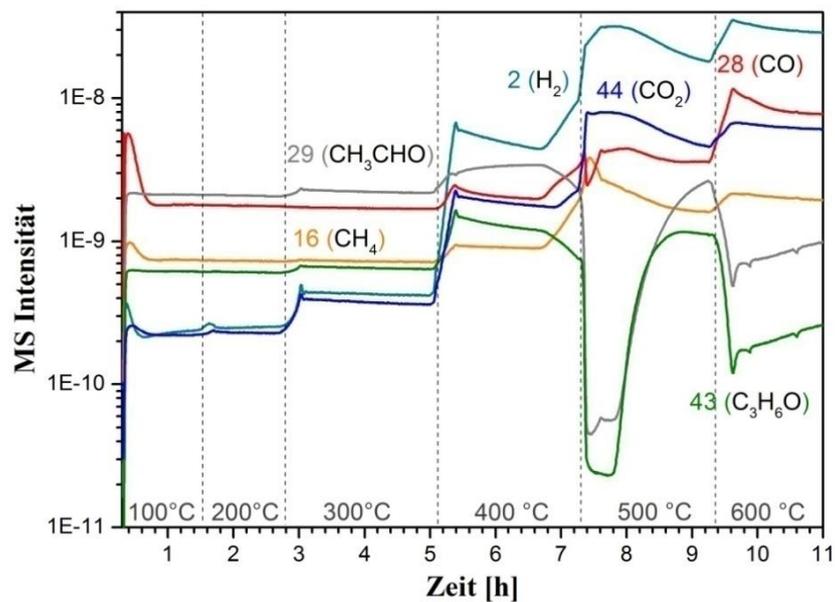


Abb. 4-23: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf NiZnO.

4.2.7 Ni-ZrO₂

4.2.7.1 Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD

Abb. 4-24 stellt das IR-Spektrum vor und nach der Ethanol-Adsorption bei unterschiedlichen Temperaturen an NZ dar. Das Spektrum zeigt gleiche Oberflächenspezies wie bei CZ. Aber hier sind zwei verschiedene CO-Schwingungen am Ni: eine bei 2032 cm⁻¹ die charakteristische linear gebundene, und andere bei 1865 cm⁻¹ für verbrückende CO-Streckschwingungen am Ni.

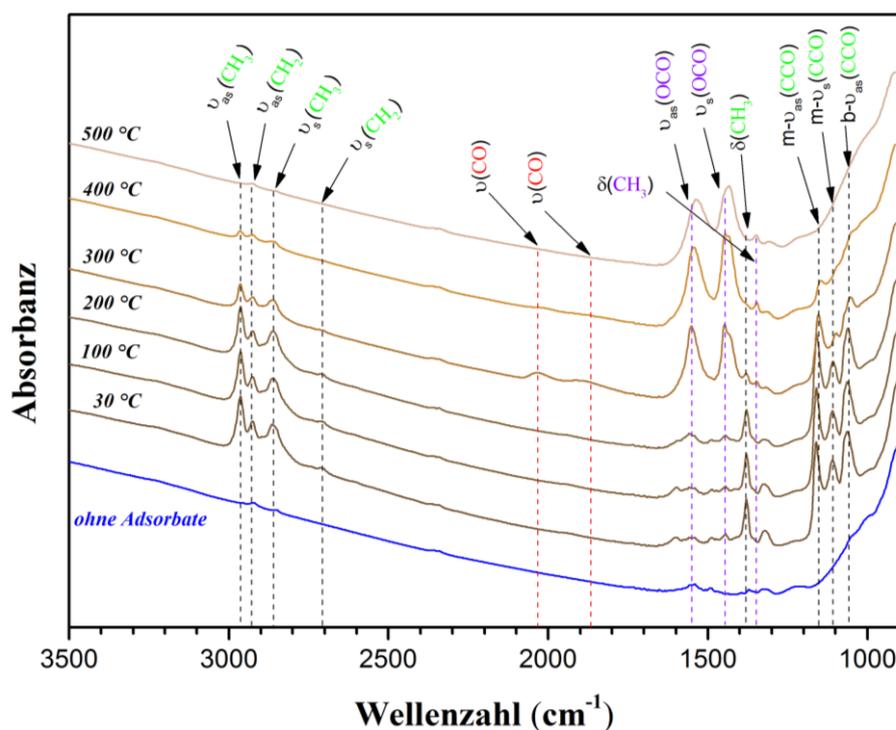


Abb. 4-24: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem NZ.

Aus Abb. 4-25 sind die Produkte zu entnehmen, die nach der Adsorption von 1 mbar Ethanol auf NZ mit steigender Temperatur desorbiert wurden. Das molekulare Ethanol verschwand zwischen 60 °C und 300 °C von der Oberfläche des Katalysators. Die Wasserstoffdesorption wurde in zwei unterschiedlichen Temperaturbereichen (bei ca. 280 °C und bei ca. 380 °C) beobachtet. Das war vermutlich auf die Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd und H₂ bei niedriger Temperatur und auf die Zersetzung von Ethanol und Acetaldehyd zu CH₄, CO₂, und H₂ bei höherer Temperatur zurückzuführen. Bei 400 °C wurde außerdem Ethen als weiteres Produkt beobachtet.

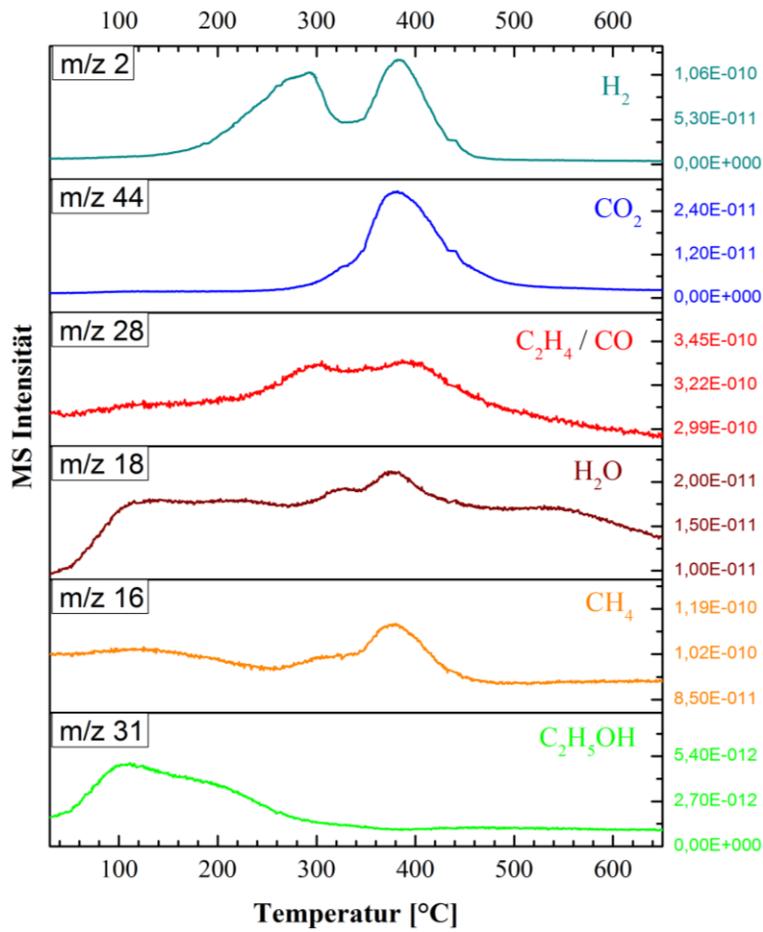


Abb. 4-25: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem NZ.

4.2.7.2 Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse

Abb. 4-26 zeigt den Verlauf des Ethanol-Umsatzes und die Selektivität zu den jeweiligen Produkten an NZ in Abhängigkeit der Temperatur. Die vollständige Umsetzung von Ethanol wurde bei 400 °C beobachtet. Bei 200 °C war der Katalysator zu 100% selektiv zu Acetaldehyd (bezogen auf die C-hältigen Produktionsspezies), das durch Dehydrierung von Ethanol gebildet wurde. Bei 300 °C wurde zusätzlich eine äußerst niedrige Selektivität zu Ethen festgestellt. Ab 400 °C fand die katalytische Ethanoldampfreformierung unter Bildung von CO₂ und H₂ statt. Die Selektivität zu den Produkten CH₄ und/oder CO, die wegen der Zersetzung von Ethanol entstanden, wurde ab 300 °C beobachtet.

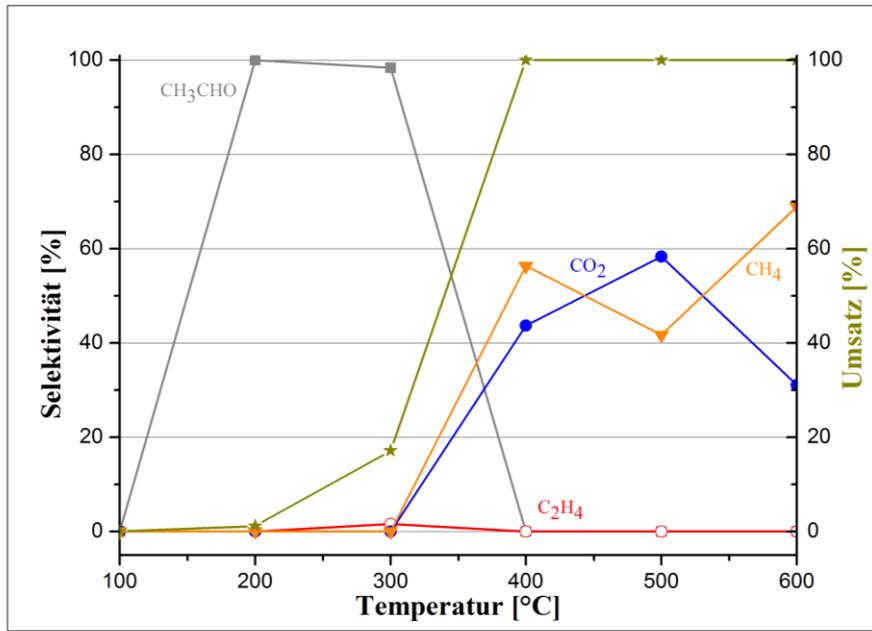


Abb. 4-26: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem NZ.

