

Chemische Oszillationen bei der Methanoloxidation an einem Pd-Trägerkatalysator

N. I. Jaeger, P. J. Plath, and E. van Raaij

Forschungsgruppe „Angewandte Katalyse“, Universität Bremen

Z. Naturforsch. **36a**, 395–402 (1981); received January 30, 1981

Chemical Oscillations of the Methanol-Oxidation on a Pd-Supported Catalyst

A periodic reaction was observed for the total oxidation of methanol to CO_2 and H_2O on a Pd-supported catalyst. By measuring the temperature oscillations of the catalyst and the corresponding product distribution the phenomenology could be correlated with a chemical reaction scheme. The reaction scheme is based on the nonmonotonic behavior of the pressure-concentration relationship of the Pd-H system.

Einleitung

Das Studium physikalisch chemischer Oszillationen eröffnet neue Perspektiven für die Aufklärung von Mechanismen der heterogenen Katalyse und für die Steuerung von Ausbeute und Selektivität beim Einsatz heterogener Katalysatoren. Bei den bisher beobachteten heterogen-katalytischen Oszillationen handelt es sich im wesentlichen um Oxidationsreaktionen einfacher Moleküle wie H_2 und CO [1, 2]. Fülle und Exaktheit der hierzu vorliegenden experimentellen Ergebnisse haben die Entwicklung von qualitativen Modellen erlaubt [3, 4], deren Übertragung auf weitere Systeme möglich erscheint. Die Frage nach Kooperations- und Synchronisationsmechanismen auf der Oberfläche des Katalysators zu stellen [5] und an theoretische Überlegungen zur Feedback Kinetik von Franck [6] anzuschließen, ist heute möglich.

In der vorliegenden Arbeit werden Oszillationen bei der vollständigen Oxidation des Methanols an Pd-Trägerkatalysatoren beschrieben. Zur Erklärung der beobachteten Oszillationen wurde bereits auf die Möglichkeit der Kopplung von schwingungsfähigen Teilreaktionen der CO - und H_2 -Oxidation hingewiesen [7]. Neuere Ergebnisse legen es nahe, die Speichereigenschaften von Pd-Kristalliten auf dem Träger für Wasserstoff aus einem Dehydrierungsschritt des Methanols in die Diskussion der Ergebnisse einzubeziehen.

Experimentelles

Der Katalysator besteht aus einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Träger mit 0,5% Palladium (Fa. Heraeus). Die Pellets wurden vor der Reaktion durch Mörsern und Sieben auf eine Korngröße von 0,1–0,08 mm gebracht. Aus BET-Messungen ließ sich eine mittlere Teilchengröße für das Palladium von $\leq 50 \text{ \AA}$ abschätzen. Die gesamte BET-Oberfläche des Katalysators beträgt $380 \text{ m}^2/\text{g}$.

Bei Einwaagen zwischen 15 und 40 mg war die Schütthöhe vernachlässigbar hinsichtlich der Transporthemmung durch die Katalysatorschüttung.

Die Gase, synthetische Luft (20/21 Vol.-% O_2 in N_2) und Sauerstoff (99,995% Linde), waren frei von Kohlenwasserstoffen und wurden Gasflaschen entnommen.

Das Methanol hatte eine Reinheit von 99,7%.

Die vollständige Methanoloxidation konnte aufgrund ihres exothermen Verlaufs ($\Delta H^0 = -676,01 \text{ kJ/mol}$) mit Hilfe eines Strömungskalorimeters, wie es in Abb. 1 dargestellt ist, gut verfolgt werden. Der Katalysator befindet sich auf einem Silberteller ($\varnothing = 1 \text{ cm}$, $m = 2 \text{ g}$), der verbunden ist mit einem Thermoelement und somit gleichzeitig als Thermoknoten dient. Die Thermospannung gegenüber der im temperierten Reaktorraum befindlichen Vergleichsstelle wird von einem Kompensationsschreiber registriert. Das Reaktionsgasgemisch und der Reaktorraum wurden auf die gewünschte Versuchstemperatur von 80°C gebracht.

Zur Herstellung des Reaktionsgasgemisches wird synthetische Luft oder Sauerstoff nach der Reinigung mit Hilfe von Molekularsieben durch zwei

Reprint requests to Herrn P. J. Plath, Universität Bremen, Forschungsgruppe Angewandte Katalyse, Postfach 33 0440, D-2800 Bremen 33.

0340-4811 / 81 / 0400-0395 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

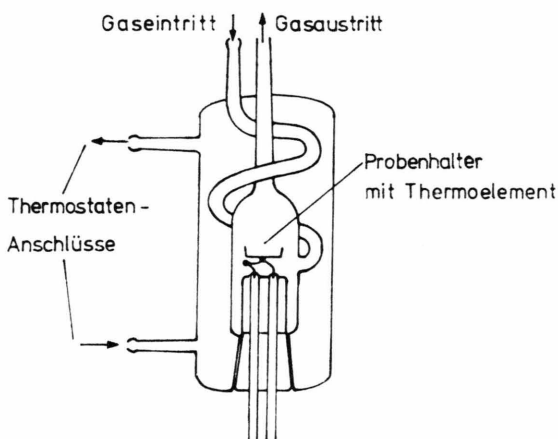


Abb. 1. Reaktor mit Probenhalter.

hintereinandergeschaltete Methanolsättiger geleitet und die Zusammensetzung des Gasgemisches durch die Methanoltemperatur variiert. Der Volumendurchsatz wird mit einem Durchflußregler und einem Strömungsmesser bestimmt. Die Reaktionsvariablen waren der Methanolgehalt im Reaktionsgemisch, der Volumendurchsatz und die Katalysatormenge. Das Reaktorabgas durchläuft eine Probenstrecke, aus der in bestimmten zeitlichen Abständen Proben auf einen Gaschromatographen gegeben werden können. Die gaschromatographische Analyse erfolgt mit einer Porapak Q-S Trennsäule (Glas, 2 m) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Resultate

1. Thermochemische Oszillationen

Temperaturoszillationen wurden bei Katalysatormengen von 15 mg bis 40 mg beobachtet. Zur Gewährleistung eines vollständigen Temperaturausgleichs in relativ kurzer Zeit zwischen Katalysator und Probenhalter wurde mit Katalysatormengen zwischen 15 und 25 mg gearbeitet.

Abbildung 2 zeigt den Temperaturanstieg des Katalysators in Abhängigkeit vom Volumendurchsatz bei einem konstanten Methanolgehalt im Reaktionsgemisch von 2,1 Vol-%. Man erkennt eine Sprungstelle, die auf ein bistabiles Verhalten des Systems hindeutet. Im Bereich der Sprungstelle läßt sich zeitlich oszillierendes Verhalten der Katalysatortemperatur bei einem konstanten Volumendurchsatz beobachten. In Abb. 3 ist der Temperaturverlauf des Katalysators bei konstantem Vo-

lumdurchsatz und Methanolgehalt im Reaktionsgemisch aufgezeigt. Bei einem hohen Volumendurchsatz von ca. 60 ml/min eines Methanol/Sauerstoff-Gemisches kann dabei der Katalysator zu periodischem Aufglühen gebracht werden.

Bei geeigneten Einstellungen des Volumendurchsatzes lassen sich die Oszillationen für verschiedene mittlere Katalysatortemperaturen aufrechterhalten. Durch geringfügige Änderungen der Parameter kann die Reaktion so beeinflußt werden, daß die Oszillationen aufhören und das System in einen stationären, nicht oszillierenden Zustand mit hohem oder niedrigem Temperaturniveau übergeht (Abbildung 2).

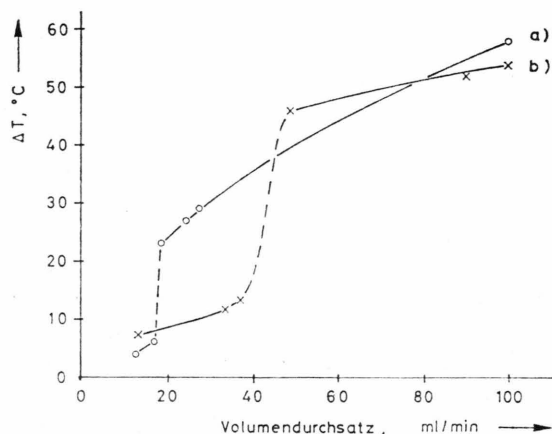


Abb. 2. Anstieg der Katalysatortemperatur in Abhängigkeit vom Volumendurchsatz a) eines Methanol-Luft-Gemisches, b) eines Methanol-Sauerstoffgemisches. Methanolgehalt im Reaktionsgemisch: 2,1 Vol-%.

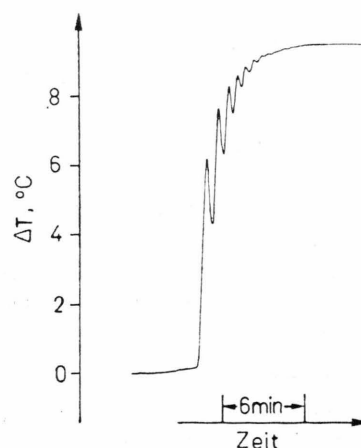


Abb. 3. Sprungverhalten der Katalysatortemperatur bei einem Methanolgehalt von 1,9 Vol-% in Luft und einem Volumendurchsatz von 20 ml/min.

Im Grenzfall lassen sich zwei Schwingungsarten unterscheiden:

a) In einem unteren mittleren Niveau der Katalysatortemperatur treten Schwingungen mit einer relativ großen Amplitude (10–20 °C) und einer Frequenz von ca. 1 Schwingung/Stunde auf. Man erhält sie, indem man von geringen Volumendurchsätzen kommend sich der Sprungstelle in Abb. 2 nähert. Diese Oszillationen sind sehr stabil und können über mehrere Tage aufrechterhalten werden (Abbildung 4).

b) Durch Erniedrigung des Volumendurchsatzes gelingt auch eine Annäherung an die Sprungstelle in Abb. 2 von höheren Temperaturen aus. Unter diesen Bedingungen erhält man Schwingungen in einem oberen mittleren Bereich der Katalysatortemperatur. Ihre Amplitude variiert und kann bei gleichbleibender Frequenz (120 Schwingungen/Stunde) einen maximalen Wert von $\Delta T = 5$ °C erreichen. Diese Schwingungen brechen in der Regel nach ca. 30–90 min ab, wobei die Katalysatortemperatur auf das untere Niveau einläuft (Abbildung 5).

Innerhalb dieser beiden Grenzfälle sind durch Variation der Parameter die verschiedensten Frequenzen erhältlich. Die Amplitude nimmt dabei mit steigender Frequenz ab (Abbildungen 6a–e). Von Abb. 6c an läßt sich deutlich eine Aufspaltung in Richtung der beiden Grenzfälle erkennen. Abbildungen 6c–e zeigen eine Koexistenz von gleichzeitig zwei bis drei Oszillationen mit sich stark voneinander unterscheidenden Frequenzen.

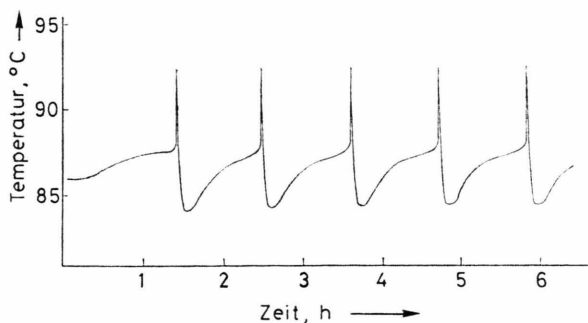


Abb. 4. Oszillationen der Katalysatortemperatur in einem unteren mittleren Temperaturniveau. Reaktionsgemisch: 1,8 Vol.-% Methanol/Sauerstoff, Volumendurchsatz: 48 ml/min, Katalysatormenge: 18 mg.

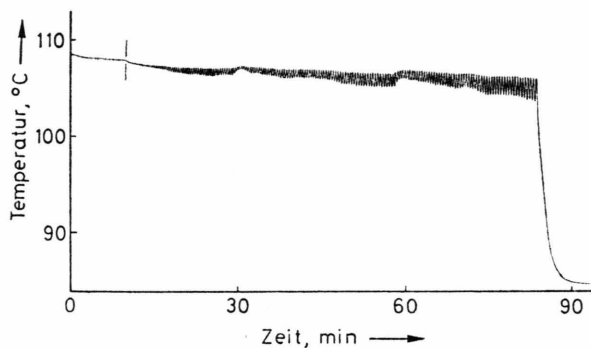


Abb. 5. Oszillationen der Katalysatortemperatur in einem oberen mittleren Temperaturniveau. Reaktionsgemisch: 1,8 Vol.-% Methanol/Sauerstoff, Volumendurchsatz: 45 ml/min, Katalysatormenge: 18 mg.

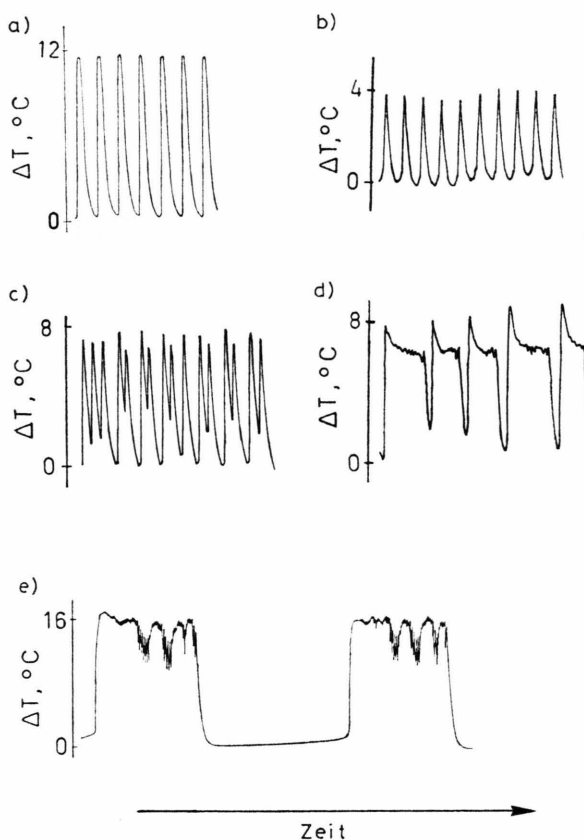


Abb. 6. Oszillationen der Katalysatortemperatur mit unterschiedlichen Frequenzen (f in Schwingungen/h), a) $f = 10$, b) $f = 30$, c) $f_1 = 12$, $f_2 = 30$, d) $f_1 = 6$, $f_2 = 100$, e) $f_1 = 1$, $f_2 = 6$, $f_3 = 120$.

2. Produktoszillationen

Zur Messung der Produktoszillationen wurden synchron zu den thermochemischen Oszillationen

Proben aus dem Reaktorabgas entnommen und deren Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt (Abb. 7, 8 und 9). Die Analysen zeigen, daß das eingesetzte Methanol im Bereich der Oszillationen zu etwa 50% umgesetzt und dabei fast vollständig zu CO_2 und H_2O oxidiert wird. Daneben entsteht noch eine geringe Menge Ameisensäure. Die Bildung von Formaldehyd und Kohlenmonoxid, die sich auf gepackten Säulen mit Porapak Q-S bzw. Molekularsieb 5A von den übrigen Produkten trennen lassen, lag unterhalb einer Nachweisgrenze von 50 vppm.

Ein Ansteigen der Temperatur kann mit einem Ansteigen der CO_2 -Produktion korreliert werden, wobei das Temperaturmaximum mit dem c_{CO_2} -Maximum zeitlich übereinstimmt. Die H_2O -Produktion schwankt nicht in dem Maße wie die CO_2 -Produktion. Das $c_{\text{H}_2\text{O}}$ -Maximum ist gegenüber dem c_{CO_2} -Maximum zeitlich geringfügig versetzt, worauf auch die leichte Schulter bei den Temperaturschwingungen in Abb. 8 zurückgeführt werden kann. Die Ameisensäure erreicht im Temperaturminimum ihren größten Wert und nimmt während

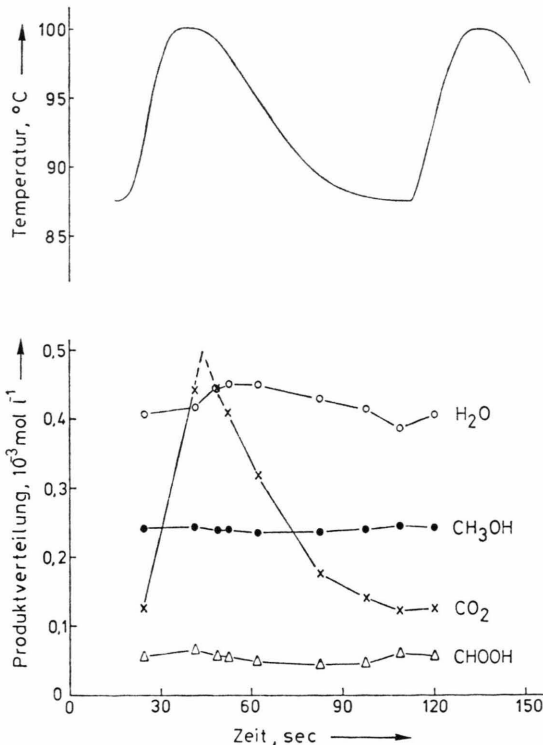


Abb. 7. Produktverteilung bei der Oxidation mit Luft.

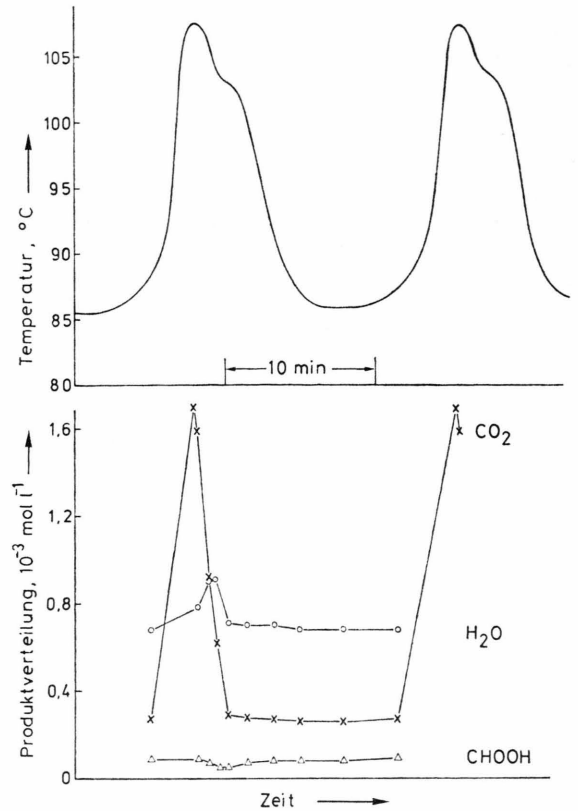


Abb. 8. Produktverteilung bei der Oxidation mit Sauerstoff.

der erhöhten CO_2 - und H_2O -Produktion geringfügig ab. Dies läßt vermuten, daß sie nur als Nebenprodukt entsteht (vgl. Reaktionsschema, Abbildung 10).

Ein Vergleich der Produkt- und Temperaturkurven zeigt, daß die Stöchiometrie der Bruttoreaktion ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1:2$) nicht in jedem Zeitintervall einer Periode gewährleistet ist. Eine Integration des Konzentrationsverlaufes über mehrere Perioden ergibt jedoch das zu erwartende stöchiometrische Verhältnis von 1:2 unter Berücksichtigung der Ameisensäureproduktion.

Produktschwankungen, wie sie bei den Oszillationen in Abb. 9 (IV) ebenfalls zu erwarten sind, konnten aufgrund ihrer hohen Frequenz gaschromatographisch bisher nicht erfaßt werden.

Diskussion

Zur Erklärung der zeitlichen Veränderung der katalytischen Aktivität von Palladium und Nickel

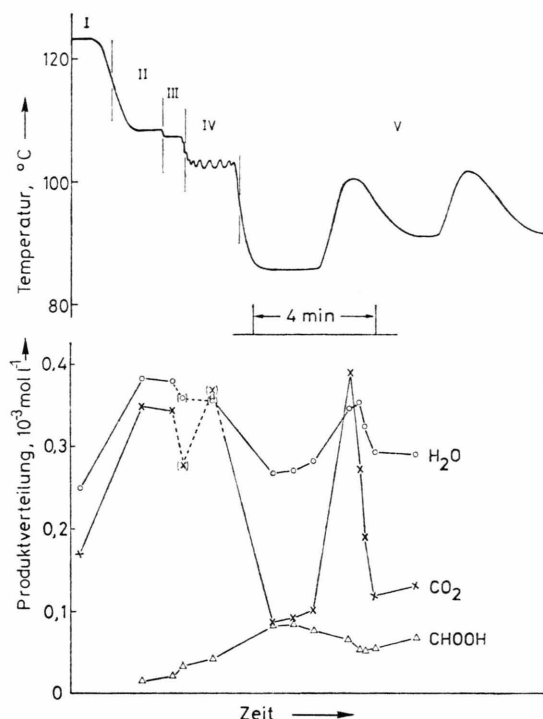


Abb. 9. Produktverteilung in unterschiedlichen stationären Zuständen bei der Oxidation mit Luft.

bei Reaktionen, an denen Wasserstoff beteiligt ist, wird bereits seit längerem die Ausbildung unterschiedlicher Metallhydridphasen mit herangezogen [8].

Auch im hier vorliegenden Fall der katalytischen Methanoloxidation an Palladium sollte neben der Chemie an der Metalloberfläche auch die Absorption von Wasserstoff durch das Innere des Metalls mit in Betracht gezogen werden [9].

Obwohl kein molekularer Wasserstoff im Reaktionsgemisch vorhanden ist, sollte Wasserstoff im Verlauf der Reaktion auftreten können, da formal die Oxidation des Methanols als Dehydrierung aufgefaßt werden kann. Die dehydrierende Adsorption von Alkoholen an Metallen wie Platin [10] und Titan [11], ja selbst an Zinkoxid [12] ist seit langem bekannt und auch theoretisch mit quantenchemischen Methoden untersucht worden [13, 14]. Für Methanol wird dabei ein zweistufiger Prozeß, der über CH_2O zu CO und H_2 führt, diskutiert [12].

Für die Existenz der Hydridphase $\beta\text{-Pd-H}$ ist bei 80°C im Gleichgewicht ein Wasserstoffpartialdruck von $\text{ca. } 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$ erforderlich [8]. In den vorliegenden Versuchen wird solch ein vergleichsweise

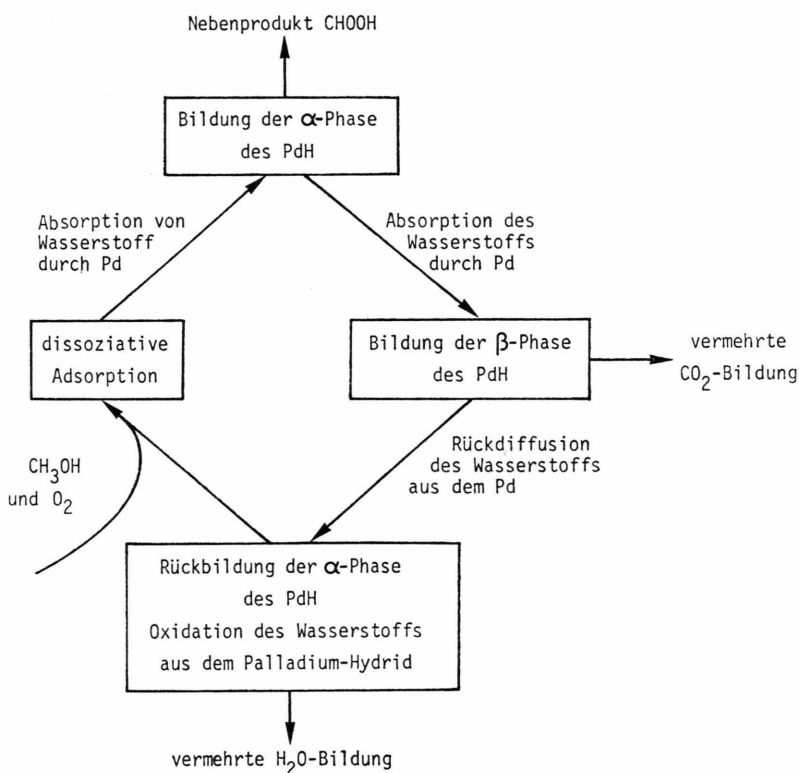


Abb. 10. Schema eines Reaktionszyklus für die Methanoloxidation an Palladium im oszillierenden Zustand.

hoher Partialdruck des Wasserstoffs nicht erreicht. Daher muß der Bedeckungsgrad der Oberfläche des Pd mit aus einem Dehydrierungsschritt stammenden adsorbierten Wasserstoff als so groß angesehen werden, daß er zur Bildung einer β -Pd-H-Phase Anlaß gibt.

Die beobachtete Ausbildung einer β -Pd-H-Phase beim katalytischen Zerfall von Ameisensäure unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wird in eben dieser Weise begründet [8].

Koadsorbierte Moleküle, insbesondere CO, aber auch H_2O , CH_3OH und O_2 , die sich gleichzeitig mit dem Wasserstoff auf der Oberfläche befinden, sorgen für eine zusätzliche Veränderung im Vergleich zum reinen Pd/ H_2 -System.

Elektrochemische Untersuchungen an Pd/Au-Elektroden zeigen, daß man eine Elektrode so stark mit CO vergiften kann, daß der in ihr adsorbierte Wasserstoff an der Elektrodenoberfläche erst nach der Oxidation des CO oxidiert werden kann [15]. Der bei der dehydrierenden Adsorption von Methanol auf der Oberfläche entstehende atomare Wasserstoff kann mit großer Geschwindigkeit in den Pd-Kristalliten diffundieren [15, 16]. Nach Beobachtungen von Bliznakov und Kiskinova [17] befähigt koadsorbiertes CO das Palladium darüberhinaus bei gegebenem Wasserstoffpartialdruck zu verstärkter Wasserstoffaufnahme. Damit könnte hinsichtlich der Bildung von β -Pd-H ein ausreichender Wasserstoffpartialdruck simuliert werden.

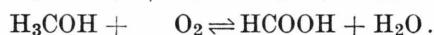
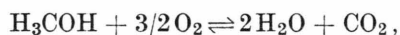
Unter diesen Voraussetzungen ist es für eine weitere Diskussion von Interesse, daß Phasendiagramm des Systems Pd/ H_2 näher zu betrachten.

Die Isothermen des Wasserstoffpartialdruckes als Funktion der Wasserstoffkonzentration im Metall lassen drei Bereiche erkennen [8].

1. Ein Anstieg der Wasserstoffkonzentration in der festen Lösung (α -Phase) mit steigendem Partialdruck. — 2. Mit beginnender Hydridphasenbildung (β -Phase) durchläuft die Isotherme einen Koexistenzbereich beider Phasen. Bei konstantem Wasserstoffpartialdruck verändert sich mit steigendem Wasserstoff-Palladium-Verhältnis kontinuierlich das Mengenverhältnis der Kristallite beider Phasen zueinander, bis zur Bildung der reinen β -Phase. — 3. Eine weitere Zunahme des Wasserstoffpartialdruckes (Verringerung des Fehlgehalts an Wasserstoff im β -PdH-Kristallgitter) führt nur noch zu einem geringfügig anwachsenden H/Pd-Verhältnis.

Bei zunehmender Temperatur verschiebt sich das Auftreten der β -Phase im Koexistenzbereich zunehmend zu höheren Wasserstoffkonzentrationen in der α -Phase. Bei einer Temperatur von 300 °C verschwindet schließlich der Zweiphasenbereich. Innerhalb der α -Phase dehnt sich das Gitter mit zunehmender Wasserstoffkonzentration nur wenig aus.

