

Heterogen katalysierte Insertion von Kohlenstoffmonoxid in
sauerstoffhaltige organische Verbindungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Kalim Ahmad Sheikh

1. Referent: Prof. Dr. Felix Studt

2. Referent: Prof. Dr. Jörg Sauer

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2023

Für meine Frau

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Felix Studt, Prof. Dr. Jörg Sauer und Dr. Michael Bender für die interessante Aufgabenstellung und der Ermöglichung dieser Arbeit am Institut für Katalyseforschung und –technologie in Kooperation mit der BASF SE bedanken. Ebenfalls möchte ich mich beim Projektträger Jülich für die Betreuung des NAMOSYN Projektes, als auch bei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Finanzierung des NAMOSYN Projektes, bedanken.

Für die unermüdliche Unterstützung von Dr. Thomas Zevaco während der praktischen und theoretischen Ausarbeitung dieser Arbeit möchte ich mich herzlichst bedanken. Er war immer für Gespräche bereit und stand mir vom ersten Tag an sowohl bei technischen als auch bei wissenschaftlichen Fragestellungen immer zur Seite. Ebenfalls war sein Feedback immer konstruktiv und sehr hilfreich und hat immer zur Verbesserung der wissenschaftlichen Arbeit beigetragen. Seine unermüdliche Unterstützung während der Endphase der Arbeit zur Erfassung aller analytischen Daten sollte hier auch nicht unerwähnt bleiben.

Für die tatkräftige Unterstützung beim Umbau der PASCAR, als auch beim Lösen von praktischen Problemen während des Betriebes der Anlage, möchte ich mich herzlichst bei Ricki Drexler bedanken. Die Stunden in der Werkstatt beim Schrauben waren sehr lehrreich und haben mir immer sehr viel Spaß gemacht.

Ebenfalls möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe von Dr. Ulrich Arnold, die mich herzlich aufgenommen hat und immer ein offenes Ohr hatte, bedanken. Namentlich möchte ich Marion Lenzner und Diana Deutsch nennen, die mich immer bei Bestellanforderungen und weiteren organisatorischen Maßnahmen unterstützt haben.

Den analytischen Abteilungen des IKFTs bin ich sehr dankbar für die Messung meiner Proben. Besonders möchte ich hier Armin Lautenbach und Dr. Michael Zimmermann danken die zeitnah und präzise ICP-OES Ergebnisse bzw. REM-EDX Bilder meiner Proben generierten. Ebenfalls möchte ich mich bei Laura Manger und Christiane Altesleben für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Synthese der Katalysatoren bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich ebenfalls bei meinen Eltern und meinen Geschwistern bedanken, ohne ihren Rückhalt und ihrer Unterstützung wäre mein Studium nicht möglich gewesen.

Abschließend möchte ich mich noch sehr bei meiner Frau Sadia, die auch unter den langen Arbeitstagen und Wochenenden gelitten hat, bedanken. Sie hat mir immer den Rücken freigehalten und war ein verständnisvoller Lebenspartner in dieser Zeit. Ihre Fürsorge und Liebe war ein großer Rückhalt während dieser Lebensphase.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten und vom Projektträger Jülich betreuten NAMOSYN Projektes in Kooperation mit der BASF SE am Karlsruher-Institut für Technologie (KIT) angefertigt. Die vorgestellten Arbeiten wurden im Zeitraum vom 15.08.2019 bis 30.06.2023 am Institut für Katalyseforschung und –technologie (IKFT) unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Felix Studt durchgeführt. Die Grundlagen für die Anfertigung dieser Dissertation, gemäß der Promotionsordnung der KIT-Fakultät für Chemie- und Biowissenschaften, wurden in Absprache mit dem Betreuer in der Promotionsvereinbarung niedergeschrieben. Auszüge dieser Arbeit wurden auf nationalen wissenschaftlichen Tagungen in Form von Postern und in Projektbeiträgen vorgestellt. Für das internationale Publikum wurden Auszüge dieser Arbeit als wissenschaftliche Publikationen verfasst und einer breiten Leserschaft in der Form von Veröffentlichungen in Fachzeitschriften zur Verfügung gestellt. Die Liste all dieser Beiträge befindet sich am Ende dieser Arbeit (siehe Publikationsliste).

Abstract

In the future, chemical energy storage will play an increasingly important role. As battery-powered mobility encounters technological limits, especially in the aviation and transportation sectors, liquid fuels with a high energy density can provide these sectors with climate-neutral fuels. As long as liquid fuels are produced renewably, the carbon dioxide emissions of these sectors can be reduced, which have been stagnating for years due to the above-mentioned problems. This work mainly aims to investigate efficient approaches for converting methanol, which is already one of the most produced and used product and educt of the chemical industry, into oxygenates with a higher energy density combining it with syngas. The focus of this work will lie on the synthesis of oxygenates suitable for diesel engines. The oxymethylene ethers (OME) are a group of substances that are particularly noteworthy in this scenario, because they imitate conventional diesel fuel in its normed properties. The difference being that oxymethylene ethers do not have carbon-carbon bonds, only carbon-oxygen and carbon-hydrogen bonds. This significantly contributes to the reduction of soot formation during combustion. OMEs can be synthesised from methanol and various formaldehyde feedstocks. The established synthesis is the aqueous route, as feedstocks are already being produced on a large scale. In this aqueous synthesis a formalin solution (37% formaldehyde solution in water) is converted with methanol in the presence of an acid catalyst. To avoid the separation of larger amounts of water, research is also being conducted on a dry OME synthesis. The synthesis based on Dimethyl ether (DME) and various formaldehyde sources are particularly noteworthy here. The dry synthesis of OME worth mentioning is carried out in the liquid phase using DME and trioxane (TRI) on a zeolite-based catalyst. This route has the great advantage that no water needs to be separated from the products. Despite this, a high exergy loss is generated from syngas to methanol, to formaldehyde, then to trioxane and further to the OMEs, which is the dry synthesis route. Therefore, research is also being conducted on the direct synthesis of OMEs or other interesting oxygenates from syngas. The reduction of carbon monoxide with hydrogen to the formaldehyde oxidation state is a thermodynamically challenging reaction. Ideally, it takes place at low temperatures, high pressures, and in the liquid phase to stabilise the formaldehyde. Because of this thermodynamics, highly active catalysts are needed. In this work, various efficient approaches are investigated to insert synthesis gas into methanol and other oxygenates to generate higher oxygenates, relevant for diesel engines. For this purpose, a parallelised plant (PASCAR2020) is set up, validated, and put into operation to test a variety of heterogeneous catalysts. Ideally, an insertion of syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$), which chemically corresponds to formaldehyde (CH_2O), into existing oxygenates is achieved. For this purpose, various heterogeneous catalysts composed of various noble metals such as Au, Pt, Pd or Au and hydrogenation metals such as Ni and Co, immobilised on various active and inert support materials, are synthesised, characterised, and tested. A significant difference in activity between catalysts with different metals was observed, which can be attributed to various processes occurring in the liquid phase. A large product range and many reaction paths originating from the relatively simple starting materials such as methanol, carbon monoxide, hy-

drogen, dimethyl ether, and other oxygenates were observed. The support materials of the heterogeneous catalysts also led to a shift in productivity and product range and the influence of the support materials were also investigated in detail.

Kurzfassung

Chemische Energiespeicher werden zukünftig eine immer größere Rolle spielen. Da batterieelektrische Mobilität vor allem im Flug- und Transportsektor an technologische Grenzen stößt, können flüssige Kraftstoffe mit einer hohen Energiedichte diese Sektoren auch in Zukunft klimaneutral versorgen. Solange flüssige Kraftstoffe erneuerbar hergestellt werden lässt sich der CO₂-Fußabdruck dieser Sektoren reduzieren, der aufgrund o.g. Problematik seit Jahren stagniert bzw. sogar steigt. In dieser Arbeit sollen hauptsächlich effiziente Ansätze untersucht werden um Methanol, dass schon heute ein großvolumiges Produkt der chemischen Industrie darstellt mit Hilfe von Synthesegas effizient zu Oxygenaten umzusetzen, welche über eine höhere Energiedichte verfügen. Der Fokus wird dabei auf der Synthese von Oxygenaten liegen, die für den Dieselmotor geeignet sind. Hier stechen vor allem die Oxymethylenether als Stoffgruppe heraus, die den konventionellen Kraftstoffen ähneln, jedoch keine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung aufweisen, sondern nur Kohlenstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff-Wasserstoff Bindungen. Dies trägt maßgeblich zur Reduktion der Rußbildung bei der Verbrennung bei. Die Oxymethylenether (OME) können aus Methanol und verschiedensten Formaldehydquellen synthetisiert werden. Die etablierte Route ist die wässrige Route, da Einsatzstoffe schon heute im großen Maßstab hergestellt werden. Dort wird eine Formalin Lösung (37 % Formaldehyd Lösung in Wasser), welche ebenfalls aus Methanol durch eine oxidative Dehydrierung produziert wird, mit weiterem Methanol säurekatalytisch umgesetzt. Um sich das Abtrennen von größere Mengen Wasser zu sparen, wird ebenfalls an trockenen OME-Synthesen geforscht. Hier sind vor allem die Synthesen ausgehend von Dimethylether (DME) und verschiedensten Formaldehydquellen interessant. Die wichtigste Synthese wird mit Hilfe von DME und Trioxan (TRI) in der flüssigen Phase an einem Säurekatalysator realisiert. Diese Route bietet den großen Vorteil, dass kein Wasser vom Produkt abgetrennt werden muss. Da trotz alledem ausgehend vom Synthesegas eine hoher Exergieverlust, um vom Synthesegas über das Methanol, zum Formaldehyd und dann zu Trioxan und weiter zu den OME zu kommen, einhergeht, wird ebenfalls an einer direkten reduktiven Synthese von OME bzw. anderen interessanten Oxygenaten ausgehend von Synthesegas geforscht. Die Reduktion von Kohlenstoffmonoxid mit Wasserstoff zur Formaldehyd Oxidationsstufe ist eine thermodynamisch gehemmte Reaktion. Sie findet idealerweise bei geringen Temperaturen, hohen Drücken und in flüssiger Phase statt, um das hochreaktive Formaldehyd zu stabilisieren. In dieser Arbeit werden verschiedenste effiziente Ansätze untersucht, um eine Insertion von Synthesegas in Methanol und anderen Oxygenaten herbeizuführen. Dazu wird eine parallelisierte Anlage (PASCAR2020) zur Testung von einer Vielzahl von Katalysatoren aufgebaut, validiert und in Betrieb genommen. Idealerweise wird eine Insertion von Synthesegas (CO + H₂), welches chemisch dem Formaldehyd (CH₂O) entspricht, in vorhandene Oxygenaten erreicht. Dazu werden verschiedenste heterogene Katalysatoren die aus verschiedenen Edelmetallen wie Gold, Platin, Palladium oder Gold und Hydriermetallen wie Nickel und Cobalt zusammengesetzt sind auf verschiedenen aktiven und inerten Trägermaterialien immobilisiert. In dieser Arbeit wird die Synthese, Charakterisierung und Testung dieser Katalysatoren in Flüssigphasen-

medierten CO-Hydrierungen vorgestellt. Eine deutliche Aktivitätsdifferenz zwischen den Katalysatoren mit verschiedenen Metallen wurde beobachtet, welche auf verschiedene, in der flüssigen Phase ablaufenden Prozesse, zurückzuführen ist. Ebenfalls wurde eine große Produktpalette und viele Reaktionspfade die von den recht einfachen Edukten wie Methanol, Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Dimethylether und anderen Oxygenaten ausgehen beobachtet. Auch die Variation der Trägermaterialien führte zur Verschiebung der Produktivität und Änderung der Produktpalette.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
Vorwort	vii
Abstract	ix
Kurzfassung	xi
Inhaltsverzeichnis	xiii
Abbildungen und Schemata	16
Tabellenverzeichnis	29
Abkürzungsverzeichnis	34
1 Einleitung	36
1.1 Kenntnisstand zur Synthese von Oxymethylenethern	38
1.1.1 Klassische Syntheserouten zu Oxymethylenether	39
1.1.1.1 Wässrige Syntheserouten	39
1.1.1.2 Trockene Syntheserouten	42
1.1.2 Neue Syntheseansätze zu Formaldehyd und seinen Acetalen	45
1.2 Alternative Oxygenate für Kraftstoffanwendungen	50
2 Aufgabenstellung	54
3 Versuchsaufbau	56
3.1 Einzelautoklaven	56
3.2 Umbau der PASCAR Anlage	57
3.3 Analytik	61
3.4 Ausstattung für die Katalysatorsynthese	64
4 Thermodynamische Berechnungen zur Untersuchung der Gleichgewichtszustände	66
5 Methanol-vermittelte CO-Hydrierung	69
5.1 Kommerziell erhältliche Edelmetallpulver	69
5.1.1 Charakterisierung der kommerziell erhältlichen Materialien	69
5.1.2 Vergleich der Edelmetallpulver in ihrer Aktivität in der Methanol medierten CO-Hydrierung in flüssiger Phase	70
5.1.3 Parameterstudien für das Pd und das Ru-Pulver	74
5.2 Synthese & Charakterisierung der auf Ru basierenden Katalysatorsysteme	76
5.3 Testungen der Ru und RuNi Katalysatoren	87
6 Einsatz von bifunktionellen Katalysatoren	93
6.1 Testungen der mit Ruthenium imprägnierten Beta Zeolithe in der Methanol medierten CO-Hydrierung	93
6.2 Untersuchung der direkten DMM Synthese in DME	97

6.2.1	Synthese und Charakterisierung der bifunktionellen Katalysatorsysteme	97
6.2.2	Testungen der bifunktionellen Katalysatoren in der DME medierten CO-Hydrierung zu DMM	111
7	Cobalt katalysierte Homologisierung von Methanol.....	117
7.1	Synthese & Charakterisierung der Cobalt Katalysatoren.....	117
7.2	Testungen der heterogenen Cobalt Katalysatoren.....	119
7.2.1	Recycling Experiment mit dem Gold-Cobalt Katalysator.....	122
7.2.2	Testungen der auf Ceroxid geträgerten Katalysatoren	126
7.2.3	Parameterstudien an Gold- und Platin Cobalt Katalysatoren	127
7.3	Testungen am Dicobaltoctacarbonyl	129
7.3.1	Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen und Erklärung der experimentellen Resultate	137
7.3.2	Einfluss des Wasserquenchers Trimethylorthoformiat	144
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	150
9	Experimenteller Teil.....	158
9.1	Materialien und Methoden.....	158
9.1.1	Katalysatorsynthesen	158
9.1.2	Pulverdiffraktometrie (PXRD)	159
9.1.3	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	160
9.1.4	Induktiv-gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES).....	161
9.1.5	Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDS).....	161
9.1.6	Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)	162
9.1.7	Temperaturprogrammierte Desorption mit CO (CO-TPD)	163
9.1.8	Temperaturprogrammierte Desorption mit NH ₃ (NH ₃ -TPD)	164
9.1.9	Brunnauer-Emmet-Teller Methode zur Bestimmung der Oberfläche (BET).....	165
9.1.10	Gaschromatographie als Prozessanalytik	166
9.1.10.1	Laborgaschromatograph zur Detektion der Produkte in der flüssigen Phase	166
9.1.10.2	µ-Gaschromatograph zur Detektion der Produkte/Edukte in der Gasphase	173
9.2	Versuchsanlage zur parallelen Untersuchung katalytischer Reaktionen (PASCAR)	175
9.2.1	Rezepturen & Steuerprogramme	176
9.2.1.1	Steuerprogramme zur Istwert und Sollwertskalierung der Flüsse der MFCs	176
9.2.1.2	Versuchsrezepturen & Durchführung der Versuche	176
9.2.1.3	Nachdosierrezepturen.....	178

9.2.2 Berechnung des CO Umsatzes aus dem Druckabfall.....	180
9.2.3 Dosierung von Dimethylether	182
9.2.4 Temperaturvariationen, Druckvariationen, Verdünnungen und Synthesegasgemische.....	182
10 Publikationsliste.....	184
Konferenzbeiträge	184
Publikationen	184
NAMOSYN Projektbeiträge	185
11 Anhang	186
Literaturverzeichnis	213

Abbildungen und Schemata

Abbildung 1: Übersicht der Synthesemethoden zur Erzeugung von erneuerbaren Kraftstoffen (Benzin und OME). Die zusammenfassende und vereinfachte Bezeichnung „Benzin“ dient der Beschreibung eines Kraftstoffes, welcher den heutigen Kraftstoffnormen genügt (Syntheseroute mittels blauer Pfeile beschrieben). H ₂ , Methanol, Dimethylether oder OME sind chemische Energiespeicher deren Implementierung als Kraftstoffe, teils erhebliche Änderung an der Bestandsflotte, Tank – Lager und Raffinerieinfrastruktur erfordern (rote und grüne Pfeile).	37
Abbildung 2: Etablierte Syntheserouten zu OME _x . Mit blauen Pfeilen sind Routen dargestellt, welche neben der OME-Synthese Wasser als Koppelprodukt generieren. Grüne Pfeile stellen die sog. trockenen OME _x -Synthesen dar, welche den Einsatz von bestimmten Methylengruppen Donoren und Formaldehyd Bausteinen erfordern.....	39
Abbildung 3: Synthese von Oxymethylen dimethylether aus einer Wasser- und Methanolhaltigen Formaldehyd Lösung (MG = Methylenglykol, HF = Hemiformal).....	41
Abbildung 4: TRI-Umsätze und OME ₁ - OME ₆ Selektivitäten für die verschiedenen vorbehandelten K10-Katalysatoren in der trockenen OME _x Synthese aus DME und TRI. Abbildung aus Literaturstelle mit Erlaubnis des Herausgebers entnommen. ^[42]	44
Abbildung 5: Redoxreihe der C ₁ -Moleküle. Rot eingezeichnet ist der industrielle Syntheseweg, beginnend bei Methan (CH ₄) zu Formaldehyd (H ₂ CO). Grün eingezeichnet ist der alternative Ansatz zur direkten Synthese von FA, bzw. Molekülen, die die FA-Oxidationsstufe enthalten aus CO _x . Bei Pfeilen, die nach rechts zeigen handelt es sich um Dehydrierungen bzw. Oxidationen und bei Pfeilen, die nach links zeigen handelt es sich um Hydrierungen bzw. Reduktionen.....	45
Abbildung 6: Schematische Darstellung der zwei Reaktionsführungen in den Arbeiten von Tanksale et al. Links ist die Reaktionsführungen mit einem festen Katalysatorbett dargestellt, welches mit Synthesegas durchflossen wird. Rechts ist die Batch Fahrweise dargestellt, hierbei wird der Katalysator in einem geschlossenen Gefäß im Lösungsmittel suspendiert und das Synthesegas auf den Betriebsdruck in den Autoklaven aufgepresst. Abbildung aus Literaturstelle mit Erlaubnis des Herausgebers entnommen. ^[64]	46
Abbildung 7: Mögliche Reaktionswege zum Methylenglykol, welche von Tanksale et al. untersucht wurden. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle. ^[65]	47