Ab 300 °C wurde Wasserstoff produziert (Abb. 4-27), wobei der Katalysator bei einer Temperatur ab 400 °C und 500 °C eine hohe Stabilität und Wasserstoffausbeute aufwies. Bei 500 °C und 600 °C erhöhte sich die Wasserstoffkonzentration aufgrund der Reformierung von gebildetem Methan zu H₂ und CO (Gl. 2-10).

Ab 500 °C ist zu sehen (wie bei NiZnO), dass die Bildung von Methan mit erhöhter Temperatur abnimmt, die CO-Bildung jedoch zunimmt. Da die Selektivität zu Ethen ab 400 °C gleich null war, wurde das Massensignal ($\frac{m}{z} = 28$) als CO interpretiert.

Bei der höchsten untersuchten Temperatur von 600 °C deaktivierte der Katalysator allerdings vermutlich durch C-Ablagerungen.

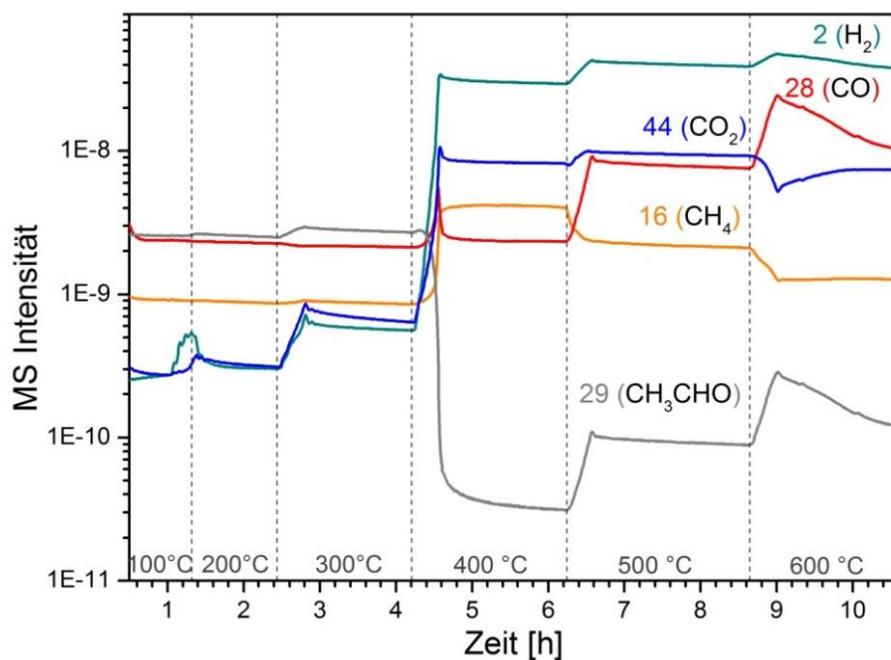


Abb. 4-27: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf NZ.

4.2.8 31CNZ (Bimetallischer CuNi 3:1 auf ZrO_2)

4.2.8.1 Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD

Abb. 4-28 stellt das IR-Spektrum vor und nach der Ethanol-Adsorption bei unterschiedlichen Temperaturen auf einem Cu-reichen bimetallic 31CNZ-Katalysator dar. Das Spektrum weist gleiche Oberflächenspezies wie bei CZ auf. Das verbrückende CO-Bande am Cu wurde hier bei 1972 cm^{-1} beobachtet.

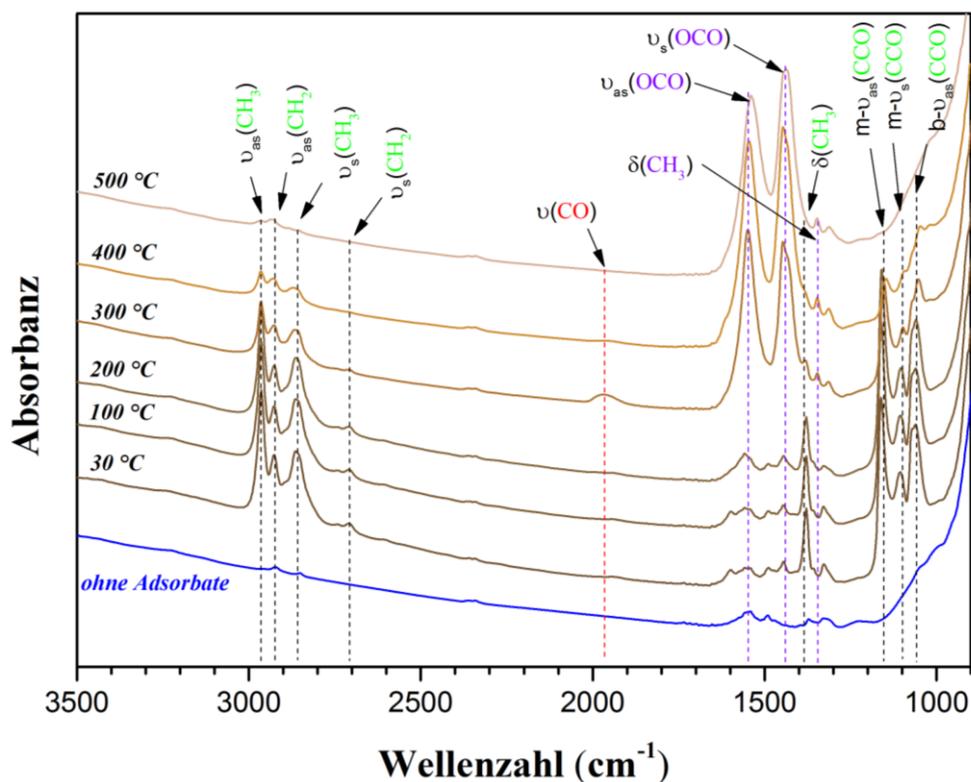


Abb. 4-28: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem 31CNZ.

Abb. 4-29 dokumentiert die Produkte der Ethanol-TPD auf dem 31CNZ Katalysator. Die Ethanoldesorption wurde zwischen 60 °C und 220 °C beobachtet. Bei 180 °C sah man eine deutliche Wasserstoffbildung durch Dehydrierung von Ethanol. Ab ca. 100 °C bis 400 °C wurden Wasser und Ethen detektiert, was auf die Dehydratisierung von Ethanol zurückzuführen war. CO_2 wurde ab 220 °C detektiert, wobei dieses wahrscheinlich durch Zersetzung/Oxidation von Ethanol entstanden war. Außerdem kann es sein, dass die CO_2 -Bildung durch chemisorbiertes Wasser am Trägeroxid und CO (entstanden bei der Zersetzung von Ethanol) durch die so genannten Wassergas-Shift-Reaktionen hervorgerufen wurde.

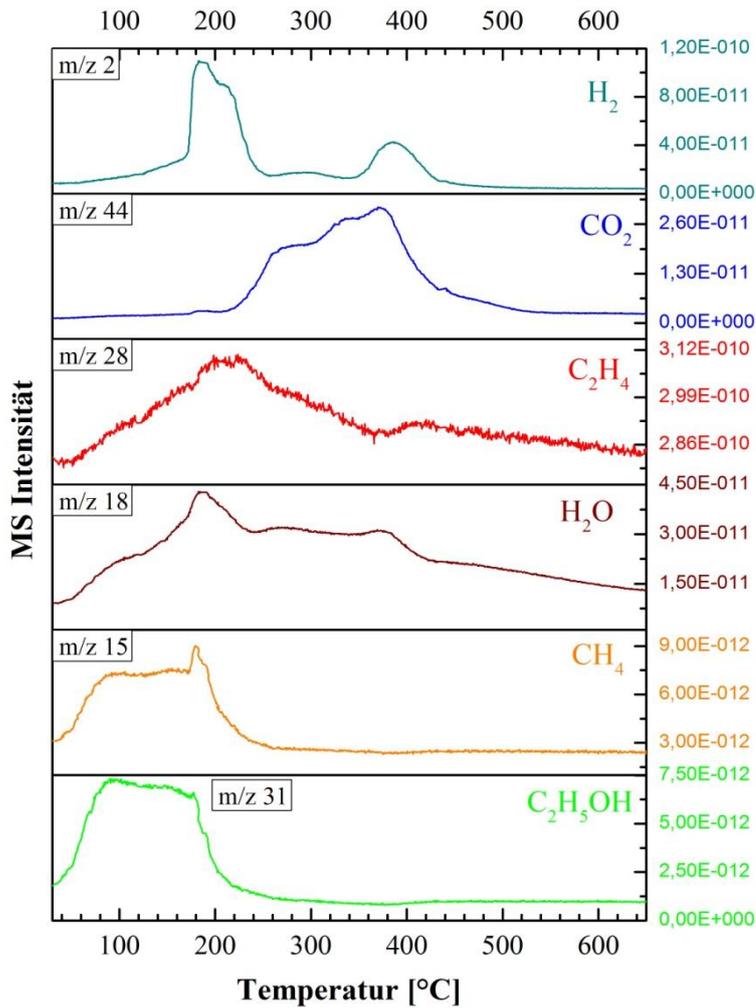


Abb. 4-29: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem 31CNZ.

