



Jana Engeldinger (Autor)

Mechanistische Untersuchungen zur heterogen-katalysierten oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat

Jana Engeldinger

**Mechanistische Untersuchungen zur
heterogen-katalysierten oxidativen
Carbonylierung von Methanol zu
Dimethylcarbonat**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6124>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1 Einleitung

1.1 Motivation und Zielsetzung

Das Interesse an der „grünen“ Chemikalie Dimethylcarbonat (DMC) (Abb. 1-1) hat wegen seiner umweltfreundlichen Eigenschaften wie niedrige Toxizität und Bioakkumulation sowie

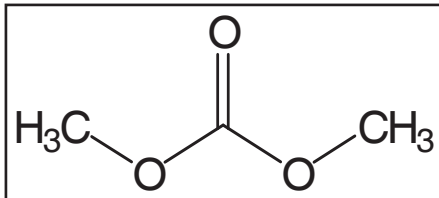
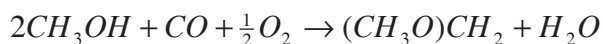


Abb. 1-1 Struktur von Dimethylcarbonat.

schnelle Bioabbaubarkeit in den letzten Jahren zugenommen.¹⁻⁵ Die wichtigsten Anwendungen sind als Monomer in einem phosgenfreien Polycarbonat-Prozess, als umweltverträgliche Alternative in Methylierungs- und Methoxycarbonylierungsreaktionen und als wichtigster Ersatzkandidat für den Kraftstoffzusatz Methyl-*tert.*-Butylether.^{1-4, 6, 7} Die bislang bekannten Synthesewege von DMC erfordern entweder die Verwendung von toxischen Komponenten wie Phosgen und Methylnitrit oder sind aufgrund zu geringer Ausbeuten, großer Mengen an unerwünschten Nebenprodukten und zu hoher Eduktkosten technisch und ökonomisch uninteressant.⁵⁻⁸ Die Kapazität des gängigen Carbonylierungsverfahrens mit Kupferchlorid (CuCl) in flüssiger Phase kann den steigenden Bedarf an DMC nicht decken. Einzig die oxidative Carbonylierung von Methanol (MeOH) zu DMC (Gl. 1-1) in der Gasphase mit kupferhaltigen Y-Zeolithen (CuY) als aktive Katalysatoren, gilt als alternative und ökonomisch attraktive Herstellungsmethode.^{1, 5, 7}



Gl. 1-1

Eine gezielte Optimierung dieses Prozesses ist nur durch Kenntnis des Reaktionsmechanismus möglich, der aber entweder als wenig detaillierte stöchiometrische Volumenreaktion oder als sehr detaillierte aber hypothetische Teilschritte ohne direkten Bezug zu katalytisch aktiven Zentren formuliert ist. Es existieren z. T. widersprüchliche Vorstellungen, insbesondere hinsichtlich der aktiven Cu-Zentren, der Funktion des Sauerstoffs (O₂) und dem Weg der Insertion von Kohlenmonoxid (CO).^{9, 10} Weiterhin sind die Oberflächenintermediate und deren Wechselwirkung mit dem Katalysator bisher nur unzureichend beschrieben. Hier zeigen sich die Unsicherheiten über den genauen Mechanismus, die aus den bisherigen Arbeiten zur Klärung mechanistischer Fragen resultieren. Diese beruhen nämlich größtenteils auf IR-Studien kombiniert mit kinetischen und katalytischen Studien zur Produktbildung in externen Testapparaturen.¹⁰⁻¹³ Arbeiten zur Anwendung von kombinierten in situ Techniken mit simultaner



Produktanalyse („Operando“) sind für die oxidative Carbonylierung nicht bekannt. Dabei bieten gerade Kopplungen verschiedener Methoden ein vollständigeres Bild des arbeitenden Katalysators.

Das Ziel der Arbeit bestand deshalb darin, durch den Einsatz von Operando-spektroskopischen Methoden den bisher unzureichend verstandenen Mechanismus der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat an Cu-haltigen Y-Zeolithen unter katalysenahen Reaktionsbedingungen aufzuklären.

Mit der Entwicklung und Erprobung einer neuartigen Methodenkopplung bestehend aus **D**iffuser **R**eflexions-**I**nfrarot-**F**ourier-**T**ransformations-**S**pektroskopie (DRIFTS), **U**V-**V**is-**D**iffuse **R**eflexions-**S**pektroskopie (UV-Vis-DRS) und **M**assenspektrometrie (MS) sollten spezifische Erkenntnisse hinsichtlich der Produktbildung, der Bildung adsorbierter Spezies und deren Umwandlung an der Katalysatoroberfläche sowie der Veränderungen von Oxidationszustand und Koordinationssphäre der Kupferspezies gewonnen werden. Bereits die Wechselwirkungen der Eduktkomponenten O₂, CO und MeOH - einzeln und als Gemisch - mit dem Katalysator können wichtige Fragen zum Reaktionsablauf klären, wie beispielsweise über die Natur und Wirkungsweise der katalytisch aktiven Zentren (Oxidationszustand und Koordinationssphäre der Cu-Spezies) und deren Veränderungen bei Wechselwirkung mit den Edukten sowie über die Bildung und Veränderung von Oberflächenadsorbaten im Verlauf der Reaktion und in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasmischung. Die Funktion des Sauerstoffs und dessen Rolle in Bezug auf selektive und nicht selektive Reaktionswege sind dabei von besonderem Interesse. Die Untersuchungen zu den Wechselwirkungen der Produktkomponenten Kohlendioxid (CO₂), Wasser (H₂O), DMC, Dimethoxymethan (DMM) und Methylformiat (MF) erlauben darüber hinaus Rückschlüsse auf Zersetzungsreaktionen oder Hydrolyse des Zielproduktes DMC sowie auf eine konkurrierende Adsorption von DMC, DMM und MF oder die Existenz eines gemeinsamen Intermediates. Der spektroskopische Reaktor sollte dabei wie ein Strömungsreaktor aufgebaut sein, so dass sich katalyseähnliche Reaktionsbedingungen realisieren lassen.