Abbildung 8: Von Tanksale et al. mittels Molekulardynamischen Berechnungen postulierte stabilste Form eines Methoxymethanol Moleküls in einem Methanol Cluster, zur Erklärung des beobachteten Lösungsmittelleffektes. Die Zahlen stellen Bindungslängen der verschiedenen H-Brückenbindungen in Å dar. Abbildung aus Literaturstelle mit Erlaubnis des Herausgebers entnommen. ^[65]	48
Abbildung 9: Übersichtsreaktion für die Homologisierung von Methanol und die Versuche von Wender et al. die belegen, dass keine Hydroformylierungsmechanismus vorliegt.	51
Abbildung 10: Synthese von AADMA aus Methanol, CO und H ₂ mit Hilfe der Cobalt-katalysierten Homologisierung, welche Reppe et al. patentierten.....	51
Abbildung 11: Optimierung der AADMA Synthese mittels Zugabe von Pyridinium Salz 7 nach Reppe et al. ^[75]	52
Abbildung 12: Links: Fotografie des Rührkorbes mit grobmaschigem Gitter und eingefülltem Katalysator, Mitte: Fotografie des Autoklaven im Betriebszustand, Rechts: schematische Zeichnung des Aufbaus der zwei 200 ml Reaktoren. Die Reaktoren sind ausgelegt für Drücke bis 200 bar.....	56
Abbildung 13: Links: Ansicht der vier Autoklaven, Rechts: Probenschleife zur Entnahme einer flüssigen Probe während des Versuchs. Die Reaktoren sind bis max. 250 °C, max. 200 bar und 75 ml ausgelegt.	57
Abbildung 14: Links: Nahansicht des Reaktors 2, Mitte: Steuerungssoftware für die PASCAR, Rechts: Anlage mit heruntergefahrenen Heizmänteln. Druck max. 175 bar, CO:H ₂ große Bandbreite, Temperatur max. 200 °C, Volumen: ca. 100 ml, max. 1300 RPM Rührung.....	60
Abbildung 15: Links: Graph zeigt das Regelungsverhalten der Innentemperatur von Reaktor 1 nach Optimierung der PID-Parameter. Rechts: Graph zeigt das Regelungsverhalten des Flusses für den MFC-R1-H ₂	61
Abbildung 16: FluoroSELECT Fluorometer der Fa. Sigma Aldrich zur Analyse von Fluoreszenzfarbstoffen mit einem Absorptionsmaximum von 300-400 nm und Emissionsmaximum von 400-500 nm.	62
Abbildung 17: Links: Temperaturprofil des Rohrofens. Rechts: Fotografie des in dieser Arbeit genutzten Rohrofens für die ex-situ Reduktion der Katalysatoren.....	65
Abbildung 18: Thermodynamische Betrachtung der direkten CO Hydrierung zu Formaldehyd. Links ist die freie Gibbs Energie gegen die Temperatur aufgetragen und rechts der aus der Gleichgewichtskonstante errechnete Gleichgewichtsumsatz für Temperaturen zwischen 298 K und 573 K. Schwarze Quadrate zeigen die Werte für die	

Gasphasenreaktion und rote Punkte die Werte für die Flüssigphasen Reaktion.....	66
Abbildung 19: Thermodynamische Betrachtung der direkten CO Hydrierung zu Acetaldehyd und Wasser.....	67
Abbildung 20: Thermodynamische Betrachtung der direkten CO Hydrierung in Methanol zu DMM und Wasser. Links ist die freie Gibbs Energie gegen die Temperatur aufgetragen und rechts der aus der Gleichgewichtskonstante errechnete Gleichgewichtsumsatz für Temperaturen zwischen 298 K und 573 K. Schwarze Quadrate zeigen die Werte für die Gasphasenreaktion und rote Punkte die Werte für die Flüssigphasen Reaktion.....	68
Abbildung 21: Thermodynamische Betrachtung der direkten CO Hydrierung in DME zu DMM. Links ist die freie Gibbs Energie gegen die Temperatur aufgetragen und rechts der aus der Gleichgewichtskonstante errechnete Gleichgewichtsumsatz für Temperaturen zwischen 298 K und 573 K. Schwarze Quadrate zeigen die Werte für die Gasphasenreaktion und rote Punkte die Werte für die Flüssigphasen Reaktion.....	68
Abbildung 22: Vergleich der normalisierten XRD-Diffraktogramme der Edelmetallpulver. Pd-Pulver: a = 111 Phase, b = 200 Phase, c = 220 Phase; Ru-Pulver: 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103; Ru-Black: 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103; Ru/Pt Black: i = 111, ii = 200, iii = 220 und 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103; Pt-Black: i = 111, ii = 200, iii = 220.....	70
Abbildung 23: REM-Aufnahmen der sechs finalen Ruthenium auf Al ₂ O ₃ Katalysatoren. a) = Ru-NO-1-icr., b) = Ru-NO-3-icr., c) = Ru-NO-5-icr., d) = Ru-Cl-1-icr., e) = Ru-Cl-3-icr., f) = Ru-Cl-5-icr. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle. ^[90]	80
Abbildung 24: EDS Aufnahmen des RuNi-Cl-ir. Katalysators mit den verschiedenen Serien für die jeweiligen Elemente. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle. ^[90]	82
Abbildung 25: Vergleich der Aktivität und Selektivität der verschiedenen Ru/ β -Zeolith Katalysatoren in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung. Bedingungen: 75 bar, CO:H ₂ 1:2, 125 °C, 500 mg Katalysator, 1000 RPM. Das Hauptprodukt DME konnte in diesen Versuchsreihen nicht quantifiziert werden.	95
Abbildung 26: Vergleich der Aktivität und Selektivität des Ru auf H-BEA 25 Katalysators in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung. Bedingungen: 75 bar, CO:H ₂ 1:2, 500 mg Ru-H-BEA 25, 1000 RPM. Das Hauptprodukt DME konnte in diesen Versuchsreihen nicht quantifiziert werden.	96

- Abbildung 27: Adsorptions- (gefüllte Punkte) und Desorptionskurven (leere Punkte) der sieben Zeolithe mit unterschiedlichen Strukturen mit (schwarze Punkte) und ohne (rote Punkte) Ruthenium Imprägnierung. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.101
- Abbildung 28: normierte PXRD-Diffraktogramme der verschiedenen Zeolithe imprägniert mit Ruthenium. i) H-BEA-25 ii) H-Y-30 iii) H-FER-20 iv) H-MOR-20 v) H-ZSM-5-30 vi) H-ZSM-5-80 vii) H-ZSM-5-280. Schwarze Linien = reine Zeolithe, Rote Linie imprägnierte und kalzinierte Zeolithe und blaue Linie = imprägnierte, kalzinierte und reduzierte Zeolithe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier nur die Kristallitphasen des Ru-B Katalysators beschrieben, die Kristallitphasen sind analog für alle anderen imprägnierten Zeolithe: Metalloxydreflexe: α 110, β 100, χ 200 & 111, δ 211, ε 220, ϕ 002, γ 310, η 112, ι 301, φ 202. Metallreflexe: Φ 100, Ψ 002, Γ 101, Θ 102, Λ 110, Π 103. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.102
- Abbildung 29: normierte PXRD-Diffraktogramme der vier verschiedenen Katalysatoren imprägniert mit Ru, Pd, Pt und Au. Gold Kristallphase: * 101, Platin Kristallphase: \sim Ruthenium Kristallphase: Γ 101. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.104
- Abbildung 30: REM Aufnahmen der sieben Zeolithe imprägniert mit Ruthenium. i) Ru-B ii) Ru-Y iii) Ru-F iv) Ru-M v) Ru-Z-30 vi) Ru-Z-80 vii) Ru-Z-280. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.105
- Abbildung 31: normierte Thermogramme der sieben Zeolith Katalysatoren imprägniert mit Ruthenium. i) zeigt die Ru-B, Ru-Y, Ru-F und Ru-M Katalysatoren. ii) zeigt die Ru-Z-30, Ru-Z-80 und Ru-Z-280 Katalysatoren. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.106
- Abbildung 32: Basislinien korrigierte und normalisierte Thermogramme, welche aus den NH_3 -TPD Messungen der reinen Zeolithe (schwarze Linien) und der mit Ruthenium dotierten Zeolithen (rote Linien) hervorgehen. a) zeigt die Messungen mit dem H-BEA-25 Zeolithen, b) zeigt die Messungen mit dem H-Y-30 Zeolithen, c) zeigt die Messungen mit dem H-FER-20 Zeolithen, d) zeigt die Messungen mit dem H-MOR-20 Zeolithen, e) zeigt die Messungen mit dem H-ZSM-5-30 Zeolithen, f) zeigt die Messungen mit dem H-ZSM-5-80 Zeolithen und g) zeigt die Messungen mit dem H-ZSM-5-280 Zeolithen. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.109
- Abbildung 33: Effekt der Temperatur auf die Aktivität des Ru-Z-30 Katalysators in der direkten DMM Synthese aus DME und Synthesegas. Die Experimente wurden durchgeführt bei 80 bar, CO:H_2 1:3 mit 0.5 g Katalysator und in 25 ml DME und 25 ml Dodecan. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.112

Abbildung 34: Effekt der Zeolith Struktur auf die Aktivität der bifunktionellen Ruthenium Katalysatoren in der direkten DMM Synthese aus DME und Synthesegas nach 21 h. Die Experimente wurden durchgeführt bei 90 °C, 80 bar, CO:H ₂ 1:3 mit 0.5 g Katalysator und in 25 ml DME und 25 ml Dodecan. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.	114
Abbildung 35: Effekt des Edelmetalls auf die Aktivität der bifunktionellen Katalysatoren in der direkten DMM Synthese aus DME und Synthesegas nach 3 h. Die Experimente wurden durchgeführt bei 90 °C, 80 bar, CO:H ₂ 1:3 mit 0.5 g Katalysator und in 25 ml DME und 25 ml Dodecan. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.	115
Abbildung 36: möglicher Reaktionsmechanismus zur Synthese von DMM aus DME und Synthesegas auf einen mit Metall imprägnierten Zeolith Katalysator. ^[68] Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.	116
Abbildung 37: Normalisierte XRD-Diffraktogramme der 18 synthetisierten Cobalt Katalysatoren im kalzinierten (links) und reduzierten (rechts) Zustand. Die oberen Diffraktogramme zeigen die auf Al ₂ O ₃ geträgerten Katalysatoren und die unteren Diffraktogramme zeigen die auf CeO ₂ geträgerten Katalysatoren. Die Ziffern zeigen die Reflexe für Co ₂ O ₃ und metallischem Cobalt. * = γ -Al ₂ O ₃ ~ = Au. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	118
Abbildung 38: Vergleich der zwei Reaktionswege bei der Nutzung von verschiedenen geträgerten Edelmetallkatalysatoren in der Methanol-medierten CO-Hydrierung. Die Experimente, die hier verglichen werden, wurden bei 90 °C, 80 bar, CO:H ₂ 1:3 und in 50 ml Methanol durchgeführt.	120
Abbildung 39: Vergleich des Effekts der verschiedenen Promotor-Metalle auf die Aktivität des Co auf Al ₂ O ₃ Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 90 °C, 80 bar, CO:H ₂ 1:3 mit 1 g Katalysator und in 50 ml Methanol. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	122
Abbildung 40: Recyclingexperimente, welche mit dem AuCo Katalysator durchgeführt wurden. * = Diese Menge wurde erhalten nach zentrifugieren, ICP Analyse und Reduktion. Dünne Pfeile stellen ein Zusammenfügen der Proben dar. Dicke Pfeile stellen ein Durchlaufen eines Katalyse Experiments bei 150 °C und 80 bar dar (CO:H ₂ 1:1, 24 h, 500 mg des Katalysatorpulvers in 50 ml MeOH).....	123
Abbildung 41: Fotografie der Katalysatoren aus der Recyclingstudie im gewaschenen und frisch reduzierten Zustand. Von links: Startkatalysator, 1. Recyclingstufe, 2. Recyclingstufe und dritte Recyclingstufe.	123

Abbildung 42: normierte XRD-Diffraktogramme der verschiedenen Katalysatoren aus dem oben beschriebenen Recyclingexperiment im reduzierten Zustand. Die Diffraktogramme der jeweiligen Katalysatoren sind markiert: a) Startkatalysator, b) 1. Katalyseschritt, c) 2. Katalyseschritt und d) 3. Katalyseschritt.	124
Abbildung 43: REM-Aufnahmen der Katalysatoren aus dem Recyclingexperiment nach den verschiedenen Recycling-Stufen in zwei Auflösungen. a) zeigt Aufnahmen des Startkatalysators, b) zeigt den Katalysator aus der ersten Recyclingstufe c) zeigt den Katalysator aus der zweiten Recyclingstufe und d) den Katalysator aus der dritten Recyclingstufe.	125
Abbildung 44: Vergleich des Effekts der verschiedenen Promotor-Metalle auf die Aktivität des Co auf CeO_2 Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 90 °C, 80 bar, CO:H_2 1:3 mit 1 g Katalysator und in 50 ml Methanol. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	127
Abbildung 45: Vergleich des Effekts der Temperatur auf die Aktivität des PtCo (links) und AuCo auf Al_2O_3 Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 80 bar, CO:H_2 1:3 mit 0.5 g Katalysator und in 50 ml Methanol. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	128
Abbildung 46: Vergleich des Effekts des Drucks auf die Aktivität AuCo auf Al_2O_3 Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, CO:H_2 1:1 mit 0.5 g Katalysator und in 50 ml Methanol. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	129
Abbildung 47: Vergleich des Effekts der Katalysatormenge des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, CO:H_2 1:1 in 50 ml Methanol.	130
Abbildung 48: Fotografie des Rührers nach 44 h im Versuch mit 300 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	131
Abbildung 49: Vergleich des Effekts der Katalysatorart in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 110 °C, 80 bar, CO:H_2 1:1 in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 0.5 g PtCo auf Al_2O_3 und 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	131
Abbildung 50: Vergleich des Effekts von Triphenylphosphin auf den homogenen und „heterogenen“ Katalysator in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, CO:H_2 1:1 in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 0.5 g AuCo auf Al_2O_3 und 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und in den Experimenten welche mit +L markiert sind wurde 175 mg PPh_3 hinzugefügt.	133
Abbildung 51: Vergleich des Effekts der Temperatur auf den homogenen Katalysator in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden	

durchgeführt bei 80 bar, CO:H ₂ 1:1 in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 30 mg Co ₂ (CO) ₈ . Abbildung adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	134
Abbildung 52: Vergleich des Effekts des Drucks auf den homogenen Katalysator in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, CO:H ₂ 1:1 in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 30 mg Co ₂ (CO) ₈	136
Abbildung 53: Vergleich des Effekts des CO Partialdruckes auf den homogenen Katalysator in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 30 mg Co ₂ (CO) ₈ . Abbildung adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	137
Abbildung 54: Kugelmodell des Hydrierprozesses des Co ₂ (CO) ₈ Komplexes als eine Möglichkeit das in der Homologisierung inaktive Co ₂ (CO) ₈ in das aktive Hydrid HCo(CO) ₄ zu überführen. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	138
Abbildung 55: Effekt des Volumenanteils an TMOF auf die Produktverteilung in der Homologisierung von Methanol mit Co ₂ (CO) ₈ . Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, CO:H ₂ 1:1, in 50 ml Lösungsmittel mit dem Einsatz von 30 mg Co ₂ (CO) ₈	145
Abbildung 56: Effekt des Volumenanteils an TMOF auf die Initiierungszeit und den CO-Umsatz bei der Nutzung von Co ₂ (CO) ₈ . Abbildung a) zeigt den Effekt für geringe Volumenanteile und Abbildung b) für große Volumenanteile an TMOF. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, CO:H ₂ 1:1, in 50 ml Lösungsmittel mit dem Einsatz von 30 mg Co ₂ (CO) ₈	146
Abbildung 57: Der Zusammenhang zwischen der maximalen Steigung, welche analytisch aus den logistischen Fits an den CO-Umsatz Kurven bestimmt wurde, und dem TMOF-Gehalt.	147
Abbildung 58: Effekt der Temperatur auf die die Initiierungszeit und den CO-Umsatz bei der Nutzung von Co ₂ (CO) ₈ . Die Experimente wurden durchgeführt bei 80 bar, CO:H ₂ 1:1, in 50 ml Lösungsmittel (34 Vol% TMOF) mit dem Einsatz von 30 mg Co ₂ (CO) ₈	148
Abbildung 59: Arrhenius Diagramm für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Cobalt katalysierten Homologisierung von Methanol zu Acetaldehyd.	148
Abbildung 60: Effekt der Verdünnung des Synthesegases auf die Initiierungszeit und den CO-Umsatz bei der Nutzung von Co ₂ (CO) ₈ . Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, CO:H ₂ 1:1, in 50 ml Lösungsmittel (34 Vol% TMOF) mit dem Einsatz von 30 mg Co ₂ (CO) ₈ . Die Reaktordrücke zu Beginn der H ₂ Dosierung betrugen: 58 bar (20% Ar), 63 bar (33% Ar) und 72 bar (43% Ar).	149
Abbildung 61: Zusammenfassung der zwei möglichen Pfade zur Bildung der Methyl-Cobalt Spezies (roter Rahmen).	155

Abbildung 62: XRD Spektrum von Lanthanhexaborid zur Bestimmung der Reflexverbreiterung des Instruments. Folgender Wert wurde für das K-A2/K-A1 Verhältnis genutzt: 0.5.....	160
Abbildung 63: Exemplarische Darstellung der verschiedenen Auswertungsschritte der Thermogramme mit OriginPro. Bei dem gezeigten Beispiel handelt es sich um die NH ₃ -TPD Messung des Ru-B Katalysators aus Kapitel 6.2.1.....	165
Abbildung 64: Druckkompensationskurven für die drei verwendeten Gase in der PASCAR. Durch Änderung des Vordrucks von 180 bar muss eine Kompensation für die Flüsse durchgeführt.....	176
Abbildung 65: Darstellung der Argon Druckhaltung für alle drei Reaktoren.....	179
Abbildung 66: Exemplarische Darstellung der Druckhaltungsrezeptur für den Reaktor 3 mit einer Synthesegasmischung von 1:1 bei einem unteren Druckbereich von 86.9 bar und einem oberen Druckbereich von 88.9 bar.....	180
Abbildung 67: Fotografie der Ruthenium Katalysatoren im imprägnierten Zustand. Von links: γ -Al ₂ O ₃ , Ru-NO-1, Ru-NO-3, Ru-NO-5, Ru-Cl-1, Ru-Cl-3 und Ru-Cl-5.....	190
Abbildung 68: Fotografie der Ruthenium Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Von links: Ru-NO-1, Ru-NO-3, Ru-NO-5, Ru-Cl-1, Ru-Cl-3 und Ru-Cl-5.....	190
Abbildung 69: Fotografie der Ruthenium Katalysatoren im reduzierten Zustand. Von links: Ru-NO-1, Ru-NO-3, Ru-NO-5, Ru-Cl-1, Ru-Cl-3 und Ru-Cl-5.....	190
Abbildung 70: Fotografie der Ruthenium-Nickel Katalysatoren nach der Imprägnierung: Von links: RuNi-NO-icr, RuNi-Cl-icr, RuNi-NO-ir, RuNi-NO-ir.....	191
Abbildung 71: Fotografie der Ruthenium-Nickel Katalysatoren nach der Kalzinierung. Von links: RuNi-NO-icr, RuNi-Cl-icr.....	191
Abbildung 72: Fotografie der Ruthenium-Nickel Katalysatoren nach der Reduktion. Von links: RuNi-NO-ir, RuNi-NO-ir, RuNi-Cl-ir, RuNi-Cl-icr.....	191
Abbildung 73: Fotografie der Ru-HBEA Katalysatoren nach der Kalzinierung. Von links: Ru-HBEA25, Ru-HBEA38, Ru-HBEA308.....	192
Abbildung 74: Fotografie der Ru-HBEA Katalysatoren nach der Reduktion. Von links: Ru-HBEA25, Ru-HBEA38, Ru-HBEA308.....	192
Abbildung 75: Fotografie der Zeolith Trägermaterialien. Der BEA Zeolith musste, da er in der Ammonium Form gekauft wurde vorher kalziniert werden. Von links: H-Y-30, H-BEA-25, H-FER-20, H-MOR-20, H-ZSM-5-30, H-ZSM-5-80, H-ZSM-5-280.....	192
Abbildung 76: Fotografie der Ruthenium auf Zeolith Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Ru-Y, Ru-B, Ru-F, Ru-M, Ru-Z-30, Ru-Z-80, Ru-Z-280.....	192
Abbildung 77: Fotografie der Ruthenium auf Zeolith Katalysatoren im reduzierten Zustand. Ru-Y, Ru-B, Ru-F, Ru-M, Ru-Z-30, Ru-Z-80, Ru-Z-280.....	193