4.2.8.2 Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse

Nach der Reduzierung des 31CNZ-Katalysators wurde die Dampfreformierung von Ethanol untersucht. Die beobachteten Produktselektivitäten und die Umsetzung von Ethanol wurden als Temperatur in der Abb. 4-30 dargestellt. Die vollständige Umsetzung von Ethanol wurde bei 500 °C beobachtet. Bei 300 °C erfolgte eine Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd. Außerdem fand bei 400 °C die Bildung von Aceton gemäß Gl. 2-11 statt.

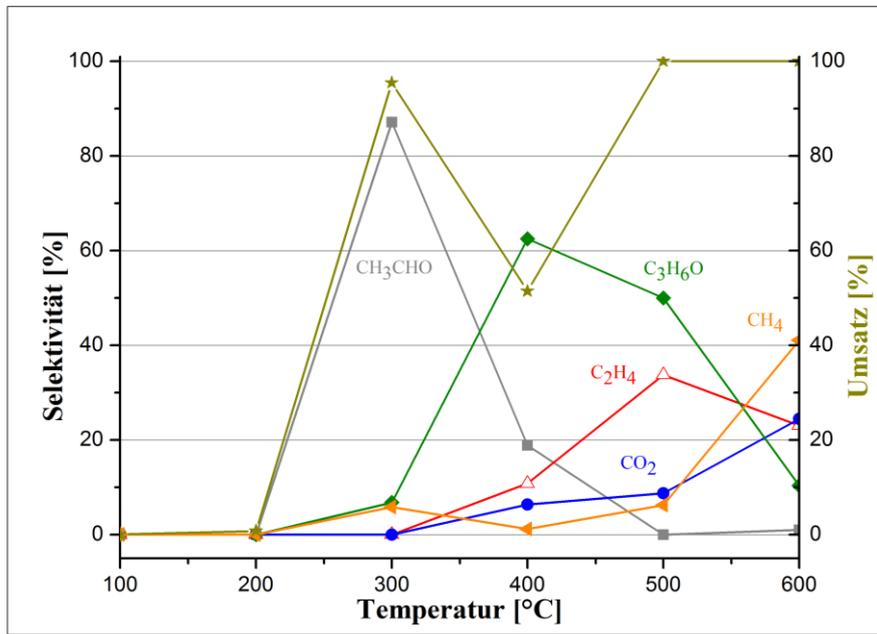


Abb. 4-30: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem 31CNZ.

Wie aus *Abb. 4-31* ersichtlich, setzte die Wasserstoffbildung ab 300 °C ein. Während der Katalysator im niedrigen T-Bereich und bei 600 °C deaktiviert, wies er eine stabile H₂-Produktion bei 500 °C auf.

Anhand der Fragmentierung konnte die Bildung von Ethen bei 250 °C nachgewiesen werden, während bei einer Temperatur über 500 °C eine CO-Bildung erfolgte, d.h. im mittleren Temperaturbereich (~300 °C) wurden H₂, CO₂, Ethen und Acetaldehyd, bei hohen Temperaturen hauptsächlich H₂, CO und CO₂ gebildet.

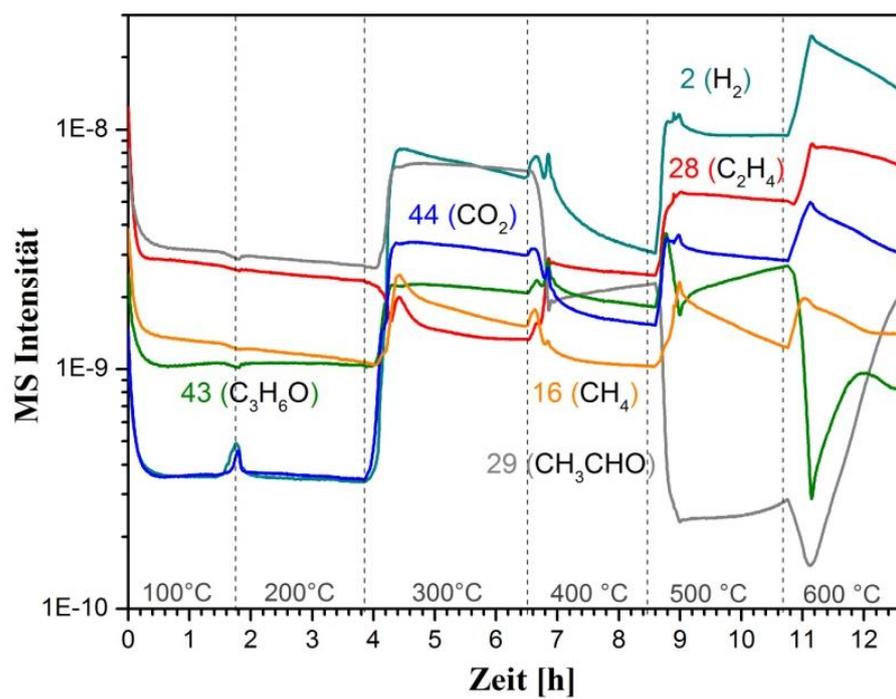


Abb. 4-31: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf 31CNZ.

4.2.9 11CNZ (Bimetallischer CuNi 1:1 auf ZrO₂)

4.2.9.1 Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD

In diesem Fall wurde ein 11CNZ (2,5% Cu-2,5% Ni) zu Versuchszwecken herangezogen, um den Einfluss verschiedener Beladungen von Cu und Ni bei bimetallic Katalysatoren zu untersuchen.

Das IR-Spektrum wurde vor und nach der Ethanol-Adsorption bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen und in *Abb. 4-32* aufgezeichnet. Das Spektrum zeigt gleiche Oberflächenspezies mit leichte Verschiebungen ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$) wie bei CZ.

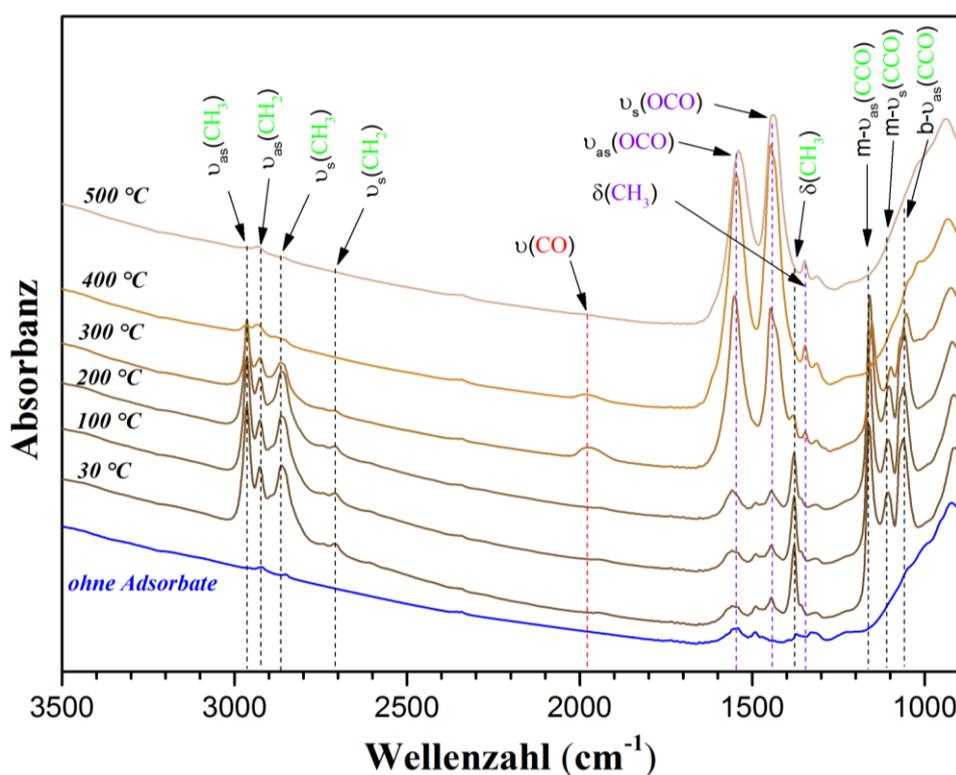


Abb. 4-32: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem 11CNZ.

Abb. 4-33 zeigt die Ethanol-desorption zwischen 60 °C und 240 °C. Ab 200 °C sah man eine deutliche Wasserbildung. Die Wasserstoffbildung erfolgte von 100 °C bis 250 °C durch Dehydrierung von Ethanol. Die weitere Produktion von H₂ und CO₂ war wahrscheinlich auf Dampfreformierung durch chemisorbiertes Wasser von Ethanol und gebildetem Methan zurückzuführen.

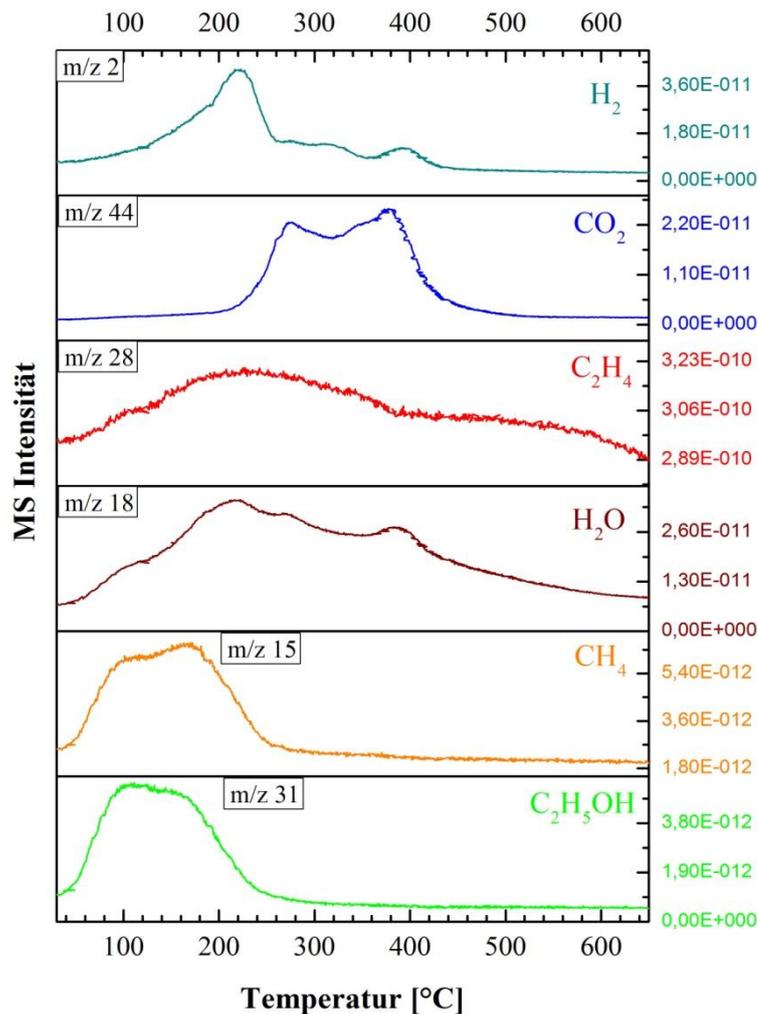


Abb. 4-33: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem 11CNZ.

4.2.9.2 Katalytischer Test: GC und MS-Analyse

Abb. 4-34 zeigt den Reaktionstemperatur-Effekt auf die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität zu den Reaktionsprodukten am reduzierten 11CNZ- Katalysator während der Ethanoldampfreformierung. Die Ergebnisse waren sehr ähnlich wie an NZ. Bei 300 °C zeigte der Katalysator statt der Ethylenbildung eine geringe Selektivität zur Bildung von Aceton. Im niedrigen Temperaturbereich wurde Acetaldehyd als Hauptprodukt neben H₂ detektiert, bei höheren Temperaturen wurden hauptsächlich CH₄ und CO₂ gebildet.

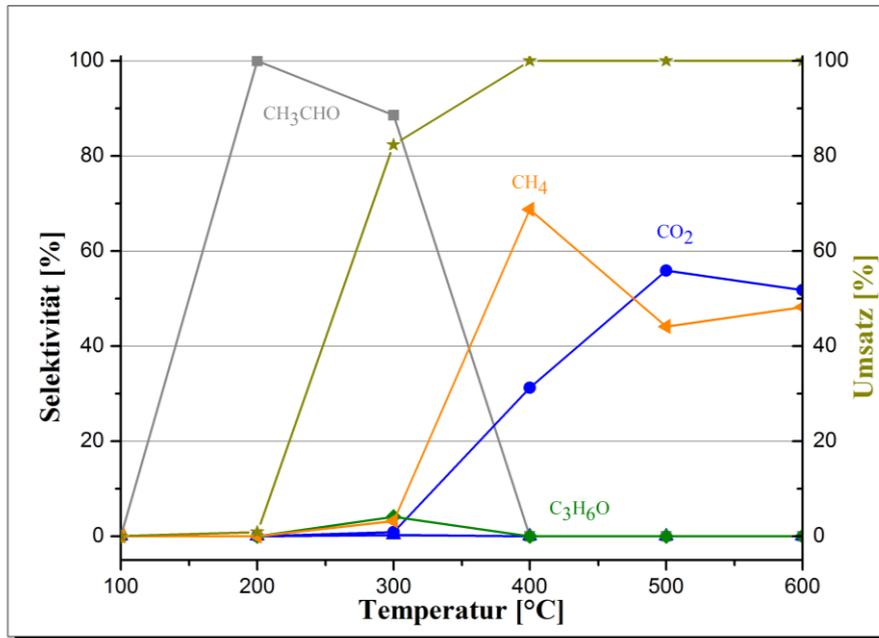


Abb. 4-34: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem 11CNZ.

Auch die während der Ethanoldampfreformierung aufgenommenen MS-Kurven (dargestellt in *Abb. 4-35*) zeigen sehr ähnliche Ergebnisse wie an NZ, wobei die Stabilität des 11CNZ-Katalysators bei höheren Temperaturen besser als an NZ war.

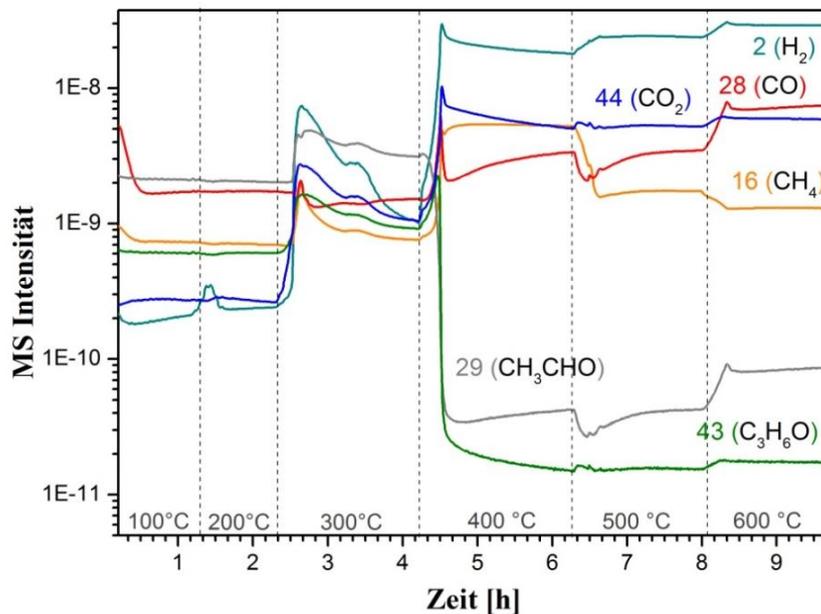


Abb. 4-35: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf 11CNZ.

4.2.10 13CNZ (Bimetallischer CuNi 1:3 auf ZrO₂)

4.2.10.1 Adsorptions- und Desorptionsstudien von Ethanol: IR und TPD

Abb. 4-36 zeigt das IR-Spektrum vor und nach der Ethanol-Adsorption bei unterschiedlichen Temperaturen auf einem 13CNZ-Katalysator. Das Spektrum weist auf die Anwesenheit der gleichen Oberflächenspezies wie bei CZ, 31CNZ und 11CNZ hin, aber die CO-Bildung erfolgte bei deutlich niedrigerer Temperatur (s. Bande 1990 cm⁻¹).

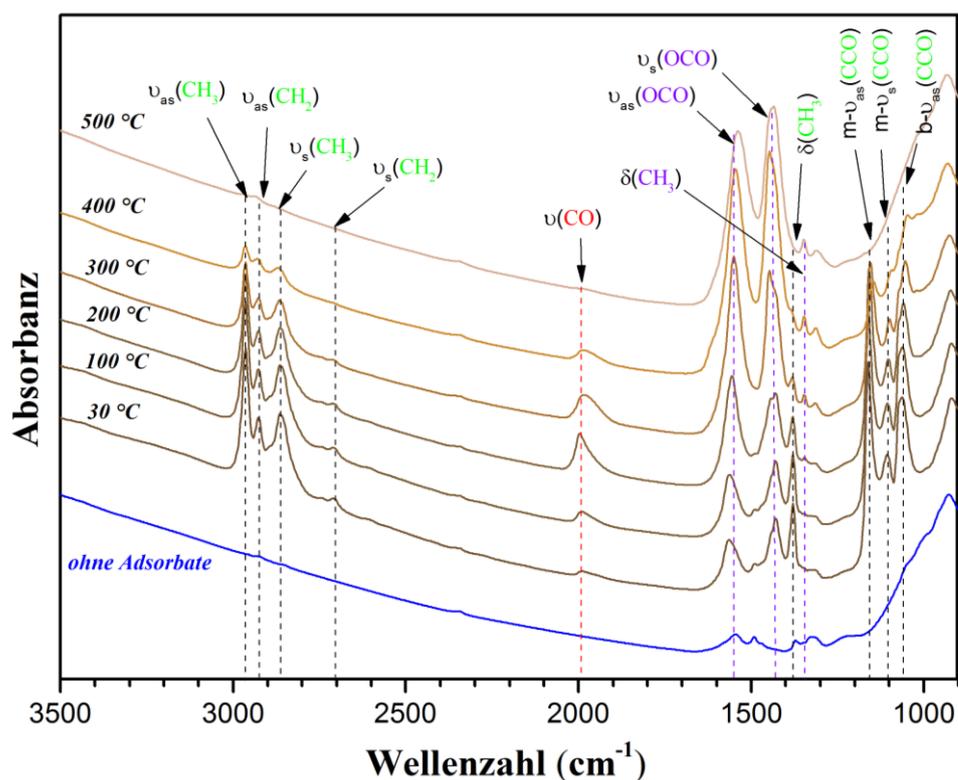


Abb. 4-36: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem 13CNZ.

Wie in der Abb. 4-37 ersichtlich, erfolgte die Desorption von Ethanol zwischen 60 °C und 220 °C. Im niedrigen T-Bereich wurde die Dehydrierung zu Acetaldehyd und H₂ beobachtet. Ab 250 °C fand die Zersetzung von Ethanol statt, die dann in der Folge zur Produktion von CO, CO₂, CH₄ und H₂ führte.

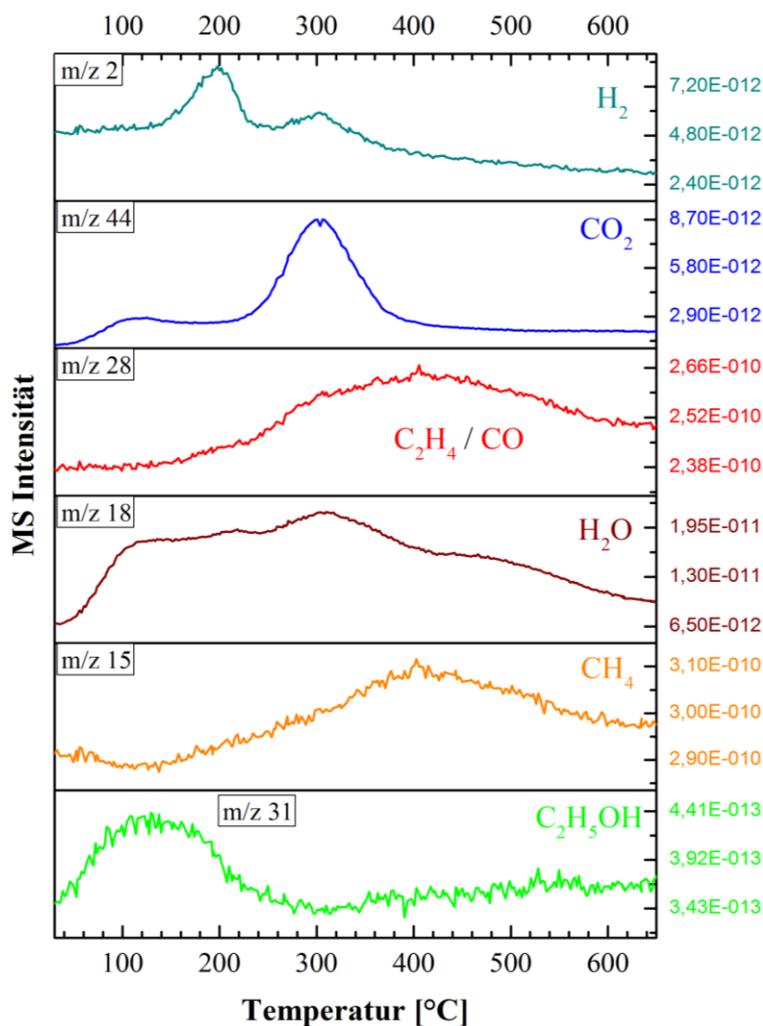


Abb. 4-37: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem 13CNZ.

4.2.10.2 Katalytischer Test: GC- und MS-Analyse

Abb. 4-38 zeigt den Reaktionstemperatur-Effekt für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität zu den Reaktionsprodukten auf einem reduzierten 13CNZ-Katalysator während der Ethanoldampfreformierung. Die vollständige Umsetzung von Ethanol wurde bei 400 °C beobachtet. Die Reaktionsprodukte waren ab 400 °C gleich wie bei NZ und 11CNZ, außer, dass an 13CNZ weder Ethen noch Aceton (unter 400 °C) gebildet wurden. Bei höheren Temperaturen war die Selektivität zu C₁-Produkten höher, was durch den höheren Gehalt an Ni erklärt werden kann.

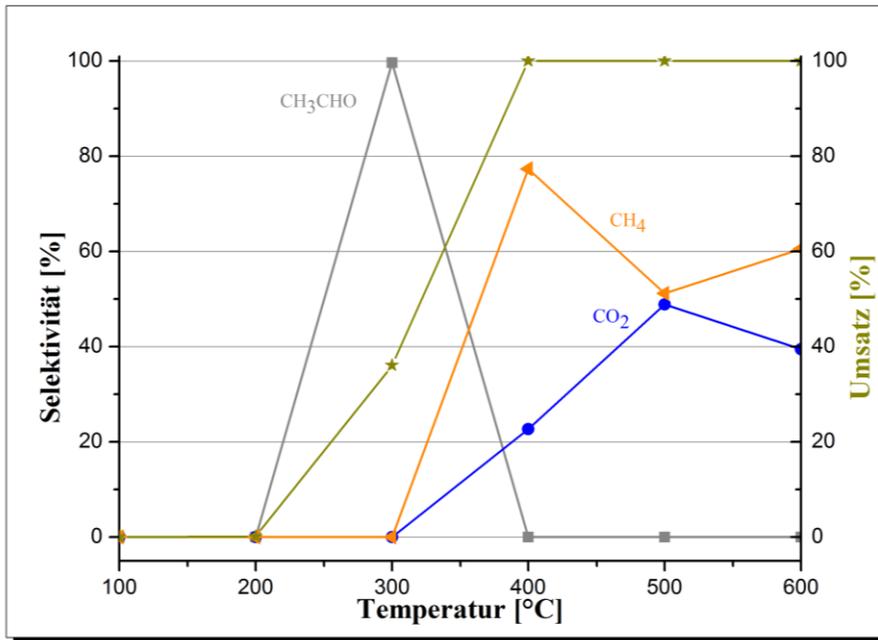


Abb. 4-38: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem 13CNZ.

Abb. 4-39 zeigt ebenfalls dieselben Ergebnisse wie 11CNZ. Im Unterschied zu 11CNZ wurde hier ab 400 °C weniger CO₂ beobachtet.

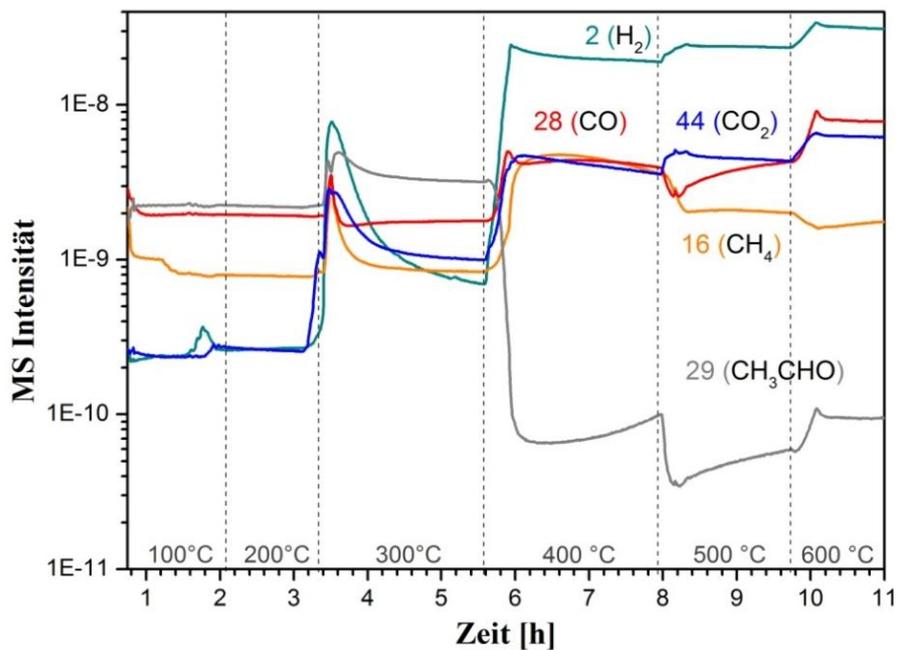


Abb. 4-39: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf 13CNZ.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Diskussion

5.1 FTIR Untersuchung der Adsorption von Ethanol

Das Ziel der FTIR-Messungen ist es, nach der Ethanol-Adsorption auf verschiedene Katalysatoren bei Abwesenheit von Wasser und Luft die gebildete Oberflächenspezies und ihre Desorptionstemperatur zu identifizieren [32]. Fast alle Katalysatoren wiesen die gleichen Oberflächenspezies auf. Die Banden zwischen $2970\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ wurden Streckenschwingungen von -CH_3 und -CH_2 der Ethoxygruppen zugeschrieben. Die Ethoxygruppen wurden schon bei Raumtemperatur beobachtet. Die Intensitätsverringerng der Ethoxy-Banden beim Heizen zeigt, dass eine Desorption von Ethanol sowie eine Umwandlung in andere Spezies (zum Beispiel Carbonate und/ oder Acetate) mit zunehmender Temperatur stattfand.

Die vollständige Desorption der Ethoxy-Gruppen wurde bei ZnO-Katalysatoren ab $300\text{ }^\circ\text{C}$ und bei ZrO_2 -Katalysatoren ab $400\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Bei allen auf ZnO-basierenden Materialien wurde aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche (siehe *Tabelle 4.1*) eine geringere Intensität der IR-Banden als bei ZrO_2 -basierten Katalysatoren beobachtet. Zusätzlich können am ZrO_2 vorhandene saure Zentren Adsorptionsplätze für Ethanol zur Verfügung stellen [29].

Durch Oxidationsreaktion von Ethoxygruppen mit dem Gitter-Sauerstoff des Trägeroxids bzw. nicht vollständig reduzierter Metalloxide können Acetat-Spezies gebildet werden [25, 30, 33], die anschließend durch die C-C Bindungsspaltung und durch weitere Oxidation in Carbonat-Spezies umgewandelt werden. Die oberflächengebundenen Carbonate und/oder Acetat-Spezies wurden überwiegend ab $300\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet.

Cu-beladenes ZnO und ZrO_2 zeigten die charakteristischen CO-Schwingungen von verbrückend gebundenem CO bei 1978 und 1970 cm^{-1} auf.

Bei Ni-beladenen mono- und bimetallischen ZrO_2 -Katalysatoren wurden bei 2032 cm^{-1} linear und bei 1865 cm^{-1} verbrückend (NZ), bei 1972 cm^{-1} (31CNZ), 1978 cm^{-1} (11CNZ) und 1990 cm^{-1} (13CNZ) verbrückend gebundenes CO beobachtet, wobei das Ni-beladene ZnO nur bei 2032 cm^{-1} ein linear gebundenes CO zeigte.

5.2 Ethanol TPD

Die TPD-Profile zeigten die Desorptionsspezies (wie molekulares Ethanol, H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O , C_2H_4 , Acetaldehyd und Aceton) nach der Ethanol-Adsorption an den verschiedenen Katalysatoren. Das Ethanol kann undissoziiert oder dissoziativ als Ethoxy an der Oberfläche adsorbiert werden. Bei allen Katalysatoren wurde beobachtet, dass das molekulare Ethanol zwischen $50\text{ }^\circ\text{C}$ und $300\text{ }^\circ\text{C}$ desorbiert wurde (*Abb. 2-1* und *Abb. 2-2*).

Die Bildung und Desorption von Acetaldehyd erfolgte durch die Dehydrierung von Ethanol über Spaltung der O-H- und einer C-H-Bindung. Dabei entstand auf der Oberfläche des Katalysators eine intermediäre Ethoxy-Spezies über dissoziativer Adsorption von Ethanol, welche nach weiterer Wasserstoffabspaltung als Acetaldehyd desorbiert (*Abb. 2-2*). Die Dehydrierungsreaktion zu Acetaldehyd wurde fast auf allen Katalysatoren, außer am ZrO_2 -Träger (ohne Metallbeladung), unter $300\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Bei höheren Temperaturen reagiert Acetaldehyd vermutlich rasch weiter.

Die Zersetzung des Ethanols erfolgte durch C-C-Bindungsspaltung, wodurch CO_2 , CH_4 und H_2 produziert wurden (*Abb. 2-3*). Die Zersetzungsreaktion wurde über allen Materialien bei höheren Reaktionstemperaturen (über $300\text{ }^\circ\text{C}$) beobachtet. Insbesondere bei den Ni-hältigen Katalysatoren spielte sie eine wichtige Rolle. Die bimetallischen ZrO_2 -geträgerten Katalysatoren zeigten bei niedriger Temperatur ähnliche Oberflächenprozesse wie Cu, in höheren Temperaturbereichen verhalten sie sich ähnlich wie Ni.

Die Dehydratisierung wird typischerweise durch saure Zentren katalysiert. Dies erfolgte durch dissoziative Adsorption von Ethanol, wobei eine C-O-Bindungsspaltung stattfand und dadurch an der Oberfläche intermediäre Ethyl- und Hydroxyl-Gruppen gebildet wurden (*Abb. 2-4*). Diese wurden in weiterer Folge als Ethen und Wasser desorbiert. Bei allen ZrO_2 -geträgerten Katalysatoren wurde aufgrund seiner sauren Zentren eine Dehydratisierung beobachtet, im Gegensatz zu ZnO.

Abschließend wurde beobachtet, dass H_2 über mono- und bimetallischen Ni-hältigen Katalysatoren in größeren Mengen produziert wurde.

Generell sind bei niedrigen Temperaturen die Dehydrierung zu Acetaldehyd bei allen Katalysatoren (außer ZrO_2) und eine Dehydratisierung zu Ethen (ZrO_2 und mono- und bimetallische ZrO_2 -geträgte Katalysatoren) begünstigt, während bei höheren Temperaturen

die Selektivität zu C₁-Komponenten steigt, die durch Ethanol-Zersetzung und Reformierung gebildet wurden.

5.3 Katalytische Ethanoldampfreformierung

In der katalytischen Dampfreformierung von Ethanol wurden H₂, Acetaldehyd, Aceton, Ethen, Methan, CO₂, CO und Propan als Produkte detektiert. Der H₂ wurde mittels Massenspektrometrie nachgewiesen. Die kohlenstoffhaltigen Produkte wurden zusätzlich mittels GC quantifiziert.

Der Umsatz von Ethanol wurde mit der *Gleichung 3-1* und die Selektivität zu den jeweiligen Produkten mit der *Gleichung 3-2* berechnet.

Die Reaktionswege, die bei der Ethanol-Dampfreformierung auftreten können, waren abhängig von den Reaktionstemperaturen, den verwendeten Trägeroxiden sowie den eingesetzten Metallkomponenten und Metallkatalysatoren (siehe *Abb. 5-1*).

Über allen Katalysatoren außer am ZrO₂-Träger wurde als Hauptprodukt bei niedriger Temperatur (300°C) Acetaldehyd detektiert. An ZrO₂ fand aufgrund der sauren Zentren die Ethanoldehydratisierung zu Ethen als Hauptprodukt statt. Die 100%-ige Umsetzung von Ethanol wurde an ZrO₂ bei 400 °C und an ZnO bei 600 °C festgestellt.

An monometallischen Cu-Katalysatoren erfolgt hauptsächlich eine Dehydrierung zu Acetaldehyd. Bei ZnO mit steigender Cu-Beladung (10 CuZnO) tritt bei hoher Temperatur (500 °C) eine sehr hohe Selektivität (fast 80%) zur Acetonbildung auf, wobei diese an 5CuZnO nur ca. 20% betrug. An CZ erfolgte unterhalb von 400 °C ebenfalls eine Dehydrierung zu Acetaldehyd, aber oberhalb von 400 °C wies dieser Katalysator eine höhere Selektivität (zwischen 60~80%, *Abb. 4-18*) zu Ethen wie der ZrO₂-Träger auf. Weiters wurde bei höherer Temperatur eine geringere Selektivität zu Aceton und C₁-Produkten beobachtet.

Generell gibt es an Cu nur eine geringe Konzentration an C₁-Produkten.

Im Gegensatz dazu wurden über Ni-beladenen monometallischen Katalysatoren bei höheren Temperaturen (ab 400 °C) die C-C-Bindungsspaltung und dabei eine hohe Selektivität zu C₁-Produkten von fast 100% beobachtet. Eine geringere Menge an Ethen und Aceton wurde bei 400 °C an NiZnO detektiert.

Bei den bimetallicen ZrO₂-geträgerten Katalysatoren wurde der Einfluss von Cu und Ni mit verschiedenen Verhältnissen untersucht. Unterhalb von 400 °C wurde bei allen bimetallicen Katalysatoren eine hohe Selektivität zu Acetaldehyd durch Dehydrierung von

Ethanol beobachtet. Mit erhöhtem Ni-Gehalt wurde bei höherer Temperatur festgestellt, dass die Selektivität zu C₁-Produkten (13CNZ > 11CNZ >> 31CNZ) durch Zersetzung von Acetaldehyd und Ethanol zunimmt. Im Gegensatz dazu bewirkte eine Erhöhung des Cu-Gehalts eine höhere Selektivität zu Aceton und Ethen als C₁-Komponenten über 300 °C.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich bimetallische Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen ähnlich wie monometallische Cu- und bei höheren Temperaturen wie monometallische Ni-ZrO₂ Katalysatoren verhalten.

Insgesamt wurde auch festgestellt, dass Ni eine höhere Aktivität zur C-C-Bindungsspaltung (höhere Selektivität zu C₁-Produkten) aufweist, während Cu die Erhaltung von C-C-Bindungen (höhere Selektivität zu C₂- und C₃-Produkten) begünstigt.

An Ni-hältigen Katalysatoren spielte auch die Dampfreformierung von gebildetem Methan zu H₂ und CO eine Rolle bzw. die Methanisierung von CO, wobei CH₄ unter 500 °C und CO über 500 °C an NiZnO, NZ, 11CNZ und 13CNZ gebildet wurde.

Die Wasserstoffkonzentration erhöhte sich mit steigender Temperatur und die Ausbeute nahm in der Reihenfolge Ni > CuNi >> Cu > reines Trägeroxid zu.

Die bimetallischen 11CNZ- und 13CNZ-Katalysatoren zeigten bei der Wasserstoffbildung deutlich bessere Stabilität als monometallische Cu- und Ni-Beladene ZnO- und ZrO₂-Katalysatoren. Auch monometallische Ni-Beladung hat eine bessere Stabilität als Cu bei beiden Trägeroxiden (CuNi > Ni >> Cu).

Anschließend wurden die verschiedenen Reaktionswege, die bei der Dampfreformierung stattfinden können, analysiert, wobei herauskam, dass diese stark von den verwendeten Katalysatoren abhängen. Im *Abb. 5-1* ist die allgemeine Zusammenfassung zu sehen.

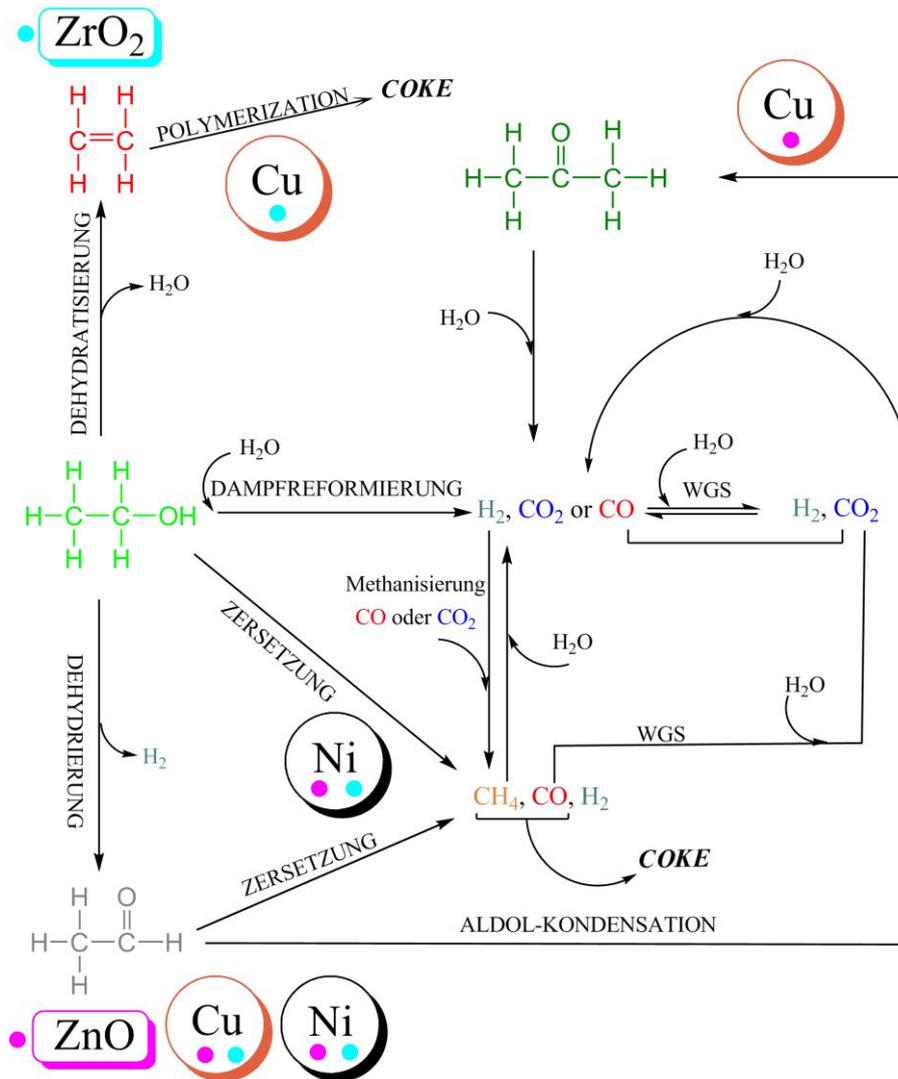


Abb. 5-1 Die Reaktionswege unter Verwendung verschiedener Katalysatoren bei der EDR.

Anhang A IR-Tabelle

Tabelle 6.1: Charakteristische Gruppen und ihre Schwingungen in der IR-Spektroskopie bei der Ethanol-Adsorption auf verschiedenen Katalysatoren.

	Co-ZrO ₂ [25]	Co-ZnO[26]	ZnO	ZrO ₂	Cu-ZnO	CZ	Ni-ZnO	NZ	31CNZ	11CNZ	13CNZ
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2970	2973	2961	2967	2961	2967	2961	2965	2964	2960	2965
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2867	2900	2862	2864	2860	2858	2860	2865	2857	2860	2862
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2928	2928	2920	2926	2926	2926	2923	2926	2926	2925	2926
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2710	2874	—	2711	2711	—	—	—	2708	2700	2705
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1381	1381	1385	1379	1380	1379	1380	1379	1378	1381	1379
$\nu_{\text{as}}(\text{m-CCO})$	1161	1100	1124	1163	1162	1160	1110	1159	1160	1162	1160
$\nu_{\text{s}}(\text{m-CCO})$	1110	—	—	1105	1105	1105	—	1108	1106	1104	1105
$\nu_{\text{as}}(\text{b-CCO})$	1066	1057	1065	1065	1065	1068	1060	1065	1065	1060	1059
$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	1552	1555	1559	1549	1553	1548	1550	1553	1553	1550	1548
$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	1441	1450	1435	1450	1443	1445	1442	1448	1445	1445	1447
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1346	1343	—	—	1344	1350	—	1350	1344	1345	1350
$\nu(\text{CO})$	—	—	—	—	1978 ^b	1970 ^b	2032 ^l	2042 ^l 1868 ^b	1972 ^b	1978 ^b	1990 ^b

l: linear

b: bridge

Anhang B Selektivität und Umsatz

Tabelle 6.2:Produktselektivitäten und Umsätze auf verschiedenen Katalysatoren.

ZnO							
T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	—	—	4,6
300	—	—	14,5	—	85,5	—	8,3
400	—	1,8	12,4	—	76,5	9,3	62,7
500	0,9	2,5	2,4	0,2	82,6	11,4	98,4
600	4,9	0,8	2,3	0,05	91,9	0	100

ZrO₂							
T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	—	—	3,2
300	8,8	—	88,9	2,3	—	—	2,8
400	3,7	3,8	89,2	3,3	—	—	100
500	32,3	6,7	60,3	0,7	—	—	100
600	48,4	11,9	39,6	0,1	—	—	100

CuZnO							
T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	100	—	14,5
300	—	—	—	—	100	—	90
400	—	0,9	8,4	0,1	78,9	11,7	54
500	1	3	1,2	0,4	76,9	17,5	98
600	6	1,5	2	0,2	89,2	1,1	100

10CuZnO							
T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	100	—	10,8
300	—	—	—	—	100	—	73
400	1	10,9	1,1	0,1	50,1	36,8	68
500	6,7	14,4	1,4	0,8	—	76,7	100
600	8,7	5,3	3,3	0,1	81,2	1,4	100

CZ

T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	100	—	36,8
300	—	0,8	0,5	—	96,3	2,4	73,4
400	2,6	3,8	76,6	2,5	—	14,5	95,3
500	21,5	6,2	65,7	0,5	—	6,1	100
600	19	9,9	58,9	—	—	12,2	100

NiZnO

T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	—	—	0
300	—	—	3,6	0,1	96,3	—	6,7
400	—	4,1	14,8	—	70,9	10,2	71,3
500	37,5	62,5	—	—	—	—	100
600	54	37,6	0,9	—	7,5	—	100

NZ							
T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	100	—	2,2
300	—	—	1,5	—	98,5	—	14,3
400	61,2	38,8	—	—	—	—	100
500	46,4	53,6	—	—	—	—	100
600	69,5	30,1	—	—	—	—	100

31CNZ							
T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	—	—	0,8
300	5,7	—	—	0,2	87,4	6,7	95,4
400	1,1	6,3	10,8	0,3	18,8	62,4	51,4
500	6,5	8,7	33,7	1,2	—	49,9	100
600	41	24,4	23	0,1	0,9	10,6	100

11CNZ

T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	100	—	0,8
300	3,2	0,9	—	0,2	88,6	4,1	82,3
400	68,7	31,3	—	—	—	—	100
500	44,2	55,8	—	—	—	—	100
600	48,3	51,7	—	—	—	—	100

13CNZ

T (°C)	Produktselektivität (%)						Umsatz (%)
	CO+CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
100	—	—	—	—	—	—	0
200	—	—	—	—	—	—	0,1
300	—	—	—	—	100	—	36
400	77,4	22,6	—	—	—	—	100
500	51,2	48,8	—	—	—	—	100
600	60,5	39,5	—	—	—	—	100

Anhang C

m/z-Werte

Tabelle 6.3: Die Moleküle und ihre Charakteristische m/z Fragmenten.

Molekül	m/z
Ethanol	31, 45, 46, 29
Wasser	18, 17
Acetaldehyd	29, 44, 43, 15
Aceton	43, 58, 14
Ethylen	28, 27, 26
Methan	16, 15, 14
CO	28
CO₂	44, 28, 16
H₂	2

Anhang D

Abkürzungen

EDR	Ethanol-Dampfreformierung
WGSR	Wasser-Gas-Shift Reaktionen
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
TPD	Temperatur-programmierten Desorption
GC	Gaschromatographie
TCD	Thermal Conductivity Detector (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)
FID	Flame ionization detector (Flammenionisationsdetektor)
Z	Zirconiumdioxid
CZ	Kupfer- Zirconiumdioxid
NZ	Nickel- Zirconiumdioxid
CNZ	Kupfer-Nickel- Zirconiumdioxid

Anhang E

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 1-1: Geschlossener Kohlenstoffzyklus bei der Nutzung von Bioethanol zum Beispiel als Treibstoffquelle.	10
Abb. 2-1: Assoziative Adsorption von Ethanol.	13
Abb. 2-2: Dissoziative Adsorption via O-H-Bindung, Dehydrierung zu Acetaldehyd und Aldol-Kondensation.	14
Abb. 2-3: Acetat- und/oder Carbonat-Bildung.	15
Abb. 2-4: Dissoziative Adsorption via C-O-Bindung und Deaktivierung.	15
Abb. 2-5: Mögliche Reaktionswege der Ethanol-Dampfreformierung.	16
Abb. 2-6: Ethanol-Umsatz als Funktion der Temperatur in der Ethanol-Dampfreformierung über verschiedenen Metalloxiden. Entnommen von [22].	18
Abb. 3-1 Experimenteller Aufbau für die IR-Messungen.	22
Abb. 3-2: Schematischer Aufbau der TPD-Apparatur.	23
Abb. 3-3: Schematischer Aufbau für die kinetischen Messungen.	25
Abb. 4-1: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem ZnO.	30
Abb. 4-2: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem ZnO.	31
Abb. 4-3: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf ZnO.	32
Abb. 4-4: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf ZnO.	32
Abb. 4-5: In-situ FTIR Spektrum auf vorbehandeltem ZrO ₂	33
Abb. 4-6: Ethanol TPD-Profil auf vorbehandeltem ZrO ₂	34
Abb. 4-7: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf ZrO ₂	35
Abb. 4-8: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf ZrO ₂	35
Abb. 4-9: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem CuZnO.	36
Abb. 4-10: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem CuZnO.	37
Abb. 4-11: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem CuZnO.	38

Abb. 4-12: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf CuZnO.	38
Abb. 4-13: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem 10CuZnO.	39
Abb. 4-14: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem 10CuZnO.	40
Abb. 4-15 In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf 10CuZnO.	41
Abb. 4-16: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem CZ.	42
Abb. 4-17: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem CZ.	43
Abb. 4-18: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem CZ.	44
Abb. 4-19: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf CZ.	44
Abb. 4-20: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem NiZnO.	45
Abb. 4-21: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem NiZnO.	46
Abb. 4-22: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem NiZnO.	47
Abb. 4-23: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf NiZnO.	48
Abb. 4-24: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem NZ.	49
Abb. 4-25: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem NZ.	50
Abb. 4-26: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem NZ.	51
Abb. 4-27: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf NZ.	52
Abb. 4-28: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem 31CNZ.	53
Abb. 4-29: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem 31CNZ.	54
Abb. 4-30: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem 31CNZ.	55
Abb. 4-31: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf 31CNZ.	56
Abb. 4-32: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem 11CNZ.	57
Abb. 4-33: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem 11CNZ.	58
Abb. 4-34: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem 11CNZ.	59

Abb. 4-35: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf 11CNZ.	59
Abb. 4-36: In-situ FTIR Spektrum von vorreduziertem 13CNZ.	60
Abb. 4-37: Ethanol TPD-Profil auf vorreduziertem 13CNZ.	61
Abb. 4-38: Effekt der Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Ethanol und die Selektivität der Reaktionsprodukte auf vorreduziertem 13CNZ.	62
Abb. 4-39: In-situ MS-Spektrum während der Dampfreformierung von Ethanol auf 13CNZ.	62
Abb. 5-1 Die Reaktionswege unter Verwendung verschiedener Katalysatoren bei der EDR.	67
Tabelle 3.1: Zusammensetzung der durch Imprägnierung von ZrO ₂ und ZnO hergestellten Katalysatoren und ihre Bezeichnungen.	21
Tabelle 3.2: Die GC-Einstellungen bei der EDR.	26
Tabelle 3.3: Parameter für die Reaktionsgemischzusammensetzung für die EDR.	27
Tabelle 4.1: N ₂ -Physisorptionsanalyse der Katalysatoren	28
Tabelle 6.1: Charakteristische Gruppen und ihre Schwingungen in der IR-Spektroskopie bei der Ethanol-Adsorption auf verschiedenen Katalysatoren.	68
Tabelle 6.2: Produktselektivitäten und Umsätze auf verschiedenen Katalysatoren.	69
Tabelle 6.3: Die Moleküle und ihre Charakteristische m/z Fragmenten.	74

Literaturverzeichnis

1. Ni, M., D.Y.C. Leung, and M.K.H. Leung, *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(15): p. 3238-3247.
2. Youn, M.H., et al., *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalysts supported on ZrO₂: Effect of preparation method of ZrO₂ support*. Int. J. Hydrogen Energy, 2008. **33**(24): p. 7457-7463.
3. Wang, W., et al., *Partial Oxidation of Ethanol to Hydrogen over Ni-Fe Catalysts*. Catalysis Letters, 2002. **81**(1-2): p. 63-68.
4. Mattos, L.V. and F.B. Noronha, *Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts*. Journal of Power Sources, 2005. **145**(1): p. 10-15.
5. Li, S., et al., *Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO₂ catalysts: Effect of support on product distribution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(3): p. 2940-2949.
6. Fatsikostas, A.N., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*. Catalysis Today, 2002. **75**(1-4): p. 145-155.
7. Yang, Y., J. Ma, and F. Wu, *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(7): p. 877-882.
8. Chiou, J.Y.Z., et al., *Surface area effect of zinc oxide for steam reforming of ethanol over supported-platinum catalysts*. e-J. Surf. Sci. Nanotechnol., 2012. **10**: p. 431-436.
9. *Bioethanol - the Climate-Cool Fuel: Biofuels For the Global Environment Fact Sheet*. Other Information: PBD: 17 Nov 1997. 1997. Medium: ED; Size: vp.
10. Haryanto, A., et al., *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review*. Energy Fuels, 2005. **19**(5): p. 2098-2106.
11. Song, H. *Catalytic hydrogen production from bioethanol*. 2012. InTech.
12. Bshish, A., et al., *Steam-reforming of ethanol for hydrogen production*. Chemical Papers, 2011. **65**(3): p. 251-266.
13. Raskó, J., A. Hancz, and A. Erdöhelyi, *Surface species and gas phase products in steam reforming of ethanol on TiO₂ and Rh/TiO₂*. Applied Catalysis A: General, 2004. **269**(1-2): p. 13-25.
14. Idriss, H., *Platinum Met. Rev.*, 2004. **48**(3): p. 105.
15. Kugai, J., S. Velu, and C. Song, *Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production*. Catalysis Letters, 2005. **101**(3-4): p. 255-264.
16. Grenoble, D.C., M.M. Estadt, and D.F. Ollis, *The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1981. **67**(1): p. 90-102.
17. Chang, F.-W., et al., *Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange*. Applied Catalysis A: General, 2006. **304**(0): p. 30-39.
18. Nishiguchi, T., et al., *Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone*. Applied Catalysis A: General, 2005. **279**(1-2): p. 273-277.
19. Kitla, A., O. Safonova, and K. Föttinger, *Infrared Studies on Bimetallic Copper/Nickel Catalysts Supported on Zirconia and Ceria/Zirconia*. Catalysis Letters, 2013. **143**(6): p. 517-530.

20. Mariño, F., et al., *Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni*. International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**(7): p. 665-668.
21. Velu, S., et al., *In situ XPS investigations of Cu_{1-x}Ni_xZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol*. Appl. Catal., B, 2005. **55**(4): p. 287-299.
22. Llorca, J., et al., *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts*. Chemical Communications, 2001(7): p. 641-642.
23. Fajardo, H., et al., *Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogen production*. Environmental Chemistry Letters, 2010. **8**(1): p. 79-85.
24. Benito, M., et al., *Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(1): p. 167-176.
25. Song, H. and U.S. Ozkan, *Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility*. Journal of Catalysis, 2009. **261**(1): p. 66-74.
26. Llorca, J., N. Homs, and P. Ramirez de la Piscina, *In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts*. Journal of Catalysis, 2004. **227**(2): p. 556-560.
27. Gao, J. and A.V. Teplyakov, *Surface species formed during thermal transformation of ethanol on ZnO powder*. Journal of Catalysis, 2013. **300**(0): p. 163-173.
28. Akiyama, M., Y. Oki, and M. Nagai, *Steam reforming of ethanol over carburized alkali-doped nickel on zirconia and various supports for hydrogen production*. Catalysis Today, 2012. **181**(1): p. 4-13.
29. Zhong, Z., et al., *The role of acidic sites and the catalytic reaction pathways on the Rh/ZrO₂ catalysts for ethanol steam reforming*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(5): p. 872-880.
30. Mattos, L.V. and F.B. Noronha, *The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol*. Journal of Power Sources, 2005. **152**(0): p. 50-59.
31. Matsumura, Y. and T. Nakamori, *Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature*. Applied Catalysis A: General, 2004. **258**(1): p. 107-114.
32. Cavallaro, S., Energy Fuels, 2000. **14**: p. 1195.
33. Martono, E., M.P. Hyman, and J.M. Vohs, *Reaction pathways for ethanol on model Co/ZnO(0001) catalysts*. Phys Chem Chem Phys, 2011. **13**(20): p. 9880-6.