Operando-DRIFTS/MS-Untersuchungen unter SSITKA-Bedingungen (**S**teady **S**tate **I**sotopic **T**ransient **K**inetic **A**nalysis) sollten zusätzliche Informationen zum Mechanismus liefern. Durch den Wechsel zwischen normaler und isotoopenmarkierter Edukt-Gasmischung (¹³CO und ¹⁸O₂) nach Erreichen eines stationären Zustandes des Katalysators und Verfolgung des transienten Verlaufs des Isotopenaustauschs in Edukten und Produkten ist es möglich, zwischen aktiven und nicht aktiven Spezies sowie selektiven und unselektiven Reaktionswegen



zu unterscheiden. Diese Methodenkombination ist außerdem besonders gut geeignet, um den Weg einzelner Moleküle vom Edukt in das Produkt zu verfolgen und damit die Frage zur Insertion des CO und der Herkunft des Sauerstoffs aufzuklären.

Als Katalysatoren waren ausschließlich Cu-haltige Y-Zeolithe mit Cu-Gehalten von 0 % bis maximal 16 % vorgesehen, die mittels Imprägnierung hergestellt und bezüglich ihrer BET-Oberfläche, Kristallinität und Azidität sowie des Cu-Gehaltes, der Cu-Spezies und deren Platzierung im Y-Zeolithen charakterisiert werden sollten. Die Befunde der Charakterisierung sollen mit den spektroskopischen und katalytischen Ergebnissen korreliert werden und damit eine detaillierte Beschreibung des Reaktionsablaufes und der Wirkungsweise der Katalysatoren ermöglichen. Der dadurch erlangte Wissensstand dient letztendlich dazu, ein wissensbasiertes Katalysatordesign zu ermöglichen, um damit die Leistungsfähigkeit bisheriger Kupferkatalysatoren zu verbessern und Grundlagen für ein umweltfreundliches kontinuierliches Gasphasenverfahren zu schaffen.

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 Oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat

Die Katalysatorentwicklungen konzentrieren sich im Wesentlichen auf Cu-haltige Katalysatoren, wobei die Cu^+ -Kationen als aktive Spezies identifiziert wurden.^{9-11, 13-16} Unabhängig vom Träger haben sich insbesondere CuCl-haltige Katalysatoren als vorteilhaft erwiesen, deren Hydrolyseempfindlichkeit jedoch zur Salzsäure (HCl)-Freisetzung und zur Katalysatordeaktivierung führt.^{1, 7, 17} Da Chlorid nicht direkt für die kupferkatalysierte oxidative Carbonylierung, sondern für die Stabilität der Kupfer-Zentren z. B. auf Aktivkohle (AC) essentiell ist, konnten mit Zeolithen als Träger chloridfreie Katalysatoren entwickelt werden, bei denen die Kupferkationen durch das negativ geladene Gitter stabilisiert werden.^{1, 9} Dabei wird die Existenz eines einheitlichen Aktivzentrums Cu^+Z^- (Z^- symbolisiert das negativ geladene Zeolithgitter) angenommen. Als besonders aussichtsreich gelten Zeolithe mit der Faujasitstruktur, die aufgrund miteinander verknüpfter Hohlräume so weitporig sind, dass eine ungehinderte Diffusion des Produktes DMC aus dem Poreninneren an die Oberfläche möglich ist.^{9, 11, 14, 16} Die größeren Hohlräume, die sogenannten Superkäfige besitzen einen Durchmesser von 1,3 nm¹⁸ und die kleineren, die sogenannten Sodalithkäfige, einen Durchmesser von 0,66 nm.¹⁹ So konnte King⁹ beispielsweise zeigen, dass ein Katalysator ausgehend von CuCl und Zeolith Y, nicht nur höhere Produktivitäten für die DMC-Bildung, sondern auch eine geringere Desaktivierung aufwies als das korrespondierende CuCl_2/AC -System. Zhang et al.¹²



zeigten, dass ein niedrigeres Silizium/Aluminium-Verhältnis bei Faujasiten in direktem Zusammenhang mit einer höheren Aktivität und Selektivität bei der oxidativen Carbonylierung von MeOH steht. Dieses Verhalten liegt an der höheren Konzentration von Brønsted-aziden Zentren und damit einer höheren Kationenaustauschkapazität, so dass mehr katalytisch aktive Cu^+Z^- -Zentren zur Verfügung stehen. Richter et al.²⁰ berichteten erstmals über eine völlig halogenfreie Präparation von CuY-Katalysatoren ausgehend von Cu(II)-Salzlösungen und inerte Aktivierung bei hohen Temperaturen (700 – 750°C, je nach Cu-Gehalt). Diese chloridfreien Cu-Zeolith-Katalysatoren waren in der oxidativen Carbonylierung aktiv, wobei der beste Katalysator folgende Leistungsfähigkeit zeigte: 10 % MeOH-Umsatz, 70 % DMC-Selektivität, 7 % DMC-Ausbeute.

Der in der Literatur am häufigsten diskutierte Mechanismus zur oxidativen Carbonylierung von MeOH an Cu-haltigen Zeolithen lässt sich analog zum CuCl/AC-System in drei Schritte einteilen:

1. Adsorption von MeOH an Cu-Zentren und Bildung von Oberflächenmethoxy-Gruppen.
2. Insertion von CO in die O-Metall-Bindung unter Bildung von Carbo-Methoxy-Strukturen.
3. Reaktion der Carbo-Methoxy-Strukturen mit benachbarten Methoxy-Spezies oder mit MeOH aus der Gasphase zu DMC.

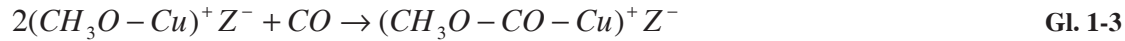
Die Formulierung des ersten Reaktionsschrittes basiert sowohl bei Anderson und Root,²¹ Zhang und Bell,¹⁰ als auch bei King^{9, 14} auf frühere Arbeiten von Romano et al.,²² der die molekulare Adsorption von MeOH an CuCl und die Bildung von Cu^{2+} -Methoxy-Chlorid beinhaltet (Gl. 1-2). Dabei erfordert die Bildung der Methoxide entweder Gasphasen- oder Oberflächensauerstoff des Katalysators. Analog dazu findet die Bildung eines Methoxy-Intermediats auch an Cu-haltigen Zeolithen statt. Durch den Nachweis, dass nur an Cu-haltigen Y-Zeolithen Oberflächenmethoxide nachgewiesen werden, wurde deren Lokalisierung am Kupfer identifiziert.⁹



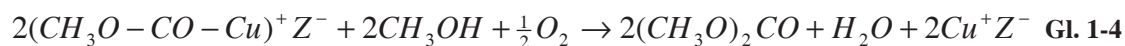
(Z⁻ = negativ geladenes Zeolithgitter)



Der zweite Schritt beruht nach Romano et al.,²² King⁹ sowie Anderson und Root¹¹ auf der bereits 1970 von Saegusa et al.²³ beschriebenen CO-Insertion in die Cu-O-Bindung des Methoxids und wird als geschwindigkeitsbestimmend für die DMC-Bildung angesehen (Gl. 1-3).



Bezüglich des Mechanismus der CO-Insertion herrschen unterschiedliche Auffassungen. Anderson und Root²¹ sind aufgrund kinetischer Studien von einem Eley-Rideal-Mechanismus überzeugt, bei dem Gasphasen-CO mit Oberflächen-Methoxy-Spezies reagieren, während adsorbiertes CO nicht an der Reaktion teilnimmt. Romano et al.²² beschreiben die Reaktion dagegen als Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zwischen adsorbiertem CO (Cu⁺-Carbonylkomplex) und adsorbierter Methoxy-Spezies. Die nach beiden Mechanismen gebildete labile Carbomethoxy-Verbindung reagiert dann sehr schnell entweder mit einem benachbarten Oberflächen-Methoxid oder mit MeOH aus der Gasphase zu DMC (Gl. 1-4).



Die hier beschriebenen Mechanismusvorstellungen basieren weitestgehend auf in situ-FTIR-Untersuchungen, die nur die Bildung von Methoxy-Spezies, die Adsorption von CO, sowie die Zersetzung von DMC eindeutig belegen, während der Ablauf des Transfers von CO zu den Oberflächen-Methoxy-Spezies nicht geklärt wurde. Vor allem die Carbo-Methoxy-Strukturen konnten erstens nicht eindeutig nachgewiesen werden und zweitens ist deren Bildung durch die Insertion von CO in Cu-Methoxid nur hypothetisch formuliert. Zhang und Bell¹⁰ sowie Zheng und Bell²⁴ vermuten deshalb eher eine Methylcarbonat-ähnliche Spezies als Intermediat, welche eine Bande um 1640 cm⁻¹ hervorruft. Da Monomethylcarbonat (MMC) als Folge der Zersetzungsreaktion von DMC nachgewiesen wurde,^{9, 25} ist die Bildung von DMC in umgekehrter Richtung über MMC denkbar. Durch in situ Ramanstudien zur Wechselwirkung von CO₂ und MeOH an Zirkoniumoxid (ZrO₂) ließ sich die Bildung von MMC durch Reaktion von Oberflächencarbonat-Spezies (durch CO₂-Adsorption) mit Methoxy-Spezies nachweisen.²⁶ Die Bildung von Carbonat-Spezies ist auch bei dem System CO/O₂/MeOH/Cu-Y-Zeolith denkbar.

Nebenprodukte der oxidativen Carbonylierung von Methanol sind Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM), Methylformiat (MF) und CO₂ (Abb. 1-2).^{27, 28} Bei der Bildung von DME handelt es sich um eine direkte sauer-katalysierte Dehydratisierungs-Reaktion von MeOH unter Freisetzung von Wasser.^{29, 30}

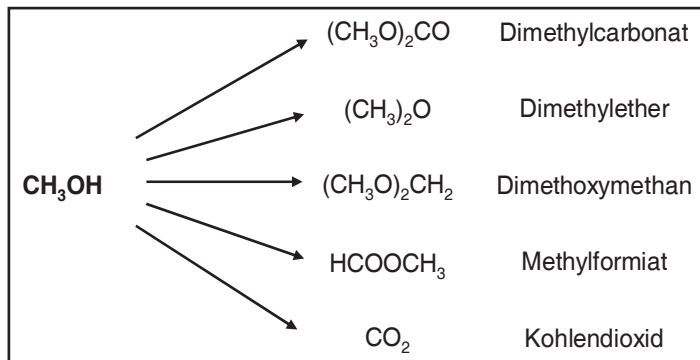


Abb. 1-2 Produkte der oxidativen Carbonylierung von MeOH.

Die Bildung von DMM, MF und CO_2 basiert auf dem gemeinsamen Intermediat Formaldehyd (FA), welches durch Oxidation der Methoxy-Spezies gebildet wird. DMM entsteht dann durch eine reversible Additionsreaktion von FA und MeOH über ein intermediäres Halbacetal. Die weitere Oxidation von FA über Dioxymethyl-

en (H_2COO) mit unmittelbarem Zerfall zu Formiat und anschließender Veresterung mit MeOH führt schließlich zu MF.^{29, 31-33} Die Tatsache, dass unter den Reaktionsprodukten kein FA gefunden wird, erklären Anderson und Root^{11, 21} dadurch, dass die Oxidation der Oberflächen-Methoxy-Spezies langsam und die Folge-Reaktionen ausgehend vom FA sehr schnell verlaufen. Takahashi et al.³⁴ vermuten dagegen, dass auch die Bildung von MF über das intermediäre Halbacetal abläuft. Ausgehend von Isotopenaustausch-Studien beschreiben sie einen Wasserstofftransfer zwischen dem Halbacetal und FA, der schließlich zu MF führt. Auch Zhang et al.¹⁰ gehen davon aus, dass co-adsorbiertes FA und MeOH zu einer intermediären Halbacetal-Spezies führen, welche dann mit MeOH zu DMM und H_2O oder mit weiterem FA zu MF und MeOH reagiert.

CO_2 wird hauptsächlich durch die Oxidation von CO gebildet.⁹ Die Bildung durch Totaloxidation von MeOH ist nach den theoretischen Berechnungen von Gomes und Gomes³¹ und den temperaturprogrammierten Desorptionsstudien von Poulston et al.³⁵ ebenfalls möglich.

1.2.2 Operando-Techniken

Die Kombination verschiedener spektroskopischer in situ Techniken hat den Vorteil, dass die spezifischen Informationen der einzelnen Methoden unter garantiert identischen Bedingungen erfasst werden und so mechanistische Einblicke unter realistischen Arbeitsbedingungen des Katalysators gewonnen werden können. In der letzten Dekade wurden mehrere Beispiele von kombinierten spektroskopischen Analysetechniken veröffentlicht, die in der Katalysatorcharakterisierung,³⁶ in der Katalysatorherstellung³⁷ sowie bei der Reaktionsverfolgung³⁸ Anwendung finden und das katalytische System von verschiedenen Perspektiven aus beleuchten. Einen detaillierten Überblick über die instrumentellen Entwicklungen, die mindestens zwei



spektroskopische Techniken in einer spektroskopischen Reaktionszelle vereinen und die Einblicke, die damit möglich sind, zeigen Tinnemans et al.³⁹ und Bentrup.⁴⁰

Seit 2002 tauchte erstmals der Begriff „Operando-Spektroskopie“ auf, der sich auf spektroskopische in situ Untersuchungen des Katalysators mit simultaner on-line Produktanalyse bezieht und von reinen spektroskopischen Arbeiten (in situ) abgrenzt.⁴¹ Die on-line Produktanalyse erlaubt die Erfassung kinetischer Daten, die direkt in Beziehung zu den spektroskopischen Daten stehen, die simultan gemessen wurden. Eine operando-spektroskopische Kopplung bestehend aus DRIFT-Spektroskopie, UV-Vis-DR-Spektroskopie und Massenspektrometrie ist bislang nicht bekannt, obwohl mit dieser Methodenkombinationen simultane Informationen zu den Veränderungen des Festkörpers, der adsorbierten Spezies und der Produkte in der Gasphase gewonnen werden können und die damit ein universell anwendbares Instrumentarium für die Untersuchung heterogen-katalysierter Reaktionen darstellt, insbesondere solcher, die an Übergangsmetallhaltigen Katalysatoren ablaufen.

Zur Aufklärung von Mechanismen und Kinetiken katalytischer Reaktionen wird seit einiger Zeit auf die Kopplung von in situ DRIFTS mit Transientenmethoden unter Verwendung isotoopenmarkierter Edukte zurückgegriffen, mit denen der Weg einzelner Moleküle vom Edukt in das Produkt verfolgt werden kann.^{42, 43} Besonders vielversprechend ist dabei der Austausch eines Reaktanden gegen sein Isotopomer während der Reaktion im chemisch stationären Zustand und Beobachtung der Produkte mit der Zeit (Steady State Isotopic Kinetic Analysis = SSITKA). Durch Kenntnisse über die Bildung und zeitliche Konzentrationsänderung von Oberflächenadsorbaten und Produkten mit gemischten Isotopen können Aussagen zu aktiven Intermediaten und damit zum Reaktionsmechanismus gemacht werden. So gilt eine Oberflächenspezies als Haupt-Reaktionsintermediat, wenn sie genau so schnell ausgetauscht wird wie das Reaktionsprodukt in der Gasphase, während ein signifikant langsamerer Wechsel auf ein untergeordnetes Reaktions-Intermediat oder eine inaktive „Spectator“-Spezies hindeutet.⁴⁴⁻⁴⁷ Isotopenaustauschexperimente werden in der heterogenen Katalyse zwar häufig eingesetzt, aber - aufgrund der schwierigen Analytik bei komplexen Reaktionssystemen - hauptsächlich für relativ einfache, nur wenige Komponenten umfassende Reaktionen, wie beispielsweise Wasser-Gas-Shift-Reaktionen,^{42, 45, 46, 48} CO-Hydrierung,⁴⁹⁻⁵¹ Hydroformylierung von Ethen,⁵² CO-Methanisierung,⁵³ selektive Reduktion von Stickoxiden^{54, 55} und diverse Sauerstoffaustauschreaktionen an Oxiden.⁵⁶⁻⁵⁹ Im Zusammenhang mit der oxidativen Carbonylierung von MeOH wurde bisher noch nicht über Isotopenaustauschexperimente oder gar von einer Kopplung bestehend aus in situ DRIFTS und SSITKA Technik berichtet.



2 Experimentelle Vorgehensweise

2.1 Operando-spektroskopische Methoden

Für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen sind Kenntnisse hinsichtlich der Produktbildung, der Bildung adsorbierter Spezies und deren Umwandlung an der Katalysatoroberfläche sowie der Veränderungen von Oxidationszustand und Koordinationssphäre der katalytisch aktiven Spezies notwendig. Besonders in situ spektroskopische Methoden eignen sich hervorragend, um den Katalysator unter realen Bedingungen zu beobachten. Zu diesem Zweck wurde eine neuartige Methodenkopplung von DRIFT- und UV-Vis-DR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie entwickelt und für die Untersuchungen zur oxidativen Gasphasencarbonylierung von MeOH zu DMC eingesetzt. Diese erstmals realisierte Kopplung ermöglicht die simultane Analyse von Adsorbaten an der Katalysatoroberfläche mittels DRIFTS, von Veränderungen der Koordinationssphäre der aktiven Cu-Spezies mittels UV-Vis-DRS und der Produktbildung mittels MS. Der Katalysator lag bei diesen Untersuchungen wie unter realen Bedingungen als Schüttung in einem beheizbaren Reaktor vor und wurde vom Reaktionsgas durchströmt. Durch Isotopenaustauschexperimente wurde der Weg einzelner Reaktanden über Oberflächenspezies bis hin zu den Produkten verfolgt und sehr wichtige Informationen über den Reaktionsmechanismus erhalten. Die simultane Detektion der markierten Adsorbate und Produkte ermöglichte außerdem die Unterscheidung zwischen aktiven und inaktiven Spezies.

Der experimentelle Aufbau (Abb. 2-1) lässt sich grob in die Gasversorgungs- und in die Analytikeinheit unterteilen. Die Gasversorgungsstation wurde so aufgebaut, dass eine reproduzierbare Dosierung der Trägergase Helium und Argon sowie der Edukte Methanol, Kohlenmonoxid und Sauerstoff gewährleistet ist. Die Analytikeinheit umfasst die Kopplung aus DRIFT- und UV-Vis-DR-Spektroskopie sowie die Massenspektrometrie.

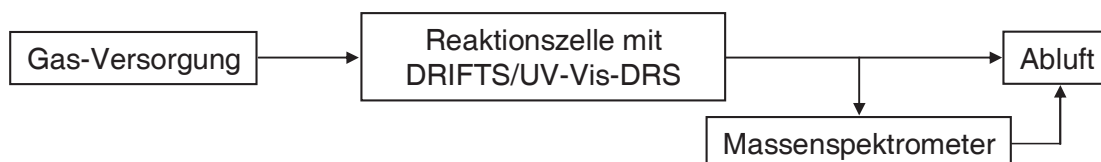


Abb. 2-1 Allgemeiner Aufbau.



2.1.1 Gasversorgung

Die Zusammensetzung der Gasmischungen wurde über Massendurchflussregler mit Hilfe eines Anzeige- und Steuerungssystems der Fa. *Bronkhorst Mättig GmbH* reguliert. Da die Massenstromregler werkseitig auf Standardgase eingestellt waren, erfolgte eine eigene Kalibrierung mit Hilfe der Blasen Zählmethode für die entsprechenden Gase.

Der Aufbau der Gasversorgung ist in Abb. 2-2 dargestellt. Kohlenmonoxid wurde als 5 %iges CO/Helium-Gemisch (*Air Liquide*) eingesetzt. Über einen Drei-Wege-Hahn konnte unter Er-

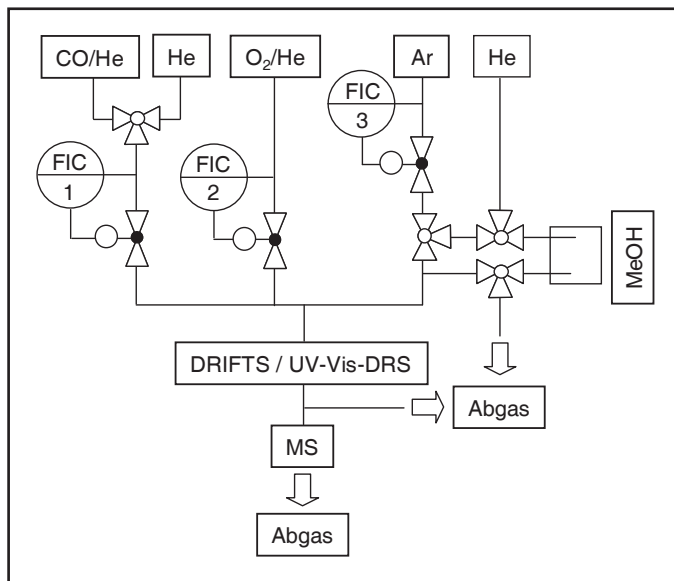


Abb. 2-2 Gasversorgung.

halt eines konstanten Volumenstroms von dem reinen Trägergasstrom Helium (He) (12,5 ml/min) auf das He/CO-Gemisch (12,5 ml/min) umgeschaltet werden. Der unvermeidliche Druckstoß beim Wechsel wurde von den Massenstromreglern ausgeglichen. Die Zumischung von MeOH erfolgte über einen temperierbaren Gassättiger, in dem die Flüssigkeit im Trägergasstrom angereichert wurde. Dabei wurde das Trägergas Argon (*AlphaGaz*) mit 12,5 ml/min

über eine Fritte fein verteilt und die MeOH-Konzentration (1,84 ml/min) über die Temperatur im Sättiger (20°C) eingestellt. Die Sättigung des Argons erfolgte unterhalb der Raumtemperatur, so dass keine Kondensation des MeOH in den Leitungen stattfinden konnte. Vor jedem Experiment wurde der Sättiger mit He über eine externe Leitung ausgegast, um Luft zu entfernen. Experimente mit diesem Aufbau dienten zur Untersuchung der Wechselwirkung einzelner Reaktanden mit dem Katalysator, so dass auf eine stöchiometrische Zusammensetzung verzichtet wurde.

Im Allgemeinen und wenn nicht anders angegeben wurden folgende Volumenströme verwendet (Tab. 2-1).



Tab. 2-1 Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches.

Gas	Volumenstrom [ml/min]	Volumenstromanteil [Vol.%]
Helium	11,87	41,88
Argon	12,5	44,11
Kohlenmonoxid	0,63	2,22
Sauerstoff	1,5	5,29
Methanol	1,84	6,49
Gesamt	28,34	100

Für die Isotopenaustauschexperimente musste die Gasversorgung so umgebaut werden, dass einerseits ein schnelles und störungsfreies Umschalten zwischen beiden Isotopen gewährleistet war und andererseits ein konstanter Volumenstrom während des Umschaltens erhalten blieb. Gleichzeitig sollte die Gaszusammensetzung bei diesen Versuchen der stöchiometrischen Zusammensetzung der Reaktion entsprechen (Gl. 1-1).

Die apparaturbedingte Zeitverzögerung beim Produktnachweis wurde mit einem inerten Marker erfasst. Argon schien zunächst als Marker gut geeignet zu sein, da es nicht auf dem Katalysator adsorbiert wird und durch seine Massezahlen $m/z = 20, 40$ massenspektrometrisch eindeutig detektiert werden kann. Allerdings zeigten Voruntersuchungen, dass bei Anwesenheit von Argon deutlich geringere Produkt- und Eduktmengen detektiert werden. Verantwortlich dafür war eine Ionensuppression an der Ionenquelle des Massenspektrometers,⁶⁰ in dessen Folge nicht mehr unterschieden werden konnte, ob die Abnahme der Produkte durch Isotopenaustausch oder durch Ionensuppression verursacht wurde. Aus diesem Grund wurde stattdessen ein 1 %iges Neon/He-Gemisch verwendet. Neon (Ne) kann ebenfalls durch die Massezahlen $m/z = 20, 22$ eindeutig identifiziert werden.

Die Isotopenaustauschexperimente wurden mit $^{16/18}\text{O}_2$ und $^{12/13}\text{CO}$ durchgeführt. Die Abb. 2-3 zeigt den Aufbau für die Arbeiten mit $^{16/18}\text{O}_2$.

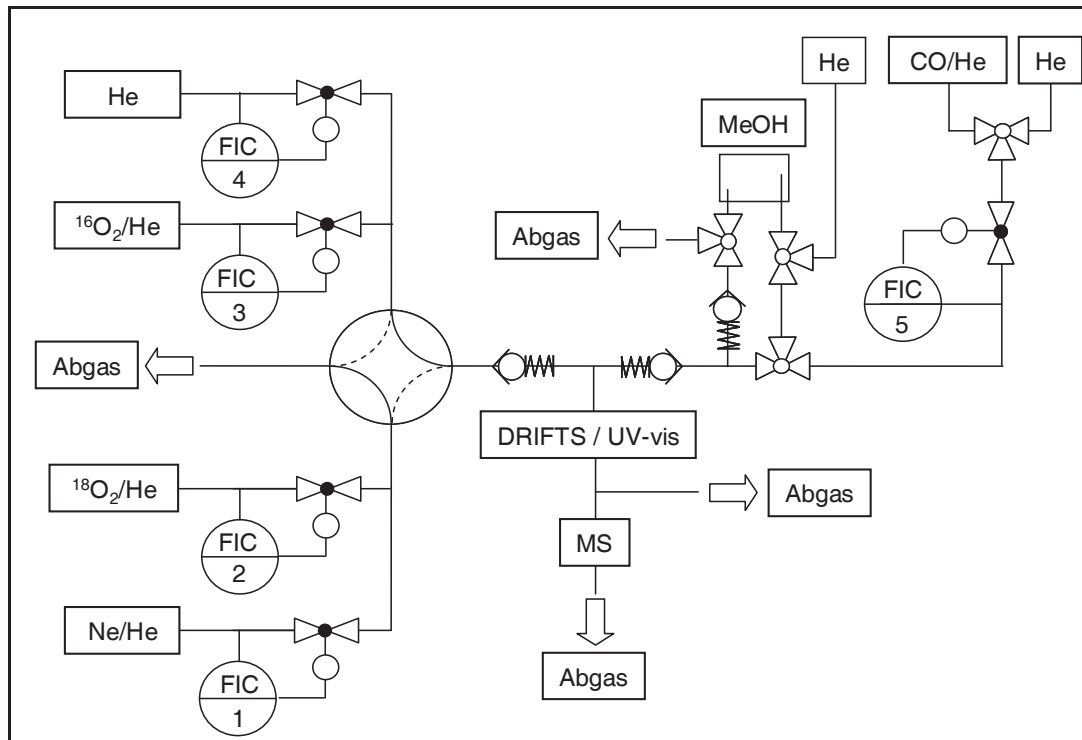


Abb. 2-3 Aufbau der Gasversorgung für die Isotopenaustauschexperimente mit $^{16/18}\text{O}_2$.

Beide Sauerstoffisotope lagen als 5 %ige Mischung in Helium ($^{18}\text{O}_2/\text{He}$: Linde, $^{16}\text{O}_2/\text{He}$: Air Liquide) vor und wurden mit einem Volumenstrom von 6,25 ml/min (0,31 ml/min O_2) durch die Reaktionszelle geleitet. Zu $^{18}\text{O}_2/\text{He}$ wurden noch 5 ml/min der einprozentigen Ne/He-Mischung (Air Liquide) zudosiert, während als Volumenausgleich zu $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ die gleiche Menge Helium dosiert wurde. Über ein Vierwege-Ventil konnte zwischen beiden Gasströmen schnell und störungsfrei umgeschaltet werden. Die Zudosierung der Reaktionsgase CO und MeOH fand über einen separaten Weg statt. Für die Zumischung von MeOH wurde Helium über Dreiwegehähne durch den Sättiger ($T = 14^\circ\text{C}$) geleitet. Bei Experimenten mit CO wurde anstelle des Trägergases Helium die 5 %ige CO/He-Mischung verwendet. Über ein T-Stück wurden der O_2/He - und der CO/MeOH/He-Gasstrom schließlich vereinigt und zur Reaktionszelle geführt. Der Einbau von Rückschlagventilen (Swagelok) verhinderte, dass ein Gasstrom den anderen zurückdrängt.

Die Tab. 2-2 gibt die Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches an, wenn alle Eduktkomponenten dosiert werden.

Tab. 2-2 Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches bei Verwendung von $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$.

MeOH/ $^{16}\text{O}_2$ /CO		
Gas	Volumenstrom [ml/min]	Volumenstromanteil [%]
He	22,82	91,17
$^{16}\text{O}_2$	0,31	1,24
CO	0,63	2,48
MeOH	1,27	5,07
Gesamt	25,03	100
MeOH/ $^{18}\text{O}_2$ /CO		
Gas	Volumenstrom [ml/min]	Volumenstromanteil [%]
He	22,77	90,97
$^{18}\text{O}_2$ (5% in He)	0,31	1,24
CO (5% in He)	0,63	2,48
Ne (1% in He)	0,05	0,20
MeOH	1,27	5,07
Gesamt	25,03	100

Der gesamte Volumenstrom betrug 25 ml/min mit einem MeOH-Anteil von 5,07 Vol%, einem CO-Anteil von 2,48 Vol% und einem O_2 -Anteil von 1,27 Vol% und entspricht der stöchiometrischen Reaktionszusammensetzung nach Gl. 1-1.

Für die Arbeiten mit $^{12/13}\text{CO}$ musste die bestehende Gasversorgungsstation erneut modifiziert werden (Abb. 2-4), um die gewünschte stöchiometrische Zusammensetzung einstellen zu können.

^{13}CO lag unverdünnt in einer 5 l Stahlflasche von *Linde* vor und war deshalb in einer speziellen, extra für diese Untersuchungen konstruierten Sicherheitsbox untergebracht, die ständig mit Druckluft gespült wurde. Während ^{12}CO als 5 %iges CO/He-Gemisch (*Air Liquide*) verwendet werden konnte, musste zu ^{13}CO die entsprechende Menge Ne/He dosiert werden, so dass ein $^{12}\text{CO}/\text{He}$ - bzw. $^{13}\text{CO}/\text{He}/\text{Ne}$ -Strom mit jeweils 5 % CO und einem Fluss von 12,5 ml/min resultierte. Sauerstoff und MeOH wurden über einen separaten Weg zugemischt. Dabei wurden entweder 12,5 ml/min He oder, bei Arbeiten mit Sauerstoff, 6,25 ml/min He und 6,25 ml/min O_2/He durch den Sättiger ($T = 14^\circ\text{C}$) geleitet. Die beiden Gasströme wurden wieder über ein T-Stück, ausgestattet mit Rückschlagventile zusammengeführt und gelangten dann zur Reaktionszelle.

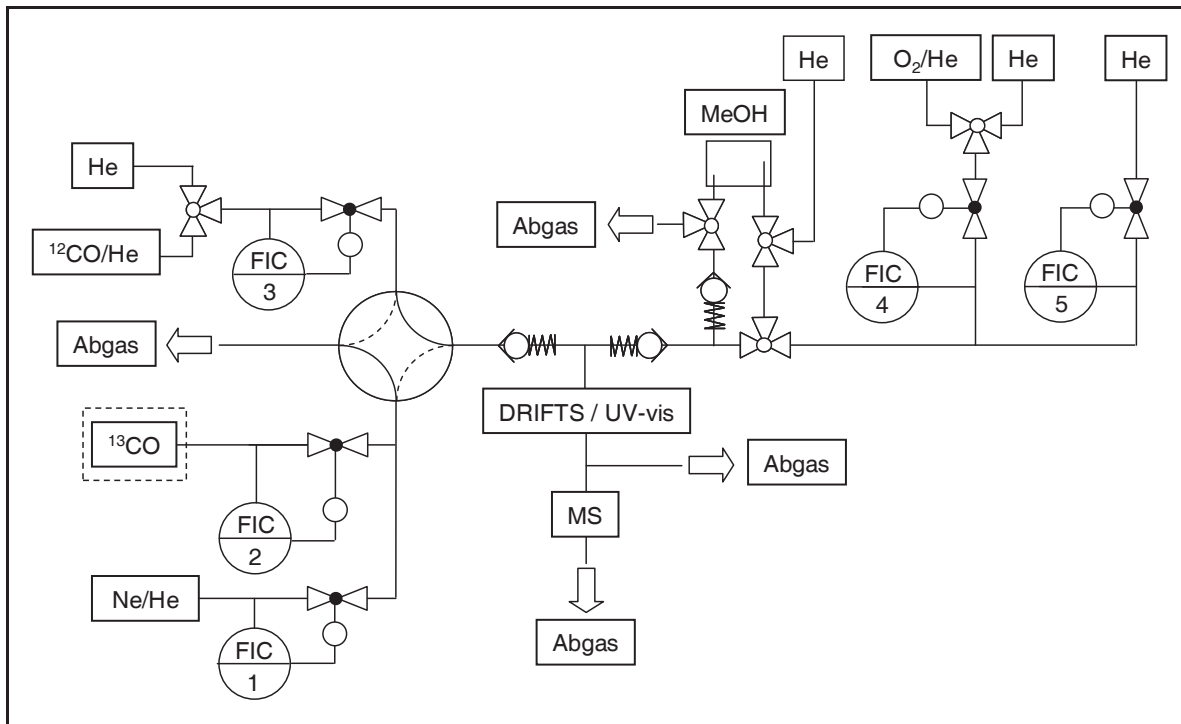


Abb. 2-4 Aufbau der Gasversorgung für die Isotopenaustauschexperimente mit $^{12/13}\text{CO}$.

Werden alle Reaktanden simultan zudosiert, ergibt sich die in Tab. 2-3 angegebene Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches.

Tab. 2-3 Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches bei Verwendung von ^{12}CO und ^{13}CO .

$\text{MeOH/O}_2/^{12}\text{CO}$		
Gas	Volumenstrom [ml/min]	Volumenstromanteil [%]
He	24,06	91,59
O_2	0,31	1,18
^{12}CO	0,63	2,40
MeOH	1,27	4,83
Gesamt	26,27	100
$\text{MeOH/O}_2/^{13}\text{CO}$		
Gas	Volumenstrom [ml/min]	Volumenstromanteil [%]
He	23,94	91,13
O_2	0,31	1,18
^{13}CO	0,63	2,40
Ne	0,12	0,46
MeOH	1,27	4,83
Gesamt	26,27	100