Abbildung 78: Fotografie der Edelmetall auf H-ZSM-5-30 Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Ru-1-Z-30, Pd-Z-30, Pt-Z-30, Au-Z-30.....	193
Abbildung 79: Fotografie der Edelmetall auf H-ZSM-5-30 Katalysatoren im reduzierten Zustand. Ru-1-Z-30, Pd-Z-30, Pt-Z-30, Au-Z-30.....	193
Abbildung 80: Fotografie des Co/Al ₂ O ₃ Katalysators. Von Links: Nach Imprägnierung, Nach Kalzinierung, Nach Reduktion.	194
Abbildung 81: Fotografie der X/Co/Al ₂ O ₃ Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Von links: Ohne Promotor, Ru, Pd, Pt, Au.....	194
Abbildung 82: Fotografie der X/Co/CeO ₂ Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Von links: Ru, Pd, Pt, Au.	194
Abbildung 83: Fotografie der X/Co/Al ₂ O ₃ Katalysatoren im reduzierten Zustand. Von links: Ohne Promotor, Ru, Pd, Pt, Au.....	194
Abbildung 84: Fotografie der X/Co/CeO ₂ Katalysatoren im reduzierten Zustand. Von links: Ru, Pd, Pt, Au.	194
Abbildung 85: Fotografie der Reaktionslösung aus dem Autoklaven nach dem 1. Recyclingschritt nach der Homologisierung von Methanol. Der Katalysator wurde durch Zentrifugieren und Dekantieren von dieser Lösung entfernt.	195
Abbildung 86: Exemplarisches Chromatogramm aus den Methanol-medierten CO Hydrierungen aus Kapitel 5. Retentionszeiten 1.752 min = Dimethylether, 2.489 min = Methylformiat. Der Methanol Lösungsmittelschnitt mit dem Dean-Switch ist zwischen 3.3 und 3.8 min zu sehen.....	195
Abbildung 87: Exemplarisches Chromatogramm aus der DME medierten CO-Hydrierung aus Kapitel 6. Retentionszeiten 1.749 min = Dimethylether, 2.348 min = Dimethoxymethan. Der Methanol Lösungsmittelschnitt mit dem Dean-Switch ist zwischen 3.3 und 3.8 min zu sehen.....	195
Abbildung 88: Exemplarisches Chromatogramm aus den Methanol Homologisierungsreaktionen aus Kapitel 7. Retentionszeiten 1.819 min = Dimethylether, 2.190 min = Acetaldehyd, 2.799 min = Acetaldehyddimethylacetal, 3.026 min = Methylacetat. Der Methanol Lösungsmittelschnitt mit dem Dean-Switch ist zwischen 3.3 und 3.8 min zu sehen.	195
Abbildung 89: Effekts der Zugabe von 500 mg γ -Al ₂ O ₃ zu 30 mg Co ₂ (CO) ₈ Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 110 °C, 80 bar, CO:H ₂ 1:1 in 50 ml Methanol.	196
Abbildung 90: Produktivitäten und relative Konzentrationen der Recycling Experimente nach 24 h, welche in Kapitel 7.2 diskutiert werden. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, CO:H ₂ 1:1 in 50	

ml Methanol und 500 mg des AuCo auf γ -Al ₂ O ₃ Katalysators (frisch oder recycelt).	196
Abbildung 91: Adsorption (gefüllte Punkte) und Desorption (leere Punkte) Kurven der vier Katalysatoren mit Pd, Pt, Au und Ru auf dem H-ZSM-5-30 Zeolithen aus Kapitel 6.2.1. Abbildung adaptiert von Literaturstelle.	206
Schema 1: Darstellung der Aufgabenstellung in schematischer Form. In blauen Rahmen sind die Edukte dargestellt und in grünen Rahmen die angestrebten Produkte.	55
Schema 2: Fließbild der umgebauten PASCAR Anlage. P01, P02, P03 sind reine Druckmessungen und dienen dazu den Vordruck der Gase zu kennen. PIR01 bis PIR03 sind Druckmessungen auf, die geregelt wird. FIRC1 bis FIRC7 sind Massendurchflussmesser die den Durchfluss in ml·min ⁻¹ messen und regeln können. Beim CFM handelt es sich um einen Cori-Flow Meter, der mit Hilfe des Coriolis Effekts den Durchfluss an gasförmigem und flüssigem Dimethylether (DME) messen kann. Die elektrischen Heizungen konnten entweder auf die Innentemperatur oder auf die Manteltemperatur regeln. Das ganze System war elektronisch überwacht und gegen überheizen und erhöhtem Druck geschützt.	59
Schema 3: Reaktionsschema zur Quantifizierung von Formaldehyd mittels Hantzsch Reaktion. ^[83] Das Absorptionsmaximum des Fluoreszenzfarbstoffes 9 liegt bei 360 nm, das Emissionsmaximum bei 460 nm. Dieser große Stokes-Shift stellt einen Vorteil dieser Methode gegenüber anderen Derivatisierungsmethoden für Formaldehyd dar.	62
Schema 4: Links: schematische Darstellung des Strömungspaths des GCs mit der ebenfalls schematischen Darstellung des PolyArc Mikroreaktors, Rechts: Fotografie des für diese Arbeit genutzten Gaschromatographen mit Autosampler, Gasversorgung und PC. Adaptiert aus Literaturstelle. ^[90]	64
Schema 5: Zeitaufgelöster Vergleich der relativen Konzentrationen und der Gesamtproduktivitäten der verschiedenen Edelmetallpulver bei 90 °C, 80 bar, CO:H ₂ 1:3, 1000 RPM. a = Ru-Pulver, b = Ru-black, c = Pd-Pulver, d = Ru/Pt-black, e = Pt-black.	72
Schema 6: Erster möglicher postulierter Mechanismus zur Erzeugung der Formaldehyd Oxidationsstufe aus Synthesegas nach Klankermayer et al.. ^[103]	73
Schema 7: Zweiter möglicher postulierter Mechanismus zur Erzeugung der Formaldehyd Oxidationsstufe aus Synthesegas nach Tanksale et al.. ^[65]	73
Schema 8: Parameterstudien am Pd-Pulver durchgeführt mit 50 mg des Katalysators. Die gezeigten Produktivitäten und relativen Konzentrationen wurden	

nach 24 h gemessen. Die Parameterstudie a beschreibt die Variation der Temperatur in Abhängigkeit der Gesamtproduktivität und der relativen Konzentration (80 bar, CO:H₂ 1:3, 1000 RPM). Die Parameterstudie b beschreibt die Variation des Druckes (90 °C, CO:H₂ 1:3, 1000 RPM) und die Parameterstudie c beschreibt die Variation des CO/H₂ Verhältnisses (90 °C, 80 bar, 1000 RPM). 75

Schema 9: Parameterstudien durchgeführt mit 50 mg Ru-Pulver. Die gezeigten Produktivitäten und relativen Konzentrationen wurden nach 24 h gemessen. Die Parameterstudie a beschreibt die Variation der Temperatur in Abhängigkeit der Gesamtproduktivität und der relativen Konzentration (80 bar, CO:H₂ 1:3, 1000 RPM). Die Parameterstudie b beschreibt die Variation des Druckes (90 °C, CO:H₂ 1:3, 1000 RPM) und die Parameterstudie c beschreibt die Variation des CO/H₂ Verhältnisses (90 °C, 80 bar, 1000 RPM). 76

Schema 10: normalisierte XRD-Diffraktogramme der sechs reduzierten Ru/Al₂O₃ Katalysatoren. a) zeigt die Ru-NO-XX-icr. Katalysatoren und b) zeigt die Ru-Cl-XX-icr. Katalysatoren. Die schwarzen Linien zeigen die Ru-XX-1-icr. Katalysatoren, die roten Linien die Ru-XX-3-icr. Katalysatoren und die blauen Linien die Ru-XX-5-icr. Katalysatoren. Die verschiedenen Kristallphasen für metallisches Ruthenium sind für die Ru-XX-5-icr. Katalysatoren folgendermaßen markiert: 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90] 79

Schema 11: normalisierte XRD Diffraktogramme der vier reduzierten RuNi Katalysatoren auf Al₂O₃. a) zeigt die RuNi-NO-Katalysatoren und b) die RuNi-Cl Katalysatoren. Die schwarzen Linien zeigen die RuNi-XX-icr. Katalysatoren und die roten Linien die RuNi-XX-ir. Katalysatoren. Die Reflexe der Nickel Phasen sind wie folgt markiert: * = 111, ~ = 200, § = 220. Die Reflexe der Ruthenium Phasen sind wie folgt markiert: 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90] 81

Schema 12: normalisierte Thermogramme der sechs Ruthenium Katalysatoren. a) zeigt die Ru-Cl-XX-ic. und b) die Ru-NO-XX-ic. Katalysatoren. Die schwarzen Linien (Punkte) zeigen die Ru-XX-1-ic., die roten Linien (Punkte) zeigen die Ru-XX-3-ic. und die grünen Linien (Punkte) zeigen die Ru-XX-5-ic. Katalysatoren. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[90] 83

Schema 13: normalisierte Thermogramme der zwei RuNi Katalysatoren, welche nach der Imprägnierung kalziniert wurden. Die schwarze Linie zeigt den RuNi-NO-ic. Katalysator und die roten Punkte zeigen den RuNi-Cl-ic. Katalysator. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90] 84

Schema 14: Temperatur programmierte Desorption von CO gemessen für alle Ru-XX-3-icr. Katalysatoren. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[90] 86

Schema 15: Screening Experiment der verschiedenen Ruthenium Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen (Schwarze Linie: 1wt%, rote Linie 3 wt%, grüne Linie 5 wt%) und verschiedenen Ruthenium Vorläufern (bei a) wurde der Nitrosylnitrat Vorläufer und bei b) der Chlorid Vorläufer genutzt). Die Experimente wurden bei 80 bar, CO:H ₂ 1:3, 90 °C und in 50 ml Methanol durchgeführt. Quantifiziert wurden die Produkte mit Hilfe des GC-FID und des Methanisierungsreaktors. Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[90]	88
Schema 16: Ergebnisse der Screening Versuche mit den RuNi Katalysatoren auf Al ₂ O ₃ . Die Experimente wurden bei 80 bar, CO:H ₂ 1:3, 90 °C und in 50 ml Methanol durchgeführt. Quantifiziert wurden die Produkte mit Hilfe des GC-FID und des Methanisierungsreaktors. a) zeigt die Gesamtproduktivität an Methylformiat und b) zeigt die Gesamtproduktivität an DMM. Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[90]	89
Schema 17: Einfluss der Temperatur auf die Produktivitäten der Ru-XX-5 Katalysatoren. Bedingungen: 80 bar, CO:H ₂ 1:3, 50 ml Methanol, Quantifizierung: GC-FID (PolyArc). a) zeigt die Aktivität des Ru-NO-5-icr. Katalysators und b) zeigt die Aktivität des Ru-Cl-5-icr. Katalysators. Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[90]	90
Schema 18: Effekt der Gasmischung auf die Produktivität von MeFo für den Ru-NO-5-icr. Katalysator. Bedingungen: 80 bar, 150 °C, 50 ml Methanol, Quantifizierung: GC-FID (PolyArc). Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[90]	91
Schema 19: Vergleich der Temperatur Variationen der RuNi Katalysatoren und den Effekt der Temperaturvariation auf die MeFo Produktivität. Bedingungen: 80 bar, CO:H ₂ 1:3, 50 ml Methanol, Quantifizierung: GC-FID (PolyArc). a) zeigt die Aktivität des RuNi-NO-icr. Katalysators und b) zeigt die Aktivität des RuNi-Cl-icr. Katalysators. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle. ^[90]	91
Schema 20: Vergleich der Temperatur Variation für den RuNi-Cl-ir. Katalysator. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle. ^[90]	92
Schema 21: Von Tanksale et al. angenommene und untersuchte Reaktionskette von Synthesegas zu Dimethoxymethan (Acetal). ^[67]	93
Schema 22: möglicher Reaktionspfad zur direkten Bildung von DMM aus DME und Synthesegas unter Vermeidung der Bildung des Koppelprodukts Wasser und des Nebenprodukts MeFo.	97
Schema 23: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Erklärung der initialen Bildung von MeFo bei der Nutzung von Co ₂ (CO) ₈	132

Schema 24: Die Wasser bildenden Reaktionen und der Einfluss des Wassers auf die Verteilung zwischen AADMA und AA. Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	135
Schema 25: Darstellung des Mechanismus der Hydroformylierung zur Bildung der Methyl-Cobalt Spezies 12 und das dazugehörige Gibbs Energie Diagramm. ^[79, 205-206] Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	139
Schema 26: Darstellung des Protonentransfer Mechanismus zur Bildung der Methyl-Cobalt Spezies 12 und das Gibbs-Energie Diagramm. Zum Vergleich sind die Mechanismen mit einem und mit drei Methanol Molekülen gezeigt, welche ebenfalls bei den DFT-Berechnungen berücksichtigt wurden. Eine molekulardynamische Berechnung wurde nicht durchgeführt. Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	140
Schema 27: Darstellung des Mechanismus nach der Disproportionierungsreaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Bildung der Methyl-Cobalt Spezies 12 und des Hydroxid-Komplexes 16 und das Gibbs-Energie Diagramm. ^[199] Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	141
Schema 28: Darstellung des Mechanismus zur Bildung von Methan und das dazugehörige Gibbs-Energie Diagramm. Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	142
Schema 29: Darstellung des Mechanismus zur Bildung von Acetaldehyd und das Gibbs-Energie Diagramm. Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	143
Schema 30: Darstellung des Mechanismus zur Bildung von Methylacetat und das Gibbs-Energie Diagramm. Schema adaptiert aus Literaturstelle. ^[190]	143
Schema 31: Reaktionsschema zur Beschreibung der Hydrolyse von TMOF zu Methanol, dem Edukt der Homologisierung.....	144
Schema 32: schematische Zusammenfassung der Resultate aus Kapitel 5. In blauen Rahmen sind die Edukte dargestellt und in grünen Rahmen die angestrebten Produkte und in roten Rahmen die Hauptprodukte.....	151
Schema 33: schematische Zusammenfassung der in Kapitel 6 erwähnten und untersuchten Reaktionen mit Haupt- und Nebenprodukten.....	153
Schema 34: schematische Zusammenfassung der in Kapitel 7 erwähnten und untersuchten Reaktionen mit Haupt- und Nebenprodukten. ¹ MeFo konnte beim Einsatz von heterogenen Katalysatoren nur in Spuren nachgewiesen werden. Beim Einsatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ handelt es sich um ein Hauptprodukt während der Initiierungsphase der Reaktion.	154

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Versuche von Korff et al. zur Untersuchung der Cobalt-katalysierten Homologisierung von Methanol. Bedingungen: 290 bar, 200 °C, CO:H ₂ 1:1, 405 g MeOH, 0.3 mol% Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · H ₂ O, HI and PPh ₃ . ^[76]	53
Tabelle 2: Eingesetzte kommerziell erhältliche Edelmetallpulver und deren Kristallitgrößen. Diese wurden mittels Scherrer Gleichung aus den XRD-Diffraktogrammen bestimmt.....	70
Tabelle 3: Erste synthetisierte Ruthenium Katalysatoren für die Untersuchung der Methanol medierten CO-Hydrierung. Vorläufer: * = Ru(NO)(NO ₃) ₃ Lösung in verdünnter HNO ₃ (>= 20 - < 30%), ° = RuCl ₃ · xH ₂ O Lösung in H ₂ O (4.7 wt% Lösung), ‡ = Ni(NO ₃) ₂ · 6·H ₂ O. ^[90]	77
Tabelle 4: RFA-Daten für alle Ruthenium auf Al ₂ O ₃ Katalysatoren nach Kalzinierung und Reduktion. ^a = imprägniert und kalziniert, ^b = imprägniert-kalziniert und reduziert (Reduktion in einem Rohofen bei 450 °C mit 5% H ₂ in N ₂ über 12 h). ^[90]	78
Tabelle 5: RFA-Daten aller RuNi auf Al ₂ O ₃ Katalysatoren nach direkter Reduktion (ir.) als auch Reduktion nach Kalzinierung (icr.).....	79
Tabelle 6: durchschnittliche Kristallitgröße bestimmt mittels Scherrer Gleichung für die sechs reduzierten Ruthenium Katalysatoren. ^[90]	80
Tabelle 7: H ₂ Aufnahme aller in diesem Kapitel diskutierten Katalysatoren. * = H ₂ Aufnahme durch die Reduktion bei niedrigen Temperaturen, ° = H ₂ Aufnahme durch die Reduktion bei höheren Temperaturen. ^[90]	85
Tabelle 8: Daten bestimmt aus den oben gezeigten TPD Messungen für die zwei Katalysatoren.....	86
Tabelle 9: Ergebnisse der Bestimmung der Ru Beladung mittels ICP-OES nach Aufschluss der Katalysatorproben mit Fluorwasserstoffsäure.	94
Tabelle 10: Erfolgreiche exemplarische Bestimmung des SiO ₂ /Al ₂ O ₃ der drei Zeolithe ohne Imprägnierung mittels ICP-OES Methode.	98
Tabelle 11: Synthetisierte Katalysatoren, deren Nomenklatur und gemessene Beladungen mit der RFA-Methode. Die Katalysatoren wurden im kalzinierten Zustand vermessen und die Summenformel der Ruthenium Spezies mit RuO ₂ angegeben.....	99
Tabelle 12: Werte für die Auswertung der Adsorptions- und Desorptionskurven der verschiedenen Katalysatoren und Zeolithe mit verschiedenen Auswertemethoden. ^[164-165]	100
Tabelle 13: Durchschnittliche Kristallitgröße der Ruthenium Partikel geträgert auf verschiedenen Zeolithen.	103

Tabelle 14: Durchschnittliche Kristallitgröße der metallischen Partikel auf dem H-ZSM-5-30 Trägermaterial.	103
Tabelle 15: Resultate der Auswertung der Thermogramme aus den Temperatur-programmierten Reduktionsmessungen der sieben Zeolith Katalysatoren. s = scharfes Signal, d = doppeltes Signal, b = breites Signal.....	107
Tabelle 16: Auswertung der Thermogramme aus den NH ₃ -TPD Messungen. Die Desorptionsbanden sind nach ihrer Position von niedriger zu hoher Temperatur angeordnet. Desorptionsbanden, welche als Schultern auftauchen sind mit "s" markiert. In Klammern ist der prozentuale Anteil der NH ₃ Aufnahme gezeigt, welcher auf die jeweilige Desorptionsband entfällt.....	111
Tabelle 17: Bestimmung der Metallbeladungen auf den verschiedenen Cobalt Katalysatoren.....	117
Tabelle 18: Mittels Scherrer Gleichung berechnete Cobalt Kristallitgröße aus den zwei Co ₃ O ₄ Phasen.	119
Tabelle 19: Mittels Scherrer Gleichung aus dem Reflex der 220 Kristallphase bestimmte mittlere Kristallitgröße des metallischen Cobalts nach jedem Recyclingschritt.....	124
Tabelle 20: Herstellerangaben ² der Zeolithe, die in dieser Arbeit genutzt wurden.	158
Tabelle 21: Abhängigkeit des Formfaktors K von der Form der Kristallite.....	160
Tabelle 22: Resultate der ICP Messungen der methanolischen Lösungen nach den Screening Versuchen der Cobalt Katalysatoren aus Kapitel 7.2.....	161
Tabelle 23: Alle chronologisch angeordneten Schritte für die TPR-Messungen mit H ₂	162
Tabelle 24: Integration des Thermogramms der TPR Messung des Ru-Z-30 Katalysators.	163
Tabelle 25: Exemplarische Berechnung der H ₂ -Aufnahme A _{H2} für den Ru-Z-30 Katalysator.	163
Tabelle 26: Alle chronologisch angeordneten Schritte für die CO-TPD Messungen.....	163
Tabelle 27: Alle chronologisch angeordneten Schritte für die NH ₃ -TPD Messungen nach in-situ Reduktion.	164
Tabelle 28: Gaschromatographische Standardmethode zur Trennung und Detektion der in dieser Arbeit vorgestellten Produkte.	166
Tabelle 29: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Methylformiat in Methanol am Laborgaschromatograph.....	168
Tabelle 30: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Dimethoxymethan in Methanol am Laborgaschromatograph.....	169
Tabelle 31: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Acetaldehyddimethylacetal in Methanol am Laborgaschromatograph.....	169

Tabelle 32: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Acetaldehyd in Methanol am Laborgaschromatograph.	170
Tabelle 33: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Methylacetat in Methanol am Laborgaschromatograph.	171
Tabelle 34: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Methanol in Ethanol am Laborgaschromatograph (diese Kalibrierung wurden ebenfalls für Formaldehyd genutzt). Aufgrund der zu erwartenden geringen Konzentration an Formaldehyd wurde versucht geringe Mengen $<10 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zu kalibrieren.	171
Tabelle 35: Methodenbeschreibung μ -Gaschromatograph zur Detektion der Produkte/Edukte aus der Gasphase.	173
Tabelle 36: Kalibrationstabelle für alle in Modul A auftauchende Spezies.	173
Tabelle 37: Kalibrationstabelle für alle in Modul B auftauchende Spezies. Die Kalibrationsgeraden wurden durch 0 gelegt.	174
Tabelle 38: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 91% CO, 150 °C und 80 bar.	174
Tabelle 39: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 80% CO, 150 °C und 80 bar.	175
Tabelle 40: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 9% CO, 150 °C und 80 bar.	175
Tabelle 41: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 51% CO, 150 °C und 80 bar.	175
Tabelle 42: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 25% CO, 150 °C und 80 bar.	175
Tabelle 43: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 75% CO, 150 °C und 80 bar.	175
Tabelle 44: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 100% CO, 150 °C und 80 bar.	175
Tabelle 45: Freie Gibbs Energien und logarithmische Gleichgewichtskonstante für die verschiedenen Reaktionen zur Bildung von Formaldehyd aus CO und H_2 in der Gas- und Flüssigphase berechnet mit HSC-Chemistry.	186
Tabelle 46: Freie Gibbs Energien und logarithmische Gleichgewichtskonstante für die verschiedenen Reaktionen zur Bildung von Acetaldehyd aus CO und H_2 in der Gas- und Flüssigphase berechnet mit HSC-Chemistry.	187
Tabelle 47: Freie Gibbs Energien und logarithmische Gleichgewichtskonstante für die verschiedenen Reaktionen zur Bildung von Dimethoxymethan aus CO und H_2 und Dimethylether in der Gas- und Flüssigphase berechnet mit HSC-Chemistry.	187

Tabelle 48: Freie Gibbs Energieen und logarithmische Gleichgewichtskonstante für die verschiedenen Reaktionen zur Bildung von Dimethoxymethan aus CO und H ₂ und Methanol in der Gas- und Flüssigphase berechnet mit HSC-Chemistry.....	188
Tabelle 49: Einwaageprotokoll der Ruthenium Katalysatoren aus Kapitel 5.2. Für die Ru-NO-XX Katalysatoren wurde 4.70 wt% Ru(NO)(NO ₃) ₃ Lösung in verdünnter HNO ₃ (>= 20 - < 30%) und für die Ru-Cl-XX Katalysatoren 4.70 wt% RuCl ₃ ·xH ₂ O in Wasser genutzt.	189
Tabelle 50: Einwaageprotokoll der vier RuNi Katalysatoren aus dem Kapitel 5.2. Für die RuNi-NO-XX Katalysatoren wurde 4.70 wt% Ru(NO)(NO ₃) ₃ Lösung in verdünnter HNO ₃ (>= 20 - < 30%) und für die RuNi-Cl-XX Katalysatoren 4.70 wt% RuCl ₃ ·xH ₂ O in Wasser genutzt. Als Nickel Precursor wurde Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O genutzt.....	190
Tabelle 51: Einwaageprotokoll für die Edelmetall auf Zeolith Katalysatoren aus Kapitel 6. * = 4.70 wt% Ru(NO)(NO ₃) ₃ Lösung in verdünnter HNO ₃ (>= 20 - < 30%), ~ = 4.83 wt% Pd(NO ₃) ₂ · xH ₂ O in 10 wt% HNO ₃ , ℄ = 4.91 wt% H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O in Wasser, ☉ = 5.54 wt% HAuCl ₄ · xH ₂ O in Wasser.	191
Tabelle 52: Einwaageprotokoll für die Edelmetall auf Cobalt Katalysatoren aus Kapitel 7. λ = RuCl ₃ ·xH ₂ O, ~ = Pd(NO ₃) ₂ · xH ₂ O in 10 wt% HNO ₃ , ℄ = H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O, ☉ = HAuCl ₄ · xH ₂ O. Für Cobalt wurde Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O genutzt.	193
Tabelle 53: Rohdaten der BET-Messung des Ru-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	196
Tabelle 54: Rohdaten der BET-Messung des Ru-Y Katalysators (links) und des H-Y-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	198
Tabelle 55: Rohdaten der BET-Messung des Ru-B Katalysators (links) und des H-BEA-25 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	199
Tabelle 56: Rohdaten der BET-Messung des Ru-F Katalysators (links) und des H-FER-20 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	200
Tabelle 57: Rohdaten der BET-Messung des Ru-M Katalysators (links) und des H-MOR-20 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	201
Tabelle 58: Rohdaten der BET-Messung des Ru-Z-80 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-80 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	203
Tabelle 59: Rohdaten der BET-Messung des Ru-Z-280 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-280 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	204
Tabelle 60: Rohdaten der BET-Messung des Pd-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	206
Tabelle 61: Rohdaten der BET-Messung des Pt-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.....	208

Tabelle 62: Rohdaten der BET-Messung des Au-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	209
Tabelle 63: Rohdaten der BET-Messung des Ru-1-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.	211

Abkürzungsverzeichnis

AA	Acetaldehyd
AADMA	Acetaldehyddimethylacetal
AcOH	Essigsäure
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BID	<i>engl. Barrier discharge ionization detector</i>
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
CFM	<i>engl. Coriolis flow meter</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMCO	Dimethylcarbonat
DME	Dimethylether
DMM	Dimethoxymethan
DtG	<i>engl. dimethylether to gasoline</i>
EDS	energiedispersive Röntgenspektroskopie
FA	Formaldehyd
FER	Ferrierit
FID	Flammenionisationsdetektor
FWHM	<i>engl. Full width at half maximum</i>
GC	Gaschromatographie
HSC	H(Enthalpie), S(Entropie), Cp (Wärmekapazität)
ICP	<i>engl. inductively coupled plasma</i>
MeFo	Methylformiat
MeOAc	Methylacetat
MeOH	Methanol
MFC	<i>engl. Mass flow controller</i>

MOR	Mordernit
MS	Massenspektrometrie
MtG	<i>engl. methanol to gasoline</i>
MtO	<i>engl. methanol to olefins</i>
OES	<i>engl. optical emission spectroscopy</i>
OME	Oxymethylenether
PASCAR	<i>engl. Parallel Screening of Catalytic Reactions</i>
PODME	Polyoxymethyldendimethylether
PXRD	<i>engl. Powder X-Ray Diffraction</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenanalyse
TEM	Transmissionelektronenmikroskopie
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TPR	Temperatur-programmierte Reduktion
TRI	Trioxan
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ZSM	<i>engl. zeolite socony mobil</i>

1 Einleitung

Der immer weiterwachsende Bedarf an Mobilität bringt eine große Herausforderung für die Zukunft mit sich. Die herkömmlichen Methoden stoßen nicht nur aufgrund der bestehenden Klimaveränderungen auf immer mehr Gegenwind und werden durch alternative Mobilitätsarten zum Teil ersetzt. Darunter fallen die Elektromobilität, Solarmobilität, sog. Carsharing und der Ausbau des öffentlichen Verkehrsnetzes.^[1-2] All diese Methoden könnten in Zukunft eine teilweise Aufhebung des Individualverkehrs herbeiführen, jedoch ist der technologische Stand der Batterie-, Solar- und angrenzenden Technologien nicht ausreichend, um weitere Sektoren wie den Transport- und Flugsektor zu bedienen. Für diese Sektoren werden Kraftstoffe mit hoher Energiedichte benötigt. Bis der deutlich erhöhte Energiebedarf des Transport- bzw. Flugsektors durch kompaktere „Stromspeicherlösungen“ gelöst wird, werden klimaneutrale Übergangslösungen benötigt. In diesem Kontext wird oft über den Wasserstoff und anderen chemischen Energieträgern gesprochen.^[3-4] Der Wasserstoff bietet eine hohe Umwandlungseffizienz, da schon heute die Elektrolyseure im großem Maßstab erneuerbaren Strom in Wasserstoff umwandeln können.^[5-6] Jedoch gibt es noch keine etablierte Lösung den Wasserstoff im großem Maßstab nutzbar zu machen, da der Wasserstoff für seine Nutzbarmachung einige Probleme wie den erschwerten Transport und Lagerung, mit sich bringt.^[7-8] Weitere chemische Energieträger könnten flüssige Kraftstoffe sein, die strukturell den konventionellen aus Erdöl gewonnen Kraftstoffen ähneln, oder auch nicht ähneln können. Hierfür wird in breit angelegte Forschungsprojekte investiert, die flüssige Kraftstoffe untersuchen, die sich effizient aus Wasserstoff und Kohlenstoff(mono)dioxid herstellen lassen. Als wichtigste Plattformchemikalie in diesem Kontext wird das Methanol gehandelt, da es schon seit Jahrzehnten im großen Maßstab (Weltjahresproduktion von über 100 Mio t) hergestellt, transportiert und gelagert wird.^[9] Methanol und seine angrenzenden Produkte werden zukünftig diese chemische Energieträger sein, welche in Regionen mit günstigem erneuerbaren Strom hergestellt und in Energieimportregionen genutzt werden. Aus Methanol haben sich einige chemische Folgekonversionen etabliert, um die Energiedichte weiter zu erhöhen. Diese Konversionen führen zu Kraftstoffen die den jetzigen, aus dem Erdöl abgetrennten Fraktionen ähneln. Wichtige schon heute etablierte Konversionen wären das MtG („*methanol to gasoline*“) oder das MtO („*methanol to olefines*“) Verfahren.^[10-11] In beiden Verfahren wird aus Methanol energetisch hochwertiger Kraftstoff hergestellt. Vielversprechende Verfahren die in der Zukunft eine größere Rolle spielen könnten wären das DtG („*dimethylether to gasoline*“), welches nicht Methanol einsetzt, sondern das Produkt aus der Dehydratisierungsreaktion von zwei Methanol Molekülen, den Dimethylether (DME).^[12] Diese Synthesen sind aus dem Hintergrund entstanden einen Kraftstoff zu synthetisieren, der jetzigen Normen genügt.^[13] Dies bringt Vorteile wie die weitere Nutzbarkeit der Infrastruktur und der Bestandsflotte mit, jedoch auch Nachteile wie den Ruß-NO_x Zielkonflikt. Der besagt, dass bei einer rußarmen Verbrennung NO_x Werte erhöht werden und bei einer NO_x-armen Verbrennung Rußwerte erhöht werden. Dieser Zielkonflikt lässt sich mit herkömmlichen Methoden nicht direkt im Brennraum lösen, sondern nur durch Abgasnachbehandlungssysteme, welche eine hohe Komplexität aufweisen. Aus chemischer

1.1 Kenntnisstand zur Synthese von Oxymethylenethern

Sicht lässt sich dieser Zielkonflikt durch den Einbau von Sauerstoff in die Molekülstruktur lösen.^[14-15] Bei der Verbrennung von sogenannten Oxygenaten (sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen) ist die Rußbildung auch bei einer NO_x -armen Verbrennung gering.^[16] Solche Verbindungen lassen sich ebenfalls aus Methanol, Kohlenstoffdioxid (CO_2), Kohlenstoffmonoxid (CO) und dem Formaldehyd herstellen. Für den Ottomotor haben sich in der Fachliteratur das Methylformiat (MeFo), welches großindustriell aus Methanol und CO hergestellt wird und das Dimethylcarbonat (DMCO), welches in einer oxidativen Carbonylierung von Methanol hergestellt wird, etabliert.^[17] In dieser Arbeit wird der Fokus auf der Synthese von Oxygenaten, welche für den Dieselmotor geeignet sind, liegen. Hier stehen vor allem die Oxymethylenether als Stoffgruppe heraus, die aus Methylengruppen (Methanol, DME, Dimethoxymethan) und verschiedensten Formaldehydquellen synthetisiert werden können (siehe Abbildung 1).

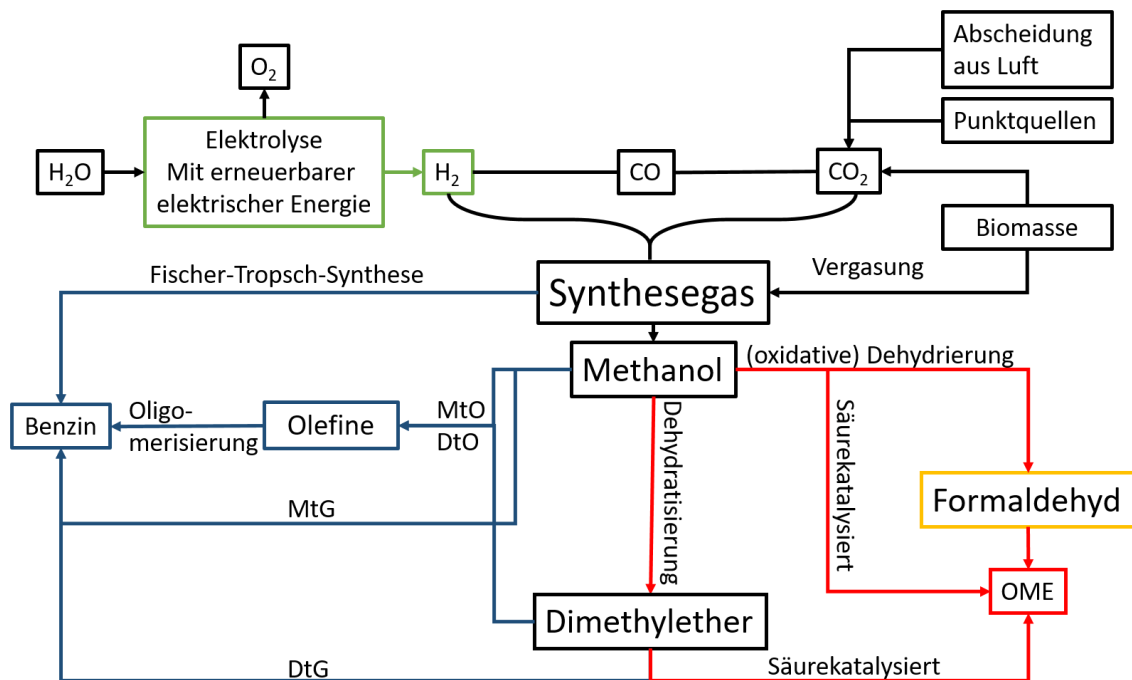


Abbildung 1: Übersicht der Synthesemethoden zur Erzeugung von erneuerbaren Kraftstoffen (Benzin und OME). Die zusammenfassende und vereinfachte Bezeichnung „Benzin“ dient der Beschreibung eines Kraftstoffes, welcher den heutigen Kraftstoffnormen genügt (Syntheseroute mittels blauer Pfeile beschrieben). H_2 , Methanol, Dimethylether oder OME sind chemische Energiespeicher deren Implementierung als Kraftstoffe, teils erhebliche Änderung an der Bestandsflotte, Tank – Lager und Raffinerieinfrastruktur erfordern (rote und grüne Pfeile).

1.1 Kenntnisstand zur Synthese von Oxymethylenethern

Oxymethylenether (OME_x , $\text{CH}_3(\text{OCH}_2)_x\text{OCH}_3$) erwecken zunehmendes Interesse der Industrie. Aufgrund ihrer nahezu rußfreien Verbrennung können sie in Zukunft maßgeblich dazu beitragen einen Ersatz für konventionellen Dieselmotoren zu sein.^[14] Sie führen schon bei der Zugabe in geringen Mengen maßgeblich zur Reduktion der Rußemissionen bei Dieselmotoren.^[18] Dadurch lösen sie den NO_x -Ruß Zielkonflikt elegant. Außerdem werden sie als ungiftige Lösungsmittel in Suzuki-Miyaura Kupplungen und zur Absorption von CO_2 diskutiert.^[19-20] Die Rußbildung wird maßgeblich von Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen katalysiert, welche in den Oxymethylenethern nicht vorhanden sind. Sie sind aufgebaut aus Wiederholungseinheiten von Formaldehyd und haben veretherte Methylgruppen als Endgruppen. Die Oligomere OME_{3-5} stellen eine Mischung dar, die den Verbrennungseigenschaften des konventionellen Diesels am nächsten kommt.^[21] Der einfachste Vertreter Dimethylether ist ebenfalls ein guter Dieselmotorenstoff, wird aber aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften die dem Butan und Propan ähneln in naher Zukunft den konventionellen Diesel nicht ersetzen können.^[22] Dazu braucht es einen Kraftstoff, der sowohl von der Bestandsflotte genutzt, als auch die vorhandene Infrastruktur die mit Transport, Lagerung und Herstellung solcher Kraftstoffe zusammenhängt weiternutzen kann. Die klassische Syntheseroute zu den OME_x geht meist von einem Stoff, der die Endgruppen bereitstellt, aus. Dafür wird in der Literatur Methanol, Dimethylether und Dimethoxymethan genutzt. Als zweites Edukt wird eine Chemikalie benötigt, welche die Wiederholungseinheiten bestehend aus Formaldehyd liefert. Dafür werden in der Literatur Produkte der chemischen Industrie wie das para-Formaldehyd, Trioxan (TRI) und Formalin (Lösung aus Formaldehyd in Wasser mit Methanol als Stabilisator) genutzt. Es wird zwischen wässrigen und trockenen Synthesen unterschieden (siehe Abbildung 2).

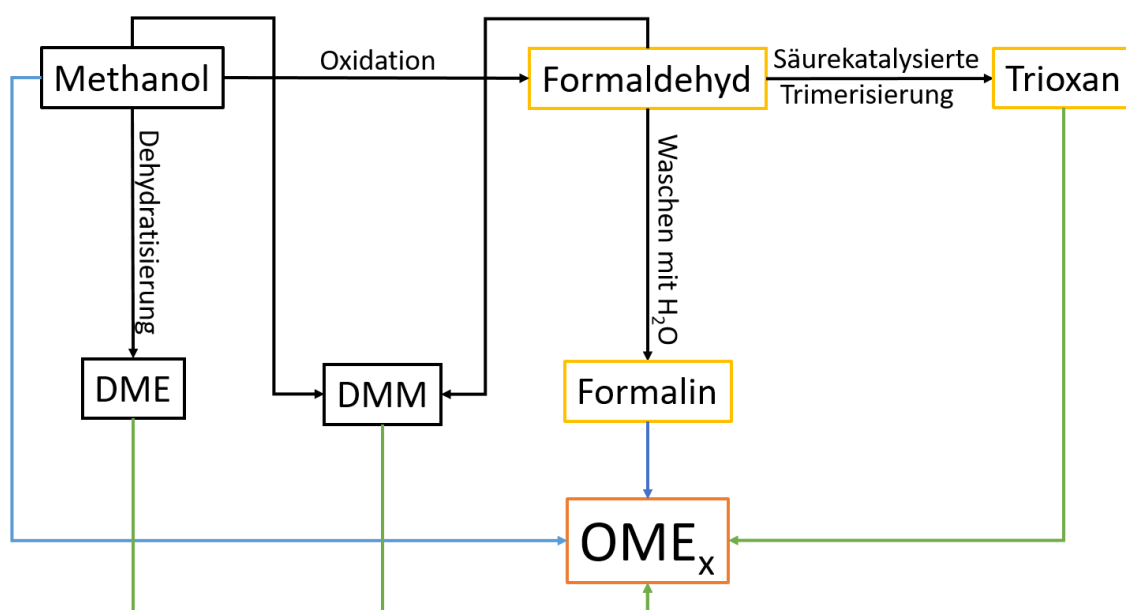


Abbildung 2: Etablierte Syntheserouten zu OME_x. Mit blauen Pfeilen sind Routen dargestellt, welche neben der OME-Synthese Wasser als Koppelprodukt generieren. Grüne Pfeile stellen die sog. trockenen OME_x-Synthesen dar, welche den Einsatz von bestimmten Methylengruppen Donoren und Formaldehyd Bausteinen erfordern.

1.1.1 Klassische Syntheserouten zu Oxymethylenether

1.1.1.1 Wässrige Syntheserouten

Die ersten Synthesen der Polyoxymethylen dialkyl ether gehen auf das Patent von Gresham et al. zurück.^[23] Sie konnten zeigen, dass bei der Zugabe von Schwefelsäure zu einer Mischung aus *p*-Formaldehyd oder Formalin und verschiedenen (*veraltet*) „Formale“ wie Diisobutoxymethan, Diethoxymethan und Dimethoxymethan ein Oligomergemisch aus Formaldehyd Wiederholungseinheiten und dem jeweiligen Endgruppen entsteht. Sie nutzten milde Temperaturen von 80 – 100 °C und konnten Ausbeuten der Oligomere von bis zu 95% verzeichnen. Die Reaktionszeiten lagen bei wenigen Stunden. Die Aufarbeitung sah neben einer Erhöhung des pH-Wertes auch eine Destillation vor. So konnten sie durch gezielte Siedeschritte eine Oligomermischung der Acetale erhalten und diese auf ihre physikalischen Eigenschaften wie Brechungsindizes und Siedepunkte untersuchen.^[23] Detaillierte Untersuchungen der Oxymethylen dimethyl ether (OME) wurden durch Boyd et al. durchgeführt.^[24] Dazu wurde die Synthese aus dem Patent von Gresham et al. genutzt und die homologe Reihe der OME synthetisiert. Sie bestimmten die Dampfdrücke, Schmelzpunkte und Dichten der OME₂ bis OME₅. Durch Extrapolation der Daten konnten Werte für die Polyoxymethylen dimethylether mit denen der Oligomere verglichen werden. Der Vergleich der Dichten der OME mit kettenäquivalenten Kohlenwasserstoffen zeigte eine erhöhte Dichte der OME gegenüber dem Kohlenwasserstoff Pendant, welche aufgrund der geringeren Bindungslänge von Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen gegenüber Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen hervorgerufen wird. Diese Änderung in der Bindungslänge führt dazu, dass die OME als gauche-Konformer kristallisieren und auch schon

in der flüssigen Phase so vorliegen, dagegen liegen die Kohlenwasserstoffe in der planaren Zick-Zack Struktur vor, was eine Verminderung der ohnehin schwachen intramolekularen Wechselwirkungen zur Folge hat.^[24] Hagen et al. konnten zeigen, dass eine Umsetzung von Methanol über eine oxidative Dehydrierung und anschließender Aufnahme des Formaldehyds in Wasser zum ersten Edukt der OME-Synthese führt.^[25] Die so erhaltene Formalin Lösung wird im kontinuierlichen Betrieb mit Methanol zu den gewünschten OME_x an einem sauren Ionenaustauscher umgesetzt. Aufgrund der günstigen Edukte dieser Syntheseroute wird auch heute noch an der Optimierung dieser Synthese geforscht und eine Weiterentwicklung der Katalysatoren und des Prozesses vorangetrieben. Die ablaufenden Reaktionen sind eine spontane Addition von Methanol und Formaldehyd zur Bildung eines Halbacetals, welches am Katalysator zum Vollacetal acetalisiert wird (Kettenstart). Diese Vollacetale können nun mit weiterem freiem Formaldehyd säurekatalysiert um ein Kettenglied verlängert werden (Kettenwachstum). Das Formaldehyd (FA) kann mit sich selbst säurekatalysiert sowohl zu Methylformiat (MeFo) disproportionieren, als auch zu Trioxan (TRI) trimerisieren (Kettenabbruch). Die Anwesenheit von Wasser führt dazu, dass Vollacetale mit Wasser hydrolysiert und wieder zu Halbacetalen reagieren. Sobald das Gleichgewicht all dieser Reaktionen eingestellt ist, entsteht eine Oligomerverteilung, welche von der Konzentration von Wasser, FA (Kettenglied) und Methanol (Endgruppe) abhängig ist.

1.1 Kenntnisstand zur Synthese von Oxymethylenethern

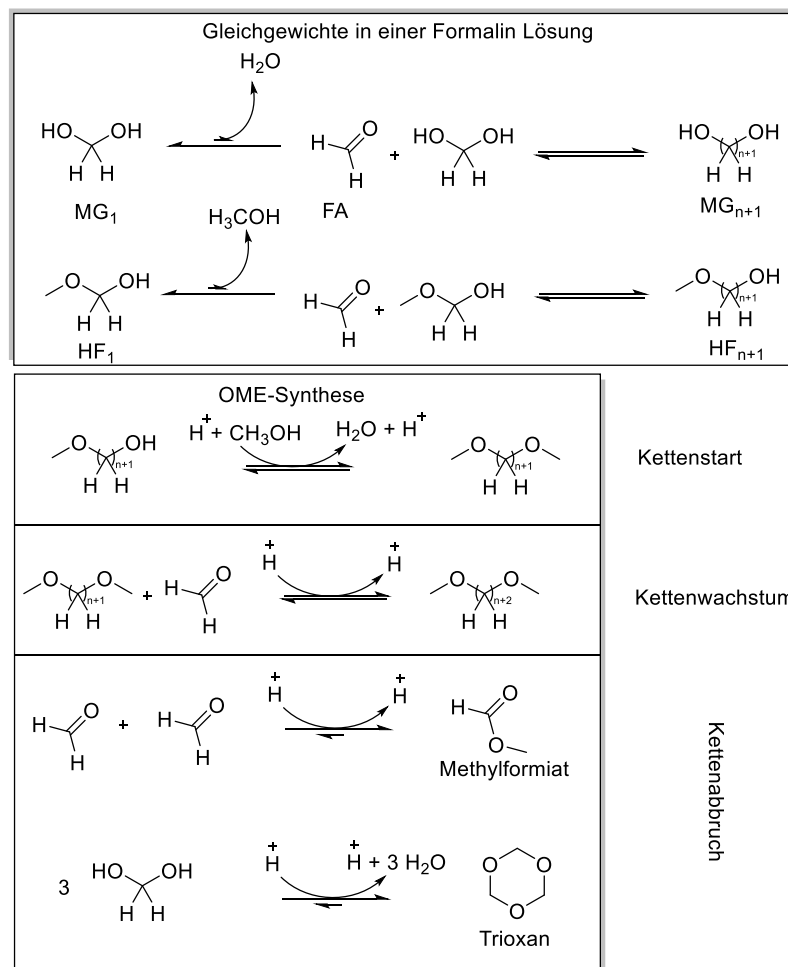


Abbildung 3: Synthese von Oxymethylen dimethylether aus einer Wasser- und Methanolhaltigen Formaldehyd Lösung (MG = Methylenglykol, HF = Hemiformal).

Die meisten Studien beschränken sich auf die Nutzung von sauren Ionenaustauschern, Molekularsieben oder homogenen Katalysatoren. Es gibt nur wenige Studien, welche zeigen konnten, dass mit reinem gamma-Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) die Synthese von OME möglich ist. Es ist bekannt, dass $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine große Anzahl von Reaktionen katalysiert, welche säurekatalysiert ablaufen. Es bietet gegenüber den Molekularsieben eine hohe Resistenz gegenüber Wasser und ist im Gegensatz zu den Ionenaustauschern auch bei hohen Temperaturen noch strukturstabil. Auch seine repetitive Porenstruktur, geringe Kosten, stabile Struktur und große Oberfläche machen das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu einem attraktiven Katalysator für großindustrielle Anwendungen. Die wässrige Syntheseroute, welche ausschließlich günstige, im großen Maßstab schon heute herstellbare Edukte nutzt, braucht deshalb einen Katalysator, der auch bei hohem Durchsatz noch eine lange Standzeit aufweist. Jedoch ist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nicht sauer genug und weist deshalb eine geringe Aktivität auf.^[26-27] Mit Zirkonium (Zr) modifiziertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigte auch für die OME-Synthese eine gute Aktivität.^[26, 28-30] Zhang et al. untersuchten diesen Katalysator und den Einfluss des Zirkonium Gehaltes auf die katalytische Aktivität und Selektivität zu den OME_x und OME₃₋₈. Neben der Reduktion der Oberfläche durch Erhöhung des Zr-Gehaltes wurde eine

Abnahme der Porendurchmesser von 9.43 nm (ohne Zr) auf 8.31 nm (10 % Zr) festgestellt. Dadurch wurde das Porenvolumen von 0.51 auf 0.39 ml·g⁻¹ reduziert. All das konnte durch den Einbau von Zirkonium in das γ -Al₂O₃ Gitter und der damit verbundenen Bildung von ZrO₂ erklärt werden. Daraus wurde gefolgert, dass der Zusatz von Zirkonium zu einer Änderung der Kristallanordnung führt und damit die katalytische Aktivität des Aluminiumoxids beeinflusst. Aufnahmen mit dem TEM (Transmissionselektronenmikroskop) und REM (Rasterelektronenmikroskop) zeigten eine gute Übereinstimmung und belegen die Änderung der Kristallanordnung. Die XRD-Diffraktogramme deuten auf eine geringe Kristallinität und hohe Dispersion des ZrO₂ hin. Die NH₃-TPD (Temperatur programmierte Desorption) Messungen belegen, dass durch die Erhöhung des Zr-Gehaltes die Säurestärke der starken Zentren und die Anzahl der mittelstarken Säurezentren zunimmt. Jedoch konnte keine Änderung der schwachen Säurezentren durch Erhöhung des Zr-Gehaltes festgestellt werden.^[26] Die katalytische Aktivität nahm deshalb durch die Zugabe von Zirkonium zu, bis ein Zr-Gehalt von 4 % erreicht wurde. Hier wurde der größte Umsatz von 91% gemessen. Eine weitere Erhöhung des Zr-Gehaltes erniedrigte die Selektivität zu den OME₃₋₈ auch dies konnte mit Hilfe der NH₃-TPD Messungen erklärt werden. Da durch die Erhöhung des Zr-Gehaltes die Stärke der starken Säurezentren zunimmt treten mehr Nebenreaktionen auf, welche mit starken Säurezentren zusammenhängen. Die Abtrennung der OME_x vom Koppelprodukt Wasser stellt den größten Nachteil der wässrigen Syntheserouten dar. Klassisch wird das Wasser destillativ abgetrennt, ebenso werden Extraktions- als auch Membranverfahren in der Literatur diskutiert.^[31-33] Ein weiterer Ansatz der oft als trockene OME_x Synthese bezeichnet wird, ersetzte die Edukte Methanol und Formalin durch wasserfreie Alternativen. So wird eine nahezu wasserfreie Synthese für OME_x erreicht.^[31, 34]

1.1.1.2 Trockene Syntheserouten

Bei der wasserfreien Synthese wird versucht sowohl die Bildung als auch die Zugabe von Wasser während der Reaktion auf ein Minimum zu begrenzen. So kann das erhaltene Gemisch aus OME_x nach reiner destillativen Aufreinigung als Kraftstoff bzw. Kraftstoffzusatz genutzt werden. Schelling et al. stellten 2007 einen Prozess vor bei dem aus Methylal und TRI ein Gemisch aus OME_x hergestellt werden kann.^[35-36] Bei einem Wassergehalt der Edukte von unter einem Gewichtsprozent konnten sie einen nahezu vollständigen Trioxan-Umsatz generieren. Somit konnte die Bildung von ungewünschten Nebenprodukten wie Methylenglykole und Hemiformale verschiedenster Kettenlängen vermieden werden. Diese Nebenprodukte stellen bei der destillativen Aufreinigung ein größeres Problem dar, da sie beim Übergang in die Gasphase gasförmiges Formaldehyd freisetzen und es so zur Bildung von festem *p*-Formaldehyd in der Destillationskolonne kommt. Außerdem senken Halbacetale und Methylenglykole den Flammpunkt des Dieselmotorkraftstoffs, was zu Problemen bei der Verbrennung im Motor führt.^[35-36] Hasse et al. nutzten den sauren und vollständig sulfonierten Ionentauscher Amberlyst 36 um die Kettenwachstumsreaktion von Dimethoxymethan (DMM) und TRI zu katalysieren.^[19] Sie beobachteten bei einem niedrigen DMM/TRI Verhältnis eine erhöhte Ausbeute an höheren OME_x ($x > 2$), da eine größere Menge an FA in der Lösung vorhanden ist. Neben der Variation des Edukt-Verhältnisses konnten sie eine Temperaturabhängigkeit des Trioxan Umsatzes feststellen. Die Variation der Temperatur zeigte keinen großen Effekt auf die Verteilung der Oligomer-

ketten, jedoch lässt sich die Oligomerverteilung durch Variation des DMM/TRI Verhältnis einstellen.^[37] Ein Vergleich der Ionentauscherharze und Zeolithen wurde 2017 von Sauer et al. publiziert. Sie verglichen verschiedene Zeolith-Strukturen darunter die Beta, ZSM-5 (MFI), Mordenit (MOR) und Y-Zeolithen mit dem Ionentauscherharz Amberlyst 36.^[38] Die Zeolithen zeigten eine starke Differenz in ihrer Aktivität. Mordenite und ZSM-5-27 Zeolithe schienen nahezu inaktiv, da nach 60 min nur ein minimaler Umsatz von ca. 5% gemessen wurde. Dahingegen wurde in wenigen Minuten mit dem BEA25 und nach 25 Minuten mit dem Y30 ein Umsatz von über 90 % erreicht. Für höhere Umsätze mit Zeolithen werden Temperaturen über 100 °C benötigt wie Wu et al. zeigten.^[39-40] Der Vorteil des Ionentauscherharzes Amberlyst 36 gegenüber den Zeolithen ist, dass auch bei erhöhter Konzentration von Wasser keine Aktivität verloren geht, wohingegen die Zeolithe durch die Anlagerung von Wasser an den aktiven Zentren schnell deaktivieren.^[34, 38] Sauer et al. konnten bestätigen, dass bei der Erhöhung des TRI-Gehaltes in Lösung die Ausbeute an OME₃ – OME₅ erhöht werden konnte.^[38] Jedoch wird der TRI-Umsatz mit steigendem TRI-Gehalt am Anfang der Reaktion immer geringer. Wie schon beschrieben stellt unumgesetztes TRI ein Problem bei der Destillation dar. Die maximale theoretische OME₃ – OME₅ Selektivität wurde nach der Schulz-Flory Gleichung mit 32.6 mol% berechnet. Jedoch kann diese theoretische Selektivität nur bei einem TRI/DMM Verhältnis von über 0.66 erreicht werden. Diese hohen Überschüsse an TRI konnten aufgrund von Löslichkeitsproblemen und hoher Viskosität in diesen Arbeiten experimentell nicht getestet werden.^[38, 41] Eine weitere Syntheseroute zu den OME_x geht vom Dimethylether (DME) und TRI aus. In der Literatur werden ebenfalls Zeolithe und Ionentauscherharze eingesetzt. Da DME physikalische Eigenschaften aufweist, welche einem Flüssiggas wie Propan und Butan ähneln, wird bei den Experimenten mit DME und TRI oft ein inertes Lösungsmittel zugesetzt, um die Produkte aufzufangen.^[42-46] Sauer et al. publizierten 2022 ein breites Screening einiger Montmorillonit K10 Katalysatoren, welche mit verschiedenen Metallen und Säurezentren imprägniert und interkaliert wurden. Bei diesem Katalysatorsystem handelt es sich um einen Zeolithen mit eingelagerten Ionen. Es lassen sich Ionen aus dem Montmorillonit-Gitter austauschen. Im Autoklav konnten sie bei einem Feed Verhältnis von 33.3 wt% DME, 16.7 wt % TRI und 50 wt% Dodecan bei 80 °C nach 6 h einen interessanten Trend erkennen. Die Imprägnierung wurde mit Schwefelsäure, Eisen, Aluminium, Zinn und Salzsäure durchgeführt und zeigte einen deutlichen Effekt auf die Aktivität des K10-Katalysators. Der K10 ohne Imprägnierung zeigte den geringsten TRI Umsatz, der sulfonierte K10 Katalysator zeigte einen etwas erhöhten TRI Umsatz. Danach ist ein stetiger Anstieg des Umsatzes festzustellen von Eisen, Aluminium, Salzsäure bis hin zum Katalysator mit der Zinn Imprägnierung. Invers zum TRI Umsatz verhält sich die Selektivität zu OME₁ – OME₆, diese nimmt mit steigendem TRI Umsatz ab, wobei die Bildung von Methylformiat zunimmt. Es ist bekannt, dass die Interkalation von Zinn in die tonartige Struktur des Montmorillonits eine Zunahme der Säurezentren zur Folge hat.^[47] Dagegen zeigte der mit Salzsäure imprägnierte K10 Katalysator einen etwas geringeren Umsatz, jedoch eine deutlich höhere Selektivität zu OME₁ – OME₆. Die Imprägnierung mit einer nicht sauerstoffhaltigen Säure wie Salzsäure führt zur Abnahme der Anzahl der Säurezentren, verstärkt jedoch die übrig gebliebenen Säurezentren. Ebenso wurde eine Zunahme der Oberfläche und Porendurchmesser beobachtet, welche ebenfalls zur erhöhten Aktivität aufgrund besserer

Erreichbarkeit der aktiven Zentren führt. Genauso ist bekannt, dass die Anzahl der Brønsted Säure Zentren zunimmt und die der Lewis Säure Zentren abnimmt.^[42]

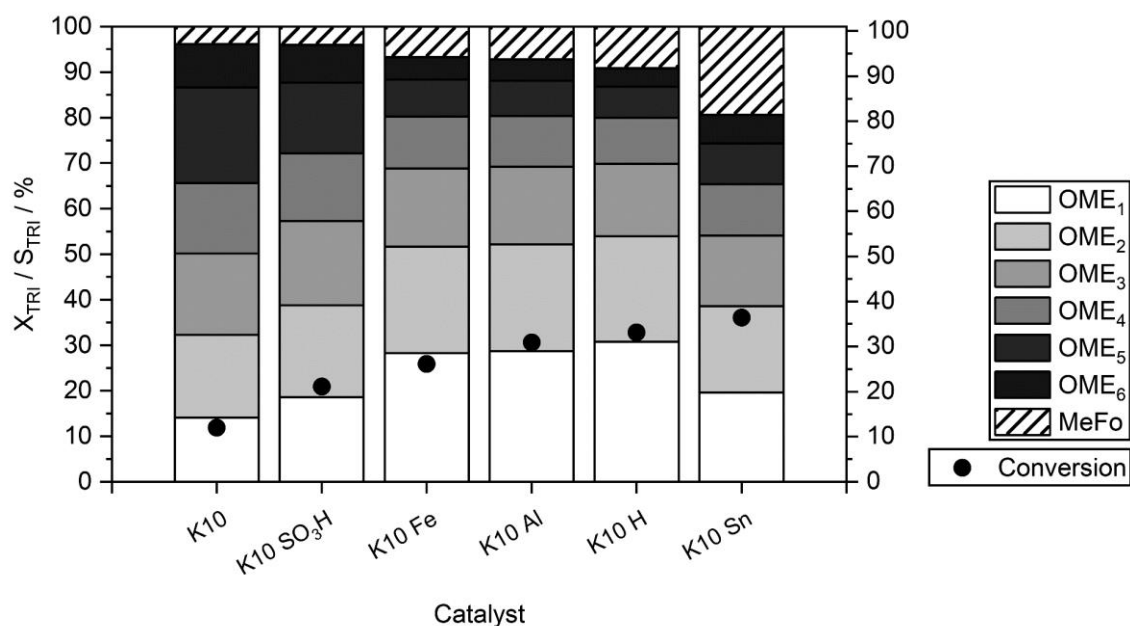


Abbildung 4: TRI-Umsätze und OME₁ - OME₆ Selektivitäten für die verschieden vorbehandelten K10-Katalysatoren in der trockenen OME_x Synthese aus DME und TRI. Abbildung aus Literaturstelle mit Erlaubnis des Herausgebers entnommen.^[42]

Für die OME-Synthese ist es wichtig, dass beide Zentren vorhanden sind, da die Lewis Säure Zentren nur in Gegenwart eines Brønsted-sauren Zentrums aktiv sind. Dies erklärt wiederum die geringe Selektivität des mit Zinn imprägnierten K10 Katalysators. Durch die Interkalation von Sn werden starke Lewis Säure Zentren ausgebildet, welche die Zersetzung von TRI katalysieren und sich dadurch FA im Reaktionsgemisch akkumuliert. Dieses akkumulierte FA, welches nicht in einem OME_x Baustein eingebaut wird, kann mit anderen akkumulierten FA zu Methylformiat (MeFo) abreagieren, was zu einer Abnahme der Selektivität zu OME₁ – OME₆ zur Folge hat.^[42, 45, 47-49]

Neben den klassischen Syntheserouten aus Alkohol und Aldehyd zur Synthese von Halb- und Vollacetalen wird in den letzten Jahren immer mehr an der direkten OME-Synthese geforscht. Dafür werden bifunktionelle Katalysatoren genutzt, welche CO_x mit Wasserstoff zur FA Oxidationsstufe reduzieren. Aufgrund seiner mittelständigen Oxidationsstufe in der C₁ Redoxreihe ist es herausfordernd Oxidations- oder Reduktionsreaktionen gezielt bei der FA Oxidationsstufe zu stoppen. Aufgrund des metastabilen Zustandes des Formaldehyds sind Reduktionsreaktionen, die von CO_x zu FA führen sollen durch Nebenreaktionen gekennzeichnet, welche eine Überreduktion des Formaldehyds zu Methanol bzw. Methan zur Folge haben. Gleichmaßen sind Nebenprodukte der Oxidationsreaktionen, die vom Methan (CH₄) oder vom Methanol (CH₃OH) ausgehen durch eine Überoxidation zu CO oder CO₂ geprägt (siehe Abbildung 5). Es ist anzumerken, dass die Oxidationsroute ausgehend vom Methanol den Stand der Technik dar-

1.1 Kenntnisstand zur Synthese von Oxymethylenethern

stellt und durch die Realisierung des Formox-Verfahrens und des Silberkontakt Verfahrens industrielle Maßstäbe erreicht hat (siehe Abbildung 5).^[50] Der Inhalt des folgenden Kapitels soll sich deshalb hauptsächlich auf die neuesten Erkenntnisse der reduktiven Route zum FA beschränken.

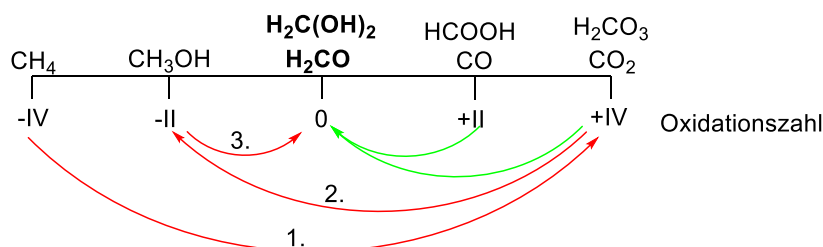


Abbildung 5: Redoxreihe der C₁-Moleküle. Rot eingezeichnet ist der industrielle Syntheseweg, beginnend bei Methan (CH₄) zu Formaldehyd (H₂CO). Grün eingezeichnet ist der alternative Ansatz zur direkten Synthese von FA, bzw. Molekülen, die die FA-Oxidationsstufe enthalten aus CO_x. Bei Pfeilen, die nach rechts zeigen handelt es sich um Dehydrierungen bzw. Oxidationen und bei Pfeilen, die nach links zeigen handelt es sich um Hydrierungen bzw. Reduktionen.

1.1.2 Neue Syntheseansätze zu Formaldehyd und seinen Acetalen

Die Motivation zur Erforschung der reduktiven Route ist ein deutlicher Exergieverlust von über 57 % bei der etablierten Syntheseroute die ausgehend vom Methan, über das Steamreforming zu Synthesegas führt, welches erst in Methanol und schließlich oxidativ (Formox) und teilweise oxidativ (Silber-Kontakt) zum FA oxidiert wird (siehe rote Pfeile Abbildung 5).^[50] Als Produkt wird aus der Gasphase mit Wasser ausgewaschenes FA in Form einer Formalin Lösung verkauft. Um den Exergie Verlust zu minimieren und die Produktpalette zu erweitern, hin zu einer „trockenen“ Form des FA, könnten reduktive Routen interessant sein. Die ersten Ansätze zur direkten Synthese von FA aus Synthesegas lassen sich schon im späten 19. Jahrhundert finden. Aufgrund der thermodynamischen Hemmung der Reaktion fand diese Route für die nächsten 80 Jahre kaum Beachtung.^[51] In den 1980er Jahren konnten stöchiometrische Reduktionen von CO₂ zu FA mit Metallocenen und Silanen gezeigt werden.^[52-53] Auch mit Hilfe enzymatisch katalysierter Reaktionen, die üblicherweise bei milden Bedingungen wie 37 °C und in gepufferter Lösungen ablaufen, konnte CO₂ bei einem Druck von 5 bar zu FA reduziert werden. Die Produktivität an FA betrug 0.901 mmol·L⁻¹ nach 12 h.^[54] Einige Forschergruppen haben sich auf die photokatalytische Reduktion von CO_x zu FA spezialisiert.^[55-57] Der photokatalytisch aktive Ru-Bipyridin-Komplex wird hierzu als Precursor genutzt und kann nach Aktivierung und Bestrahlung bis zu 380 nmol an FA aus der Reduktion von CO₂ liefern.^[58] Deutlich attraktiver ist die Umsetzung von CO₂ bzw. CO zu FA mit Hilfe eines heterogenen Katalysators. Mit Hilfe eines Gemisches aus Platin und Kupfer gelang Kim et al. die direkte selektive Reduktion von CO₂ zu FA. Im Gegensatz zu Cu/SiO₂ zeigten die PtCu/SiO₂ Systeme die Bildung von FA bei 150 °C in der Gasphase.^[59] Dies wurde mit Hilfe einer Temperatur programmierten Reaktion ermittelt. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass bei der Erhöhung des H₂/CO₂ Verhältnisses die Produktionsrate für FA steigt. Damit lässt sich eine Aussage, über die Abhängigkeit der Aktivität von der Oberflächenkonzentration von H₂, machen.^[59] Eine Erhöhung des H₂ Partialdruckes hat

ebenfalls eine Erhöhung der Oberflächenkonzentration des Wasserstoffs zur Folge. Auf dem Cu/SiO₂ Katalysator spielt dieser Effekt keine Rolle, jedoch bei dem PtCu Katalysator.^[59] Die Autoren erklärten dies durch die deutlich vereinfachte Aktivierung von molekularem H₂ auf metallischem Platin als auf metallischem Kupfer.^[59] Die Bindung im H₂ Molekül ist die stärkste homonukleare Einfachbindung und die Aktivierung dieser Einfachbindung ist oft ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei Hydrierungen.^[60] Bei der Reduktion von CO₂ kommt dazu, dass CO₂ bzw. CO stark an Metallen bindet und somit die aktiven Zentren für die H₂ Aktivierung blockieren.^[59] Eine Partialdruckerhöhung des H₂ hat somit einen großen Einfluss auf die Reaktionsrate. Ein ähnlicher Effekt ist bei der Methanol Synthese auf Cu/ZnO Katalysatoren zu beobachten. Dort wird postuliert, dass atomarer Wasserstoff vom Kupfer auf ZnO übergeht und dort für folgende Hydrierungen „gespeichert“ wird.^[59, 61-62] 2015 konnten Tanksale et al. zeigen, dass durch Änderung der Reaktionsführung eine höhere Ausbeute an FA erzeugt werden kann.^[63-64] Im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren bei denen ein Katalysatorbett mit Synthesegas durchflossen wird fanden Tanksale et al. heraus, dass bei der Durchführung der Reaktion in einem protischen Lösungsmittel wie Wasser oder Mischungen aus Wasser und Methanol die Reaktionsrate zunimmt. Thermodynamische Berechnungen der gleichen Forschungsgruppe zeigten dann, dass bei 20 °C der theoretische CO Umsatz von $4.38 \cdot 10^{-3} \%$ (Gasphase) auf bis zu 31.4 % (wässrige Phase) gesteigert werden kann. Die beiden Reaktionsführungen wurden experimentell verglichen und eine maximale Ausbeute bei der Gasphasenreaktion von $8.48 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ und $4.55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ bei der Flüssigphasenreaktion erreicht.^[64]

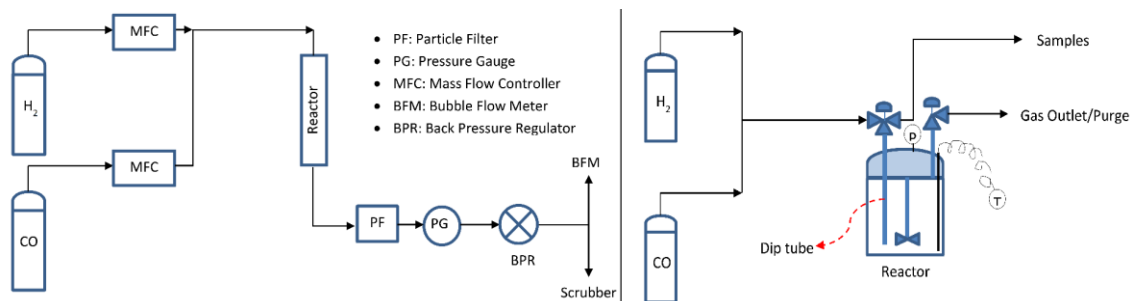


Abbildung 6: Schematische Darstellung der zwei Reaktionsführungen in den Arbeiten von Tanksale et al. Links ist die Reaktionsführung mit einem festen Katalysatorbett dargestellt, welches mit Synthesegas durchflossen wird. Rechts ist die Batch Fahrweise dargestellt, hierbei wird der Katalysator in einem geschlossenen Gefäß im Lösungsmittel suspendiert und das Synthesegas auf den Betriebsdruck in den Autoklaven aufgebracht. Abbildung aus Literaturstelle mit Erlaubnis des Herausgebers entnommen.^[64]

Als aktiver Katalysator bewies sich ein auf Aluminiumoxid geträgertes Gemisch aus Ruthenium und Nickel. Ebenfalls wurde ein Pd/Ni-Al₂O₃ Katalysator getestet, der aufgrund einer breiteren Partikelgrößenverteilung in der flüssigen Phase eine leicht erniedrigte Aktivität gegenüber dem RuNi Katalysator aufwies. Die Parameterstudien zeigten, dass eine Erhöhung des Gesamtdruckes auf 117 bar die Produktivität an FA begünstigt wird. Dies hängt sowohl mit der Gaslöslichkeit als auch mit der Thermodynamik der Reaktion zusammen.^[64] Bei erhöhtem Druck lösen sich beide Gase in der flüssigen Phase besser und somit ist der Stofftransport aus der Gasphase in die flüssige Phase und schließlich zum Katalysator begünstigt. Ein erhöhter Druck fördert

1.1 Kenntnisstand zur Synthese von Oxymethylenethern

auch das Voranschreiten der Reaktion nach dem Prinzip von Le Chatelier, da beide Edukte gasförmig sind und die Produkte wie Methylenglykol oder die Halbacetale des Methanols gelöst vorliegen. Eine milde Temperatur begünstigt ebenfalls die exotherme Hydrierung von CO zu FA, Tanksale et al. konnten als ideale Reaktionstemperatur für ihre Katalysatoren 90 °C identifizieren.^[63-64] In darauffolgenden Publikationen konnten Tanksale et al. durch Isotopenmarkierung den postulierten Reaktionspfad belegen. Sie verglichen vier verschiedene Reaktionspfade bei denen als Produkt das Methylenglykol stand ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$). Zwei Pfade involvierten eine Insertion von adsorbierten CO (als *CO dargestellt) in die Metall-Sauerstoffbindung einer Hydroxid Spezies auf der Oberfläche, diese Spezies können durch die Anwesenheit des Lösungsmittels Wasser auf der Oberfläche entstehen (siehe Abbildung 7).^[65] Über die Zwischenstufe eines koordinierten Ameisensäure Moleküls und anschließender zweifacher Hydrierung wird HCHO (FA) gebildet (Reaktionsweg 2). Der andere Hydroxid Pfad schreitet mit drei aufeinanderfolgenden Hydrierungen voran, wobei direkt das Methylenglykol entsteht (Reaktionsweg 3). Ein weiterer Reaktionspfad zeigt die Insertion von CO in Methanol wobei eine koordinierte Acetylgruppe entsteht. Nach Hydrierung und Zersetzung zu Methanol und einer CHO* Spezies, folgt eine Hydrierung zu HCHO (Reaktionsweg 4). Der Reaktionspfad von dem Tanksale et al. ausgehen ist eine aufeinanderfolgende Hydrierung eines koordinierten CO Moleküls zu HCO* , HCHO* und schließlich zu freiem HCHO, welches mit H_2O zum Methylenglykol abreagiert (Reaktionsweg 1, siehe Abbildung 7).^[65]

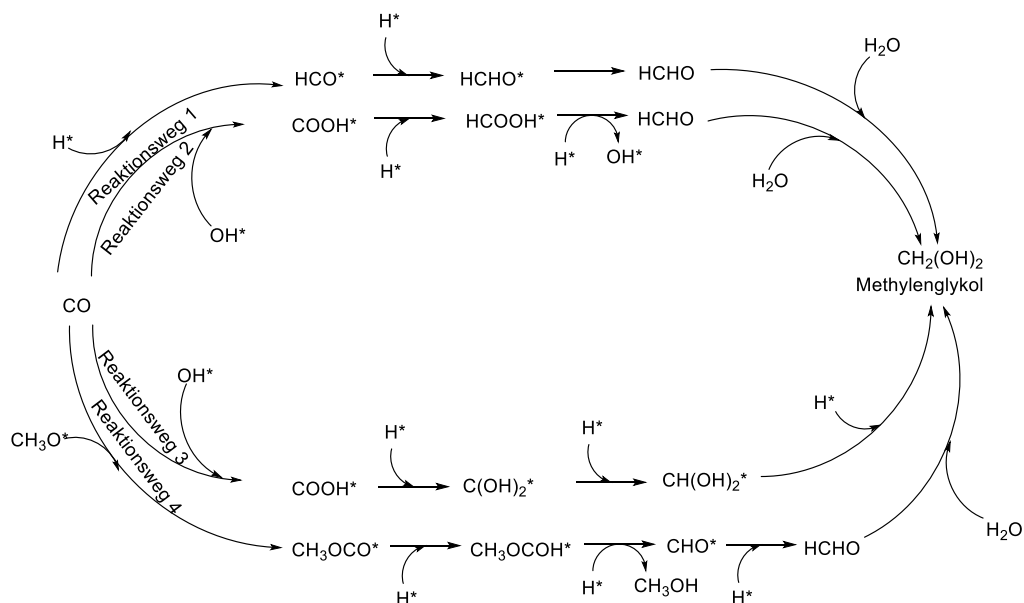


Abbildung 7: Mögliche Reaktionswege zum Methylenglykol, welche von Tanksale et al. untersucht wurden. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle.^[65]

Ebenfalls wurde der Effekt von Methanol untersucht und es wurde festgestellt, dass die Zugabe von Methanol zu reinem Wasser erst die FA Produktivität senkt bis das Minimum bei 0.5 mol% Methanol zu Wasser erreicht wird. Danach steigt die FA-Produktivität und erreicht ihr Maximum bei der Nutzung von reinem Methanol als Lösungsmittel. Dies wurde durch molekulardynamische Prozesse erklärt, worin die Aufnahme eines Hemiformals in ein Cluster aus

Methanol und Wasser Molekülen, welche durch Wasserstoffbindungen zusammengehalten werden, dann am besten funktioniert, wenn kein bzw. kaum Wasser im Methanol vorhanden ist. Die stabilste Struktur, die die Molekulardynamik vorhersagte besteht aus zehn Methanol Molekülen und einem Hemiformal Molekül, welches durch Wasserstoffbindungen stabilisiert wird (siehe Abbildung 8).

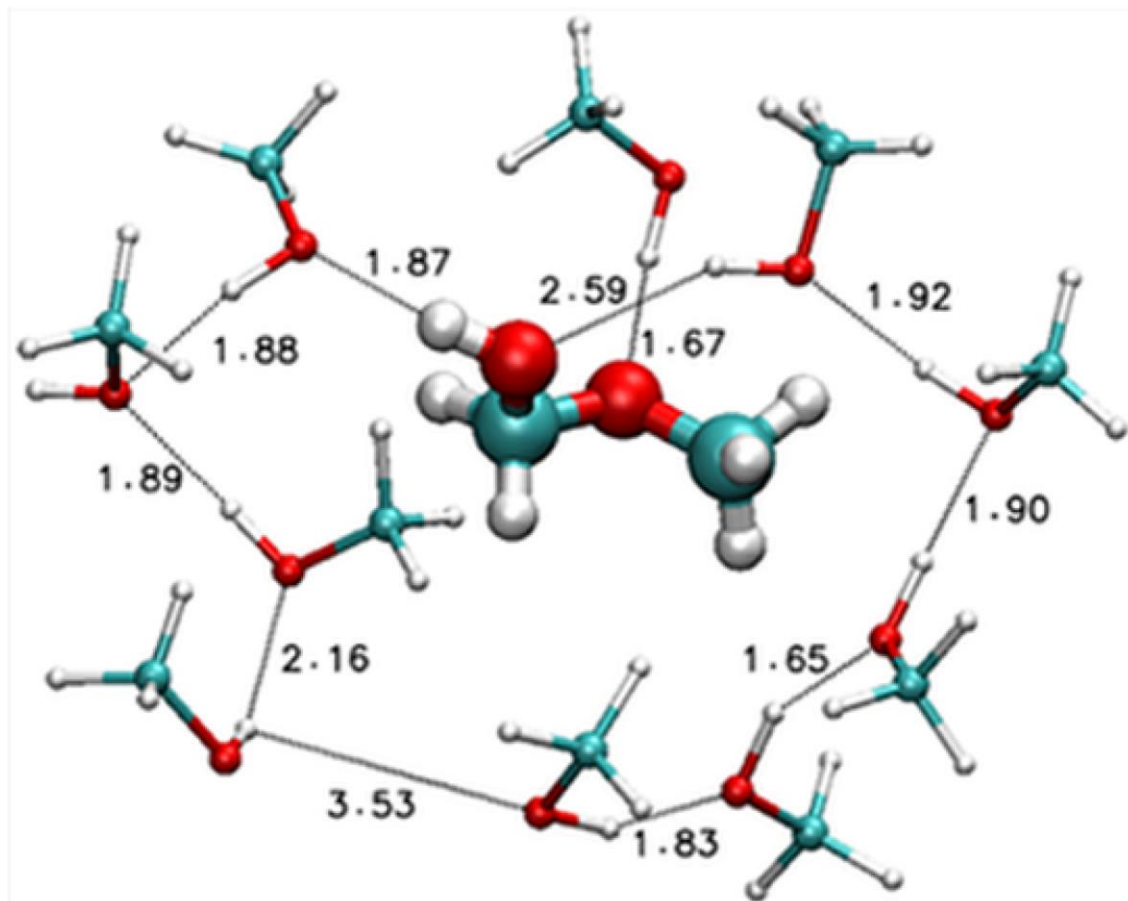


Abbildung 8: Von Tanksale et al. mittels Molekulardynamischen Berechnungen postulierte stabilste Form eines Methoxymethanol Moleküls in einem Methanol Cluster, zur Erklärung des beobachteten Lösungsmittelleffektes. Die Zahlen stellen Bindungslängen der verschiedenen H-Brückenbindungen in Å dar. Abbildung aus Literaturstelle mit Erlaubnis des Herausgebers entnommen.^[65]

Mit reinem Methanol konnten Tanksale et al. bei 100 bar und 90 °C eine FA-Produktivität von bis zu $16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ messen.^[65] Weitere Untersuchungen der australischen Forschungsgruppe widmeten sich der Synthese, Charakterisierung und Testung von bifunktionellen Katalysatoren, welche aus Synthesegas direkt das Dimethoxymethan (DMM) synthetisieren. Neben der direkten Synthese werden in der Literatur auch andere Reaktionspfade zu DMM diskutiert. Dazu zählt zum ersten die direkte Synthese aus Methanol durch Oxidation, die direkte Synthese aus Methanol durch Dehydrierung und die direkte Oxidation von DME.^[66] Die neuesten Resultate aus der direkten heterogen katalysierten Reduktion von Synthesegas zu DMM sollen im folgenden Kapitel vorgestellt werden. Ahmad et al. konnten durch Imprägnierung von Ru, RuNi und RuCu auf einem H-ZSM-5 und H- β Zeolithen einen bifunktionellen Katalysator syn-

thetisieren, welcher sowohl die CO Hydrierung zu FA als auch die darauffolgende Acetalisierung des entstandenen Halbacetals zum DMM katalysiert.^[67] Neben dieser Reaktion katalysierte der Zeolith ohne Einflussnahme des Metalls oder des Synthesegases die Dehydratisierungsreaktion von Methanol zu DME. Die Katalysatoren mit dem β Zeolithen Träger wurden mit BET charakterisiert und es zeigte sich eine erwartbare Abnahme der Oberfläche vom unimprägnierten Zeolithen zu den imprägnierten Zeolithen. TEM Aufnahmen bestätigten, dass die Poren des β Zeolith Trägers teilweise durch die Beladung mit Ru, RuCu und RuNi blockiert wurden. Die monometallischen Ru, Cu und Ni Katalysatoren zeigten eine durchschnittliche Partikelgröße von 7, 5 und 10 nm. Beim Vergleich der bimetallischen RuNi und RuCu Katalysatoren wurde eine größere Partikelgröße für den RuNi Katalysator beobachtet. Es wurde gezeigt, dass die Ko-Imprägnierung von Ni oder Cu die Produktivität an DMM auf $5.34 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ (RuCu) erhöhte im Vergleich dazu zeigte der RuNi Katalysator eine maximale Produktivität von $5.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.^[67] Diese nahezu identischen Produktivitäten wurden für den RuNi imprägnierten β Zeolithen bei 120 °C und für den Kupfer-basierten Katalysator bei 50 °C erreicht. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur wurde für den Kupfer Katalysator eine Abnahme der Produktivität beobachtet, da Kupfer FA und seine Acetale bei höheren Temperaturen zersetzt.^[66-67] In späteren Arbeiten der gleichen Forschungsgruppe konnte mit dem Einsatz von ähnlichen Systemen die CO₂ Hydrierung zu DMM katalysiert werden. In dieser Studie wurden ausschließlich Ruthenium auf H-BEA Zeolithen mit Beladungen von 1, 3 und 5 wt% synthetisiert und eingesetzt. Eine Steigerung der DMM Produktivität beim Wechseln vom 1 wt% Katalysator auf den 3 wt % Katalysator wurde beobachtet, die Erhöhung der Beladung auf 5 wt% erhöhte die DMM Produktivität dagegen nur minimal. So wurde drei Gewichtsprozent als die optimale Beladung identifiziert. Interessanterweise wurde neben DMM auch OME₂ nachgewiesen. Die BET Messungen zeigten eine Blockierung der kleinen Poren bei dem 5 wt% Katalysator. Bei großen Beladungen wurde mit Hilfe von TPR Analysen ein Anstieg der RuO₂ Partikelgröße nachgewiesen. Diese partizipieren nicht in der CO₂ Hydrierung, aber sind für die Blockierung kleiner Poren verantwortlich. Die Variation der Temperatur wurde mit dem 3 wt% Ru Katalysator durchgeführt. Dieser wurde bei 100, 125, 150 und 175 °C bei 75 bar (H₂/CO₂ = 3) in Methanol suspendiert und 350 min zur Reaktion gebracht. Thermodynamisch ist diese Reaktion bei geringen Temperaturen begünstigt, im Gegensatz zur CO-Hydrierung werden aber höhere Temperaturen bei der CO₂ Hydrierung benötigt. Außerdem konnte nur bei 150 und 175 °C die Produktion von OME₂ nachgewiesen werden. Für alle Temperaturen wurde ein Konzentrationsmaximum beobachtet, die Autoren gehen deshalb von einer kinetischen Limitierung der Reaktion aus.^[68] Dies könnte auf die Hydrolyse zurückzuführen sein, da durch die Acetalisierung und die Bildung von DME aus Methanol ständig Wasser produziert wird und die Konzentration des Wassers im Verlauf der Reaktion immer weiter steigt, bis die DME und DMM Bildung im Gleichgewicht sind. Der Effekt von Wasser wurde ebenfalls untersucht und zeigt eine Inhibierung der Reaktion. Da Wasser das Produkt der Acetalisierungsreaktion zu DMM ist und dies eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, wird bei erhöhter Konzentration von Wasser die Bildung von Hemiformal und Methanol gegenüber der Bildung von DMM und Wasser begünstigt. Die Zugabe von Molekularsieb als wasserquenches Medium konnte das Gleichgewicht beeinflussen. Ahmad et al. fügten dem Reaktionsgemisch verschiedene Mengen Molekularsieb

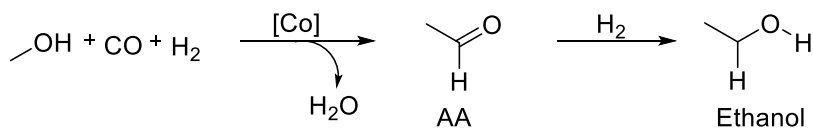
hinzu, welche Wasser aus der Lösung entnehmen und in ihrem Kristallgitter speichern können. So konnte bei der Zugabe von 0.5 g Molekularsieb zu 0.5 g Katalysator bei 150 °C und 75 bar ($H_2/CO_2 = 3$) die größte DMM Produktivität dieser Studie von ca. $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ erreicht werden. All diese Arbeiten haben aufgrund der geringen Ausbeuten und Nebenreaktionen die aufgrund der Tatsache, dass ein bifunktioneller Katalysator genutzt wird für industrielle Zwecke keine Relevanz, zeigen jedoch interessante neue Synthesewege auf. Neben der direkten reduktiven Synthese von OME_x gibt es Forschungen an Syntheserouten mit dem Ziel Methanol effizient zu veredeln und somit die Energiedichte zu erhöhen. Im folgenden Kapitel werden die Synthesen von anderen Oxygenaten vorgestellt die ebenfalls aus Methanol, CO und H_2 hergestellt werden können.

1.2 Alternative Oxygenate für Kraftstoffanwendungen

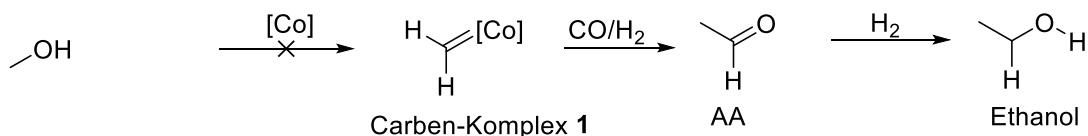
Neben den Oxymethylenethern gibt es andere Oxygenate, welche als Veredelung ausgehend von Methanol und Synthesegas betrachtet werden können. Die Homologisierung von Methanol zu C_2 -Chemikalien wie Ethanol, Acetaldehyd (AA), Essigsäure (AcOH) und Methylacetat (MeOAc) ist ein wichtiger Bestandteil der Wertschöpfungskette von Methanol. Die Homologisierung von Methanol zu Ethanol wurde erstmals von Wender et al. 1949 beschrieben. Sie beschrieben die erfolgreiche Kettenverlängerung von Methanol zu Ethanol in guten Ausbeuten.^[69-70] Als Katalysator wurde Cobaltacetat eingesetzt, welches bei erhöhtem Druck und in flüssiger Phase mit CO und H_2 zu Ethanol umgesetzt wurde. Wender et al. konnten auch zeigen, dass die Homologisierung von Methanol nicht über den Hydroformylierungsmechanismus abläuft. Das heißt, dass keine „ CH_2 “ Spezies während der Homologisierung als Intermediat entsteht (siehe Abbildung 9). Dazu setzten sie Benzylalkohol (**2**), ein Alkohol, welcher kein Olefin bilden kann, ein. Dies löste die Bildung von Phenylethanal (**3**) und mit anschließender Hydrierung zum Alkohol **4** aus.^[69-71] Niedrige Ausbeuten und ein großes Spektrum an Nebenprodukten wie Acetaldehyd, Methylformiat, Methylacetate, Propanol, Butanol und Methan machten weitere detaillierte Untersuchungen des Katalysators und dessen Einfluss notwendig.

1.2 Alternative Oxygenate für Kraftstoffanwendungen

Homologisierung



Hydroformylierungsmechanismus



Versuch von Wender et al.

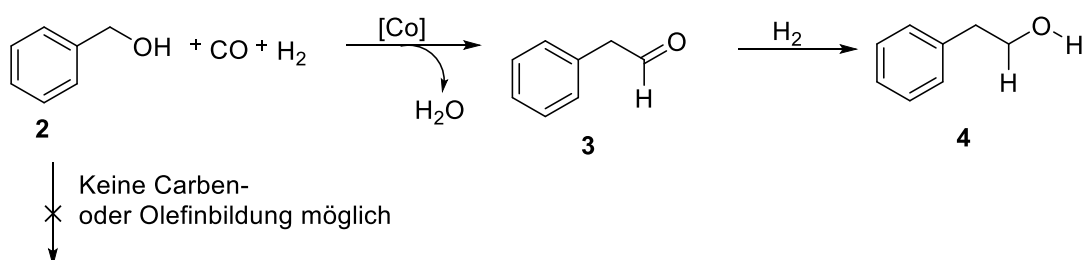


Abbildung 9: Übersichtsreaktion für die Homologisierung von Methanol und die Versuche von Wender et al. die belegen, dass keine Hydroformylierungsmechanismus vorliegt.

Reppe et al. stellten in ihrem Patent „Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen“ einige Beispiele, in denen Cobaltbromid bzw. Cobaltiodid als Katalysator für die Methanol Homologisierung zu C₂-Chemikalien genutzt wurde, vor. Bei äußerst drastischen Bedingungen wie 650 atm und einer langen Reaktionszeit von bis zu 50 h konnten sie die Reaktion beim Aldehyd stoppen, da sie einen geringen H₂ Partialdruck nutzten. Neben Acetaldehyd, welches in seiner freien Form nur qualitativ nachgewiesen wurde, wurde als Hauptprodukt das Acetaldehyddimethylacetal (AADMA, **6**) nachgewiesen. Das AA wird in protischen Lösungsmittel, genau wie das FA, schnell zum Halbacetal **5** umgesetzt. Dieses kann säurekatalysiert zum Vollacetal **6** und Wasser abreagieren (siehe Abbildung 10). Die Selektivität lag bei fast 80 % und der Methanol Umsatz bei ca. 50 %.^[72]

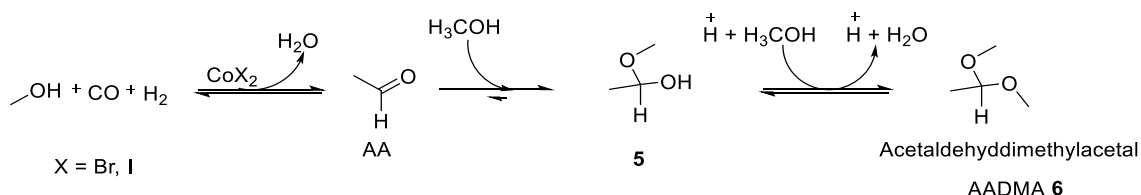


Abbildung 10: Synthese von AADMA aus Methanol, CO und H₂ mit Hilfe der Cobalt-katalysierten Homologisierung, welche Reppe et al. patentierten.

AADMA wird heutzutage für die Synthese von vielen Pharmazeutika und Duftstoffen genutzt. Es zeigt aber genau wie das strukturähnliche Dimethoxymethan bei der Zugabe zu Dieselkraft-

stoff eine Erhöhung der Cetanzahl.^[73] Außerdem sind Trialkyloxyalkane bekannte Oxygenate, welche bei der Verbrennung zur Reduktion der Rußbildung beitragen.^[16, 73-74] Neben der direkten Nutzung von AADMA kann es durch Umwandlung für die Synthese einer großen Palette von Acetalen, Harzen, Lösungsmitteln und Klebstoffen genutzt werden. Weitere Optimierungen der Synthese von AADMA, vor allem die Reduktion des Druckes auf 200 bar gelang Reppe et al. 1955.^[75] Als Katalysator nutzten sie Cobalthalogenide und versetzten diese in situ mit Ammonium, Pyridinium und Phosphonium Salzen. Durch Koordination am Co(II) generierte dies die Komplexe mit der allgemeinen Formel $[R_4N/P]_2[CoX_4]$. Als Reste wurden neben Alkylresten wie Ethyl, Propyl, Butyl und Cyclohexyl auch Benzylgruppen genutzt. Bei 200 bar und 120 °C und einem CO:H₂ Verhältnis von 1:1 wurde eine Selektivität für AADMA von 91 % und ein Methanol Umsatz von 48 % erreicht. Das Pyridinium Salz **7** und Cobalt(II)bromid bilden dann in-situ den aktiven Komplex.^[75] Als Nebenprodukt wurde Methylacetate (MeOAc) mit einer Selektivität von 9 % generiert (siehe Abbildung 11). Es wurden Zusammenhänge zwischen eingesetztem Ammonium – bzw. Phosphonium Salz und den Selektivitäten beobachtet. Die Zugabe von Pyridinium Salzen förderte die Bildung von AADMA, aber verursachte einen niedrigeren Methanol Umsatz. Im Gegensatz dazu förderte die Zugabe von Triethylbutylammoniumbromid die Bildung von MeOAc und die Zugabe von Phosphonium Kationen förderte die Bildung von AcOH und MeOAc.

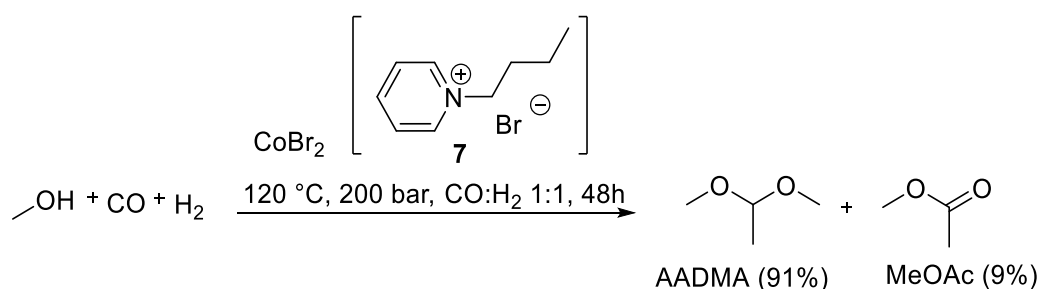


Abbildung 11: Optimierung der AADMA Synthese mittels Zugabe von Pyridinium Salz **7** nach Reppe et al.^[75]

Korff et al. konnten ähnliche Systeme durch die Zugabe von Nickel und Iodid als Kokatalysatoren weiter optimieren.^[76] Sie konnten erstmals die Reaktionszeiten maßgeblich reduzieren. Bei konstanten 0.3 mol% Nickel (bezogen auf Methanol) variierten sie das molare Verhältnis von Cobalt von 4 auf 8 und schließlich 16 % (bezogen auf Nickel). So zeigte das Katalysatorsystem aus Cobalt(II)acetat, Triphenylphosphin (PPh₃), Nickelacetat und Iodwasserstoff nach nur 1 h einen Methanol Umsatz von 69 % und eine AADMA Selektivität von 64%. Die Versuche 1 und 2 zeigten eine höhere Selektivität von ca. 80 %, aber einen Umsatz von maximal 58 % (siehe Tabelle 1). Der Effekt einer weiteren Verkürzung der Reaktionszeit auf 0.5 h lässt sich in Versuch 4 beobachten. Dies führt zu einer etwas niedrigeren Ausbeute und ähnlichen Selektivitäten. Änderung am Ligandensystem durch Variation des Phenylrestes gegen einen Butylrest oder die Halbierung der Stoffmenge des Liganden führen zu einer leichten Inhibierung der Reaktion ($X_{MeOH} = 49$ auf ca. $X_{MeOH} = 45$ %).

1.2 Alternative Oxygenate für Kraftstoffanwendungen

Tabelle 1: Versuche von Korff et al. zur Untersuchung der Cobalt-katalysierten Homologisierung von Methanol. Bedingungen: 290 bar, 200 °C, CO:H₂ 1:1, 405 g MeOH, 0.3 mol% Ni(C₂H₃O₂)₂ · H₂O, HI and PPh₃.^[76]

Versuch	t [h]	X _{MeOH} [%]	S _{AADMA} [%]	S _{AA} [%]	S _{MeOAc} [%]	n _{Cobalt} [mol% Nickel]	Bemerkung
1	1	49.9	82.6	5.0	8.6	4	—
2	1	57.9	79.6	8.6	5.8	8	
3	1	67.8	63.7	-	-	16	
4	0.5	43	82	3.7	10.6	8	
5	1	45.5	82.8	3.6	5.3	4	Bu ₃ P statt PPh ₃
6	1	44.2	83.7	-	-	4	0.15 mol% PPh ₃

Neben der homogen katalysierten Synthese von AADMA aus Synthesegas und Methanol werden in der Literatur auch direkte Synthesen von Acetaldehyd an heterogenen Katalysatoren beschrieben. Blair et al. publizierten die erfolgreiche Synthese von Acetaldehyd direkt aus Methanol und CO.^[77] Als Katalysator wurden Gold Partikel genutzt, welche auf einer einzelnen Molybdän(IV)sulfid Schicht immobilisiert wurden, diese Schicht wurde wiederum auf SiO₂ aufgetragen. Bei 3 bar und 120 °C konnten sie das kritische Intermediat Acetaldehyd in der Gasphase direkt aus Methanol und CO synthetisieren. Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen unterstützen die These für einen möglichen Reaktionspfad und Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass MoS₂ die Bildung von goldreichen Agglomeraten begünstigt und diese Agglomerate eine wichtige Rolle in der Bildung von Acetaldehyd spielen.^[77]

Genau wie DMM wird AADMA neben anderen exotischeren Routen hauptsächlich durch die Reaktion von AA und Methanol synthetisiert.^[78] Darwent und Meadows erkannten früh das Potential dieser einfachen Syntheseroute, da sie im Gegensatz zur direkten Synthese deutlich weniger Nebenprodukte liefert.^[79] Einfache Salzsäure diente als Katalysator und produzierte bei niedrigen Temperaturen keine Nebenprodukte aus Polymerisationen oder Aldolreaktionen. Weitere Patente folgten, welche sich diese Syntheseroute zunutze machten.^[80] 2005 untersuchten Rodrigues et al. schließlich diese Reaktion thermodynamisch und kinetisch und nutzten dazu Ionentauscherharze wie Amberlyst 15 oder Y-Zeolithe. Sie bestimmten Geschwindigkeitskonstanten und die freie Gibbs Energie dieser Reaktion.^[81]

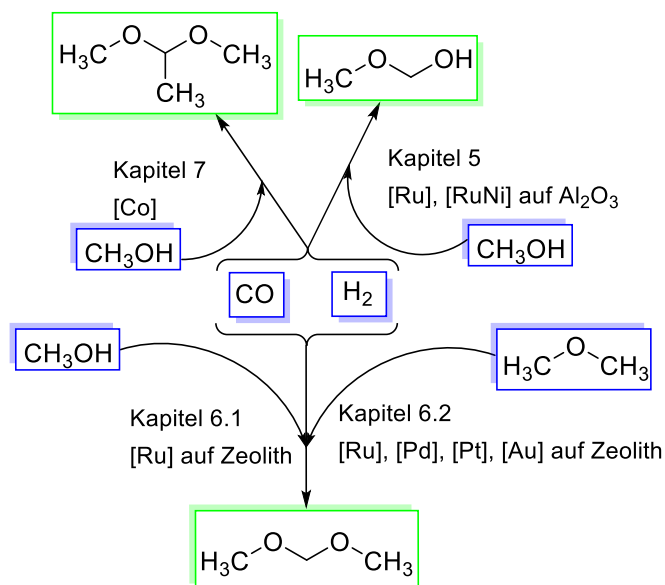
2 Aufgabenstellung

Wie in den einleitenden Kapiteln schon gezeigt wurde, ist die etablierte Syntheseroute zu Formaldehyd und seinen Acetalen eine energieintensive Syntheseroute. Die Formaldehyd Oxidationsstufe wird über den Umweg des Methanreforming anschließender Methanolsynthese und schließlich oxidativer Dehydrierung des Methanols erreicht. Ein direkter reduktiver Ansatz aus der Kohlenstoffmonoxid Oxidationsstufe könnte also eine attraktive Route darstellen, um den hohen Exergie Verlust der etablierten Synthese zu minimieren. Vor allem im Kontext des globalen Klimawandels und der damit verbundenen Pflicht zur Reduktion der Treibhausgasemissionen gewinnen solche Ansätze immer größeres Interesse. Im ersten Schritt sollte ein Katalysator gefunden werden, welcher in der Lage ist durch Reduktion des Kohlenstoffmonoxids mit Wasserstoff die Formaldehyd Oxidationsstufe zu erreichen. Die Arbeiten der Literatur waren sowohl in der Synthese der Katalysatoren, als auch in der Durchführung der Hydrierversuche nur oberflächlich beschrieben. Sie untersuchten jedoch Ruthenium basierte Katalysatoren, worauf die ersten Optimierungsschritte dieser Arbeit abzielen werden. Dazu wurde nach einer Literaturrecherche ein Screening von verschiedenen Ruthenium-basierten Katalysatoren durchgeführt. Dabei sollte als Lösungsmittel reines Methanol genutzt werden, da es laut der Literaturstellen die größten Formaldehydausbeuten liefert. Die Nutzung von Methanol als flüssiges protisches Lösungsmittel bietet den Vorteil, dass die Überreduktion von Formaldehyd, welches als Zwischenstufe in der Reduktion von Kohlenstoffmonoxid zu Methanol postuliert wird, gehemmt wird. Außerdem wird entstehendes Formaldehyd schnell in das Hemiformal überführt und so aus dem Gleichgewicht der Reduktion von Kohlenstoffmonoxid herausgezogen. Die zweite Aufgabenstellung war die Untersuchung oben genannter Reaktion mit bifunktionellen Katalysatoren. Diese sollten neben der Hydrierkomponente zur Bildung von Formaldehyd ebenfalls eine Säurekomponente zur Acetalisierung der Halbacetale tragen wofür Versuche in Methanol durchgeführt wurden. Die DME vermittelte CO-Hydrierung stellt eine attraktive Route zu DMM dar. Dabei wird nach der Synthese der Formaldehyd Oxidationsstufe dieses direkt durch Insertion in das DME in seine Dimethylacetal Form überführt. Diese Synthese ist angelehnt an die in der Einleitung als „trockene“ OME-Synthese beschriebene Route. Dies stellt im Vergleich zu den etablierten Synthesen zu OME oder DMM eine alternative trockene Synthesemethode dar. Die einzige Nebenreaktion der trockenen OME Synthese aus DME und Trioxan ist Methylformiat. Dieses entsteht durch die Disproportionierungsreaktion zweier Formaldehyd Moleküle an einem sauren Katalysator. Diese Reaktion lässt sich vermeiden, wenn für eine gute Durchmischung des Formaldehyds gesorgt wird bzw. lokal hohe Konzentrationen des Formaldehyds in der Gegenwart eines Säurekatalysators minimiert.

In Vorversuchen wurde erörtert, dass einige Reaktionspfade aus den Edukten CO, H₂ und Methanol (DMM) möglich sind. Dabei spielt die Natur des Metalls eine große Rolle. Bei den Vorversuchen mit Cobalt wurde eine interessante direkte Insertion von Synthesegas nicht zum Formaldehyddimethylacetal, sondern zum Acetaldehyddimethylacetal beobachtet. Da die Konzentrationen der Produkte im Fall von Cobalt Katalysatoren deutlich höher als bei der Nutzung von Ruthenium oder Nickel Katalysatoren waren, wurde die Untersuchung dieser

unerwarteten Homologisierungsreaktion zur Aufgabenstellung hinzugefügt. Im Detail sollte der Reaktionsmechanismus besser verstanden werden und die Aktivität der heterogenen Katalysatoren beschrieben werden. In diesem Kontext wurde ein Screening der Promotor Metalle und Trägermaterialien den Arbeiten vorangestellt.

In Schema 1 werden die Aufgabenstellungen kurz zusammengefasst. Es beschreibt, welche Ansätze zur Insertion von CO in sauerstoffhaltige organische Verbindung in dieser Arbeit untersucht werden.



Schema 1: Darstellung der Aufgabenstellung in schematischer Form. In blauen Rahmen sind die Edukte dargestellt und in grünen Rahmen die angestrebten Produkte.

3 Versuchsaufbau

Wie in der Einleitung schon beschrieben kann unter erhöhtem Druck und bei milden Temperaturen Synthesegas direkt zu verschiedenen Oxygenaten reduziert werden. Dabei ist ebenfalls bekannt, dass die Partialdrücke von H_2 und CO eine große Rolle spielen. In Vorversuchen in Einzelautoklaven wurde versucht die aus der Literatur bekannte Chemie zu reproduzieren. Diese Vorversuche sollten dann als Grundlage dienen den im Projekt geforderten Umbau der sog. PASCAR (*engl. Parallel Screening of Catalytic Reactions*) zu planen und durchzuführen.^[82]

3.1 Einzelautoklaven

Für erste Versuche wurden zwei 0.2 l Autoklaven genutzt, welche mit einem KPG Rührer über eine Premex Magnetkupplung gerührt wurden. Die Gase wurden über den Druck und einem manuellem Ventil eindosiert. Aus dem Bodenablass konnten während des Versuches Proben über eine 1/16" Leitung entnommen werden. Die Rührer waren so konzipiert, dass der Katalysator innerhalb des rührenden Korbs als Pellets eingefüllt werden konnte. Der Korb war in zwei Konfigurationen, engmaschig (100 μm) und grobmaschig (2 mm) verfügbar, konnte aber auch gegen einen einfachen Rührer ausgetauscht werden. So wurden für die ersten Versuche kommerziell erhältliche Katalysatoren in Form von Pellets im grobmaschigen Korb untersucht.

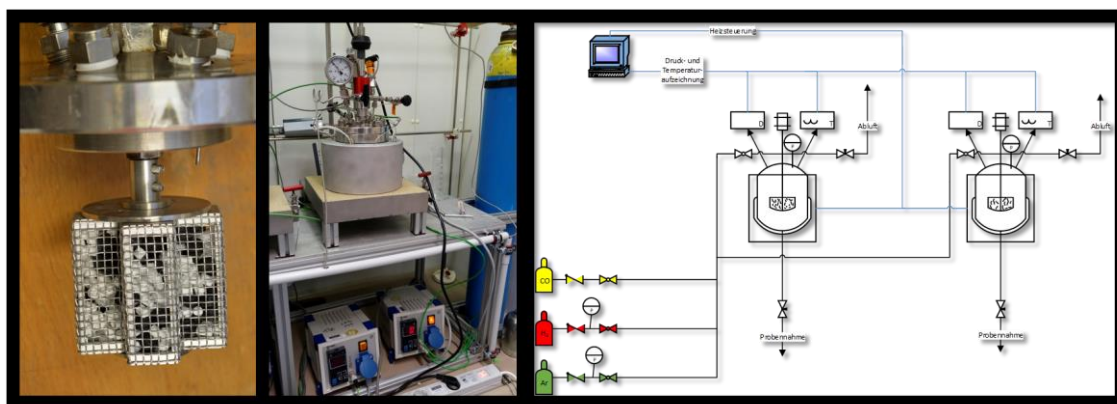


Abbildung 12: Links: Fotografie des Rührkorbes mit grobmaschigem Gitter und eingefülltem Katalysator, Mitte: Fotografie des Autoklaven im Betriebszustand, Rechts: schematische Zeichnung des Aufbaus der zwei 200 ml Reaktoren. Die Reaktoren sind ausgelegt für Drücke bis 200 bar.

Aufgrund von Problemen mit der Reproduzierbarkeit, der Größe der Reaktoren und des Probenahme Systems wurden weitere Einzelautoklaven mit nur 75 ml Fassungsvermögen für die Untersuchungen umgebaut. Die Einzelautoklaven konnten nach kleinen Anpassungen genutzt werden. Als Synthesegasquelle wurden vorab angemischte Synthesegasmischungen in 2 l Gasflaschen eingesetzt. Katalysator und Lösungsmittel wurden vor der Reaktion manuell eingefüllt und nach Verschließen des Autoklavs wurde dieser mit einem Aluminiummantel auf einem Magnetrührer zur gewünschten Temperatur geheizt und mit einem Rührmagneten gerührt. Es wurden vier Reaktoren dieser Art für die ersten Untersuchungen genutzt. Der

Druck und die Temperatur wurden elektronisch aufgezeichnet. Die Katalysatoren wurden als feine Pulver eingesetzt und wurden durch Rühren mit einem Rührmagneten innerhalb des Lösungsmittels suspendiert. Die Innentemperatur wurde über die Regelung der Temperatur des Aluminiummantels eingestellt. Eine direkte Regelung via Innentemperatur ist bei „Batch“ Systemen aus Sicherheitsgründen nicht erwünscht. Undichtigkeiten die durch das ständige Öffnen der Verschraubungen und das schwierige Reinigen der Einzelautoklaven waren Hauptnachteile dieser Anlage. Sie konnte jedoch parallel zum Aufbau der PASCAR Anlage betrieben werden. Die Probenentnahme ist im Gegensatz zu den Bodenablassventilen der 200 ml Autoklaven mit einem Tauchrohr versehen und wurde so konzipiert, dass bei der Probenentnahme ca. 0.5 ml der flüssigen Phase entnommen werden können. Dieses System zur Probenentnahme bewährte sich und wurde so auch für die PASCAR2020 Anlage eingebaut und genutzt. Der Hauptgrund lag hierbei in der geringen Anfälligkeit für Verstopfungen im Gegensatz zum System, welches auf 1/16“ Leitungen basierte.



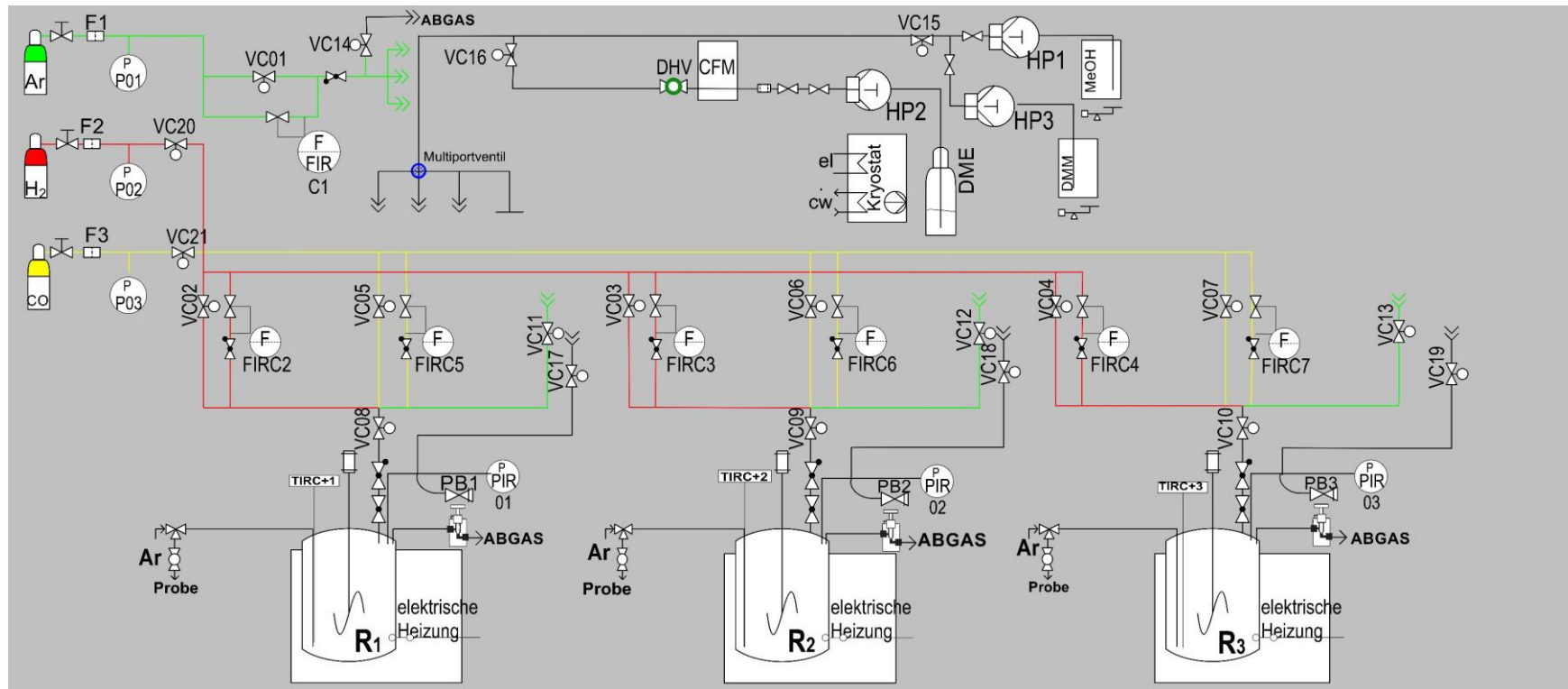
Abbildung 13: Links: Ansicht der vier Autoklaven, Rechts: Probenschleife zur Entnahme einer flüssigen Probe während des Versuchs. Die Reaktoren sind bis max. 250 °C, max. 200 bar und 75 ml ausgelegt.

3.2 Umbau der PASCAR Anlage

Für die Planung des Umbaus der PASCAR Anlage wurde der Standort in einem Tiefabzug festgelegt. Das Labor wurde mit allen nötigen Sicherheitseinrichtungen für die Nutzung von Synthesegas ausgestattet. Die Druckgasflaschen wurden außerhalb vom Labor in einem Gasschrank aufbewahrt. Durch den Standortwechsel war eine Reduzierung der Anzahl der Autoklaven von sechs auf drei nicht vermeidbar. Aus der alten Anlage wurden die Autoklaven- deckel und das Heizsystem übernommen. Eine vollständig neue Gasdosierung, Flüssigdosierung und Rührung wurde bestellt und eingebaut. Jeder der drei Reaktoren erhielt eine eigene Synthesegasdosierung mit jeweils einem H₂ und CO MFC (*engl. mass flow Controller*). Als Inertgas wurde Argon genutzt, welches ebenfalls über einen MFC dosiert werden konnte. Für Argon war ein MFC für die ganze Anlage (FIRC1, siehe Schema 2) vorgesehen, welcher Argon zur Inertisierung, für die Druckhaltung, als auch für die Druckanpassung in jeden der drei Reaktoren dosieren konnte. Die gesamte Anlage wird mit 22 pneumatischen Ventilen (VCXX)

gesteuert. Diese werden über eine Ventilinsel (Firma: FESTO) geöffnet und geschlossen. Zwei dieser Ventile dienen als Sicherheitsventile für das Absperren der Gaszufuhr aus den Gasflaschen (VC20, VC21, siehe Schema 2). Außerdem wