



Doctoral Thesis

Kinetische Untersuchungen des Methanolreforming und der Wassergaskonvertierungsreaktion in einem konzentrationsgeregelten Kreislaufreaktor

Author(s):

Dümpelmann, Ralf

Publication Date:

1992

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000695978> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Kinetische Untersuchungen des Methanolreforming
und der Wassergaskonvertierungsreaktion in einem
konzentrationsgeregelten Kreislaufreaktor**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
RALF DÜMPELMANN
Dipl.Chem.-Ing. ETH
geboren am 2. Dezember 1961
von Deutschland

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Bäiker, Referent
Prof. Dr. D.W.T. Rippin, Korreferent

Summary

It was the aim of the present study to accomplish a detailed description of the kinetics and the rate-determining steps (RDS) of the methanol-steam reforming reaction using a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst.

The overall reaction system is described by 3 reactions (methanol to CO and CO₂ and the watergas-shift reaction (WGSR)) of which only two are linearly independent. Consequently, it is generally not possible to determine the three reaction rates from the two measurable rates of formation. The problem was solved by setting the components of the watergas-shift reaction (WGSR) to thermodynamic equilibrium. Thus it was conclusively shown that methanol reacts preferentially to CO₂ (> 90%) and that the reaction of methanol to CO was negligible (< 10%) under the studied conditions.

Equilibrium of the WGSR under steady-state flow conditions was realized by using a computerized concentration controller and an internal recycle reactor. The partial pressures of each component were set individually by controlled feeding of all reactants and products including inert gas. The control algorithm was easy to use and reliable, with no parameters necessary.

The recycle reactor was operated in the absence of significant gradients. The influence of (both axial and external) concentration and temperature gradients on the reaction rate was calculated in terms of a new 'recycle efficiency' factor. This concept was experimentally confirmed and allowed the determination of 'gradientless' conditions. In particular, the quantitative consideration of axial temperature gradients adds an important feature to known criteria.

The apparent activation energy of the methanol reaction to CO₂ was determined under constant concentrations and equilibrium of the WGSR: Cu/ZnO/Al₂O₃: 93 ± 5 kJ/mol (G 66A, Südchemie), Cu/ZrO₂: 60 - 80 kJ/mol and Cu/Cr₂O₃: 60 - 70 kJ/mol (Cu-0203 T, Engelhardt). Pore diffusion effects were only observed with catalyst pellets.

Further kinetic experiments were performed at 514 K and variation of the standard conditions: partial pressures (CH₃OH, H₂O, CO₂, H₂, CO) = 30, 30, 100, 300, 10 kPa and the WGSR in equilibrium. In one series, the partial pressures were varied in pairs maintaining the equilibrium of the WGSR. In another series, each partial pressure was varied while the concentrations of the other components were held constant. Both series gave consistent reaction orders of each component for the methanol reforming reaction (CH₃OH + H₂O → CO₂ + 3 H₂) which were: n(CH₃OH, H₂O, CO₂, H₂, CO) = 0.9, 0.15, 0.45, -1, 0.1 (± 0.15).

Additionally, the WGSR and the reverse reaction were studied in parallel to the reforming reaction by neglecting the CO formation from methanol. The measured reaction orders of the WGSR (CO + H₂O → CO₂ + H₂) were: n(CO, H₂O, CO₂, H₂) = 1, -0.7, -0.4, -0.5 (± 0.15).

These reaction orders were interpreted by dividing them into an 'adsorptive' and an

'inherent' part. The adsorptive reaction orders consider the reduction of free active sites by adsorption effects and are equal to or smaller than zero, whereas the inherent reaction orders contain the mechanistic information and are integral or half-integral.

The rate determining steps (RDS) were determined on the basis of known adsorbates and the interpretation of the reaction orders. The RDS of methanol reforming was conclusively shown to be the subsequent reaction of adsorbed formaldehyde. Water is a necessary reactant, but it is not involved in the crucial RDS. Without water the reaction rate is slower and the accompanying formation of methyl formate along with CO indicates a high coverage of adsorbed formaldehyde and methoxy species.

The WGS proceeds via a 'formate' mechanism with the reaction of CO and surface hydroxyl to formate as the RDS. The experimental results cannot be explained by a 'redox-type' mechanism.

The inhibition of the reaction rate due to adsorption effects of the components decreases as follows: $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{O} \gg \text{MeOH} = \text{CO} > 0$. Certainly, CO and CO_2 showed the same adsorptive reaction order for both reactions. It is therefore likely that the same active sites are responsible for both reactions. Formate is recognized as a common intermediate.

The results are also discussed for the reverse reaction (methanol synthesis), e.g. the dominant CO_2 hydrogenation in the initial rate experiments and the postulated parallel WGS reaction pathway.

The mechanistic interpretation of this kinetic study was derived without further assumptions and is in good agreement with known IR and TPD investigations. Hence, the kinetic results represented more than just a curve-fitting exercise. The concentration-controlled recycle reactor enables mechanistic studies by observing the kinetic, i.e. the relevant, reaction path, such investigations being a necessary supplement to surface spectroscopic methods.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der heterogen katalysierten Reaktion von Methanol und Wasser (Methanolreforming) über einem kommerziellen Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator untersucht. Dieses Reaktionssystem wird durch 3 Reaktionen beschrieben (CO und CO₂ Bildung aus Methanol und die Wassergaskonvertierungsreaktion (WGSR)), von denen jedoch nur zwei linear unabhängig sind. Die Zuordnung der zwei messbaren Bildungsgeschwindigkeiten zu den tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeiten wurde durch Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts der WGSR möglich. Auf diese Weise konnte unter Anwesenheit aller Komponenten eindeutig die bevorzugte und direkte Bildung von CO₂ aus Methanol (> 90%) festgestellt werden. Die Bildung von CO aus Methanol (< 10%) ist unter den Untersuchungsbedingungen vernachlässigbar.

Um die WGS-Gleichgewichtsbedingungen unter stationären Bedingungen zu realisieren wurde eine computergesteuerte Konzentrationsregelung für einen Kreislaufreaktor entwickelt. Die Partialdrücke aller Komponenten konnten durch die mögliche Zufuhr von Edukten, Produkten und Inertgas völlig unabhängig voneinander eingestellt werden. Es wurde ein einfacher, aber zuverlässiger Kontrollalgorithmus verwendet, der zudem keine Regelparameter benötigte.

Im Kreislaufreaktor traten unter den experimentellen Bedingungen nur vernachlässigbare Gradienten auf. Die Auswirkungen von axialen und äusseren Konzentrations- und Temperaturgradienten auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit wurden durch einen Kreislaufwirkungsgrad quantitativ beschrieben. Das Konzept konnte experimentell bestätigt werden und erleichterte die Einstellung 'gradientenloser' Versuchsbedingungen. Bekannte Kriterien vor allem durch die quantitative Berücksichtigung der bedeutenden axialen Gradienten sinnvoll ergänzt.

Die scheinbare Aktivierungsenergie des Methanolreforming zu CO₂ wurde unter konstanten Konzentrationen und Gleichgewichtsbedingungen der WGSR bestimmt. Sie beträgt für Cu/ZnO/Al₂O₃: 93 ± 5 kJ/mol (G 66A, Südchemie), Cu/ZrO₂: 60 - 80 kJ/mol und Cu/Cr₂O₃: 60 - 70 kJ/mol (Cu-0203 T, Engelhardt). Eine Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion trat nur bei Pellets auf.

In weiteren kinetischen Versuchen bei 514 K wurden die folgenden Standardbedingungen verändert: Partialdruck von CH₃OH, H₂O, CO₂, H₂, CO = 30, 30, 100, 300, 10 kPa und Gleichgewicht der WGSR. Dabei wurden sowohl paarweise Veränderungen der Partialdrücke unter WGS-Gleichgewicht durchgeführt, als auch nur jeweils ein Partialdruck unter Konstanzhaltung der jeweils anderen variiert. Beide Versuchsserien ergaben konsistente gemessene Reaktionsordnungen der einzelnen Komponenten des Methanolreforming (CH₃OH + H₂O → CO₂ + 3 H₂) und den Reaktionsordnungen: n(CH₃OH, H₂O, CO₂, H₂, CO) = 0.9, 0.15, 0.45, -1, -0.1 ± 0.15.

Die Wassergaskonvertierungsreaktion bzw. deren Rückreaktion wurde parallel zum

Methanolreforming unter Vernachlässigung der CO Bildung aus Methanol untersucht. Die gemessenen Reaktionsordnungen der Hinreaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ergaben: $n(\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{H}_2) = 1, 0,7, -0,4, -0,5 \pm 0,15$.

Die so ermittelten Reaktionsordnungen wurden durch Auftrennung in einen adsorptiven und inhärenten Anteil interpretiert. Während die adsorptive Reaktionsordnung die Verringerung der freien aktiven Zentren berücksichtigt und immer kleiner gleich Null ist, beinhaltet der inhärente Teil die Informationen von vorgelagerten Gleichgewichten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritten (RDS).

Aufgrund bekannter Adsorbate wurden die inhärenten Reaktionsordnungen für verschiedene, geschwindigkeitsbestimmende Schritte berechnet und mit den gemessenen verglichen. So wurde deutlich festgestellt, dass die Weiterreaktion von adsorbiertem Formaldehyd der RDS des Methanolreforming ist. Das Edukt Wasser ist dabei ein notwendiges, aber nicht massgeblich geschwindigkeitsbestimmendes Reagenz für einen bevorzugten Reaktionsweg via Formiat. Ohne Wasser ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer und die Bildung von Methylformiat neben CO deutet auf eine hohe Bedeckung von adsorbiertem Formaldehyd und Methoxy hin.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wassergaskonvertierungsreaktion ist die Bildung von Formiat aus Oberflächen-Hydroxylspezies und adsorbiertem Kohlenmonoxid. Die experimentellen Ergebnisse schliessen einen verschiedentlich postulierten Redoxmechanismus aus.

Die Komponenten inhibieren die Reaktionsgeschwindigkeit durch Adsorption in abnehmendem Mass in der Reihenfolge $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{O} \gg \text{MeOH} \approx \text{CO} > 0$. Eine identische adsorptive Reaktionsordnung für beide Reaktionen wurde eindeutig für CO_2 und CO festgestellt, so dass wahrscheinlich die gleichen aktiven Zentren für beide Reaktionen verantwortlich sind. Formiat gilt als gemeinsame Zwischenspezies.

Die Ergebnisse werden ebenfalls mit der Rückreaktion, der Methanolsynthese, verglichen. So erklärt das gemeinsame Reaktionsschema des Methanolreforming und der WGSR die verschiedentlich gefundene, bevorzugte Hydrierung von CO_2 gegenüber CO, sowie den postulierten parallelen Reaktionsweg der WGSR.

Die mechanistischen Aussagen dieser kinetischen Untersuchung ergaben sich ohne weitere Annahmen. Sie sind zudem in guter Übereinstimmung mit bekannten IR und TPD Untersuchungen. Die kinetische Untersuchung unter Verwendung des konzentrationsgeregelten Kreislaufreaktors erbringt damit mehr als eine empirische Beschreibung des Versuchsraums. Mit dem gewählten Vorgehen wurden mechanistische Aussagen möglich, die in Ergänzung zu verschiedenen oberflächenspektroskopischen Untersuchungsmethoden interessante Aspekte bezüglich dem Methanolreforming, der Wassergaskonvertierungsreaktion und der Methanolsynthese aufzeigen.