Am Umwandlungspunkt beider Phasen ist das Gitter der β -Phase stärker aufgeweitet als das der α -Phase; auch das Anwachsen der Gitterparameter mit steigender Wasserstoffkonzentration in der jeweiligen Phase ist für die β -Phase größer als für die α -Phase [8]. Neben einer Änderung der Gittergeometrie können sich, beruhend auf der Auffüllung des d-Bandes des Pd mit Elektronen des Wasserstoffs [16, 18], auch andere physikalische Eigenschaften des Systems (wie z.B. die magnetische Suszeptibilität [8]) beim Phasenübergang deutlich ändern. Damit liegt auch die Annahme sich ändernder Adsorptions- und Aktivierungseigenschaften der Pd-Oberfläche nahe. Ausgehend von dem im vorangehenden Teil der Arbeit beschriebenen Verhalten der Methanoloxidation, schlagen wir das in Abb. 10 dargestellte Reaktionsschema vor, das sich zu folgenden Bruttoreaktionen zusammenfassen läßt:



In einem ersten Schritt wird Methanol am Palladium dehydrierend adsorbiert. Es kommt zu einer Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an der Pd-Oberfläche, die zum Teil sofort mit dem vorhandenen Sauerstoff zu CO_2 und H_2O reagieren, wodurch die Temperatur langsam ansteigt. Ein Teil des Wasserstoffs diffundiert jedoch stets in das Innere des Metalls und bildet eine feste Lösung. Durch weitere Methanolzufuhr erhöht sich die Wasserstoff- und Kohlenmonoxidbedeckung der Metalloberfläche und der Wasserstoff kann bevorzugt in das Metall diffundieren. Hat die Wasserstoffkonzentration im Metall die oberste Grenze der reinen α -Phase erreicht, beginnt die Hydridbildung. Die damit verbundene Aufweitung des Metallgitters und die Auffüllung des d-Bandes des Pd mit Elektronen des Wasserstoffs muß zu einer Veränderung der Adsorptionsbedingungen an der Metall-Oberfläche führen. Es kommt zu einer verstärkten Abreaktion des Kohlenmonoxids, d.h. die CO_2 -Produktion steigt stark an. Der damit verbundene Temperatur-

anstieg und die CO-Verarmung an der Oberfläche führen zu einem Abbau der Hydridphase, was zur erhöhten Wasserstoffoxidation führt. Die Hysterese der Isothermen des Wasserstoffpartialdruckes P_{H_2} im Phasendiagramm ($P_{H_2, \alpha \rightarrow \beta} > P_{H_2, \beta \rightarrow \alpha}$) [8] bedingt nun, daß die Erniedrigung des effektiven Wasserstoffpartialdruckes durch die Abreaktion des Kohlenmonoxids $CO \rightarrow CO_2$ zu einem spontanen Phasenübergang $\beta \rightarrow \alpha$ -Phase mit Rückbildung der α -Phase führt.

Das Ansteigen der Temperatur fördert diese Rückbildung der α -Phase, da einerseits die für den Phasenübergang notwendige Änderung des effektiven Wasserstoffpartialdruckes mit steigender Temperatur sich verringert, andererseits die Isothermen bei erhöhter Temperatur einen höheren effektiven Wasserstoffpartialdruck für die β -Phase erfordern. Somit können bereits geringfügige Änderungen der CO-Konzentration auf der Oberfläche solche Phasenübergänge induzieren.

Mit dem Phasenübergang von der β - zur α -Phase ($\beta \rightarrow \alpha$) ist eine Freisetzung von Wasserstoff verbunden, der zu H_2O abreagieren kann, welches dann anschließend desorbiert. Die beobachtete Tatsache, daß das H_2O -Maximum zeitlich dem Maximum der CO_2 -Produktion folgt (Abb. 6–8) bestätigt das angenommene Reaktionsverhalten.

Zur Neubildung der β -Phase nach zuvor erfolgter Rückbildung der α -Phase ist aufgrund der Hysterese der Isothermen nun wieder ein großer Anstieg des effektiven Wasserstoffpartialdruckes notwendig. Die beobachtbare Folge hiervon ist ein längeres Zeitintervall geringer H_2O - und CO_2 -Produktion, in der durch dehydrierende Adsorption von CH_3OH das Palladium erneut mit Wasserstoff gefüllt wird.

In einer Nebenreaktion bildet sich Ameisensäure, insbesondere im angenommenen Bereich der Ausbildung der α -Phase durch Reaktion noch adsorbierten Wassers mit dem auf der Oberfläche stets vorhandenen Kohlenmonoxids (Abbildungen 6–8).

Schlußbemerkung

Die Kopplung der Verfolgung der thermochemischen Oszillationen mit der gaschromatographischen Analytik ermöglichen es uns, ein detailliertes Bild von der Oszillation der Methanoxidation zu erhalten. Unsere bereits früher gemachte Annahme [7], daß die Phasenumwandlung des Pd-H-Systems in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Palladium-Ver-

hältnis einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktion hat, wird durch die Arbeiten von Palczewska [8] gestützt. Nicht bestätigen ließ sich jedoch unsere frühere Hilfsannahme der bloßen Überlagerung von in der Literatur bekannten Oszillationen der Oxidationen des reinen Kohlenmonoxids und Wasserstoffs zur Erklärung des komplizierten oszillatorischen Verhaltens der Methanoxidation. Vielmehr scheinen beide Teilreaktionen über die Palladiumhydridbildung miteinander gekoppelt zu sein:

Die Hydridbildung wird durch die Koadsorption von CO begünstigt; die Oxidation des CO seinerseits wird durch die Ausbildung der β -Phase des PdH stark gefördert; die Rückbildung der des CH_3OH dehydrierend adsorbierenden α -Phase wird nun durch die Abreaktion des CO zu CO_2 und die damit verbundene Rückdiffusion des Wasserstoffs und dessen nachfolgende Oxydation ermöglicht.

Von zentraler Bedeutung für den vorgeschlagenen Mechanismus ist die Funktion der Palladiumkristallite als Wasserstoffspeicher und der Palladiumoberfläche als Kohlenmonoxidspeicher.

Das Studium eines solch komplexen Reaktionsgeschehens ermöglichte uns eine neue Betrachtungsweise der Dynamik des von uns verwendeten Katalysators, der sich erst im Verlauf der Reaktion in seinen verschiedenen wirksamen Formen bildet, ganz im Sinne der Abelschen Definition [19].

Der vorgeschlagene Mechanismus bezieht sich auf die langsamen Oszillationen im Bereich der unteren mittleren Temperatur des Katalysators. Durch weitere Untersuchungen der hier postulierten Teilprozesse an in Größe und Verteilung der Palladiumkristallite definiert gestalteten Palladiumträgerkatalysatoren ließe sich dieser Mechanismus überprüfen.

Anmerkung

Prof. Dr. K. Kirchner, der uns anlässlich eines Besuches des Dechema-Institutes auf das eigentümliche Verhalten der Methanoxidation, das möglicherweise als Oszillation zu verstehen sei, aufmerksam machte, möchten wir hiermit für diesen Hinweis danken.

Für wertvolle Anregungen und hilfreiche Diskussionen der vorliegenden Arbeit danken wir den Herren Prof. Dr. U. F. Franck und Prof. Dr. G. Schulz-Ekloff.

- [1] M. Sheintuch and R. A. Schmitz, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **15**, 107 (1977).
- [2] M. G. Slinko and M. M. Slinko, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **17**, 119 (1978).
- [3] E. Wicke, P. Kumann, W. Keil und J. Schiefler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 315 (1980).
- [4] W. Keil und E. Wicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 377 (1980).
- [5] Z. Kurtunjek, M. Sheintuch und D. Luss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 377 (1980).
- [6] U. F. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 334 (1980).
- [7] N. I. Jaeger, P. J. Plath, and E. van Raaij, *Kinetics of Physicochemical Oscillations, Discussion Meeting held by Deutsche Bunsengesellschaft für Physikal. Chemie*, Vol. 1, p. 183, Aachen 1979.
- [8] W. Palczewska, *Adv. Catal.* **24**, 245 (1975).
- [9] M. Boudart and H. S. Hwang, *J. Catal.* **39**, 44 (1975).
- [10] B. J. Wood, H. Niki, and H. Wise, *J. Catal.* **26**, 465 (1972).
- [11] G. B. B. Scott and D. Taylor, *J. Catal.* **36**, 235 (1975).
- [12] F. Morelli, M. Giorgini, and R. Tartarelli, *J. Catal.* **26**, 106 (1972).
- [13] A. Miyamoto, K. Okano, and Y. Ogino, *J. Catal.* **36**, 276 (1975).
- [14] A. Miyamoto and Y. Ogino, *J. Catal.* **41**, 212 (1976).
- [15] K. Goßner und E. Mizera, *Z. physik. Chem. N. F.* **111**, 61 (1978).
- [16] E. Wicke, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **27**, 624 (1979).
- [17] G. M. Bliznakov and M. P. Kiskinova, *Heterogeneous Catalysis, Proceedings of the 4th international Symposium, Varna 1979*, p. 39.
- [18] A. C. Switendick, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 535 (1972).
- [19] E. Abel, *Z. Elektrochem.* **19**, 945 (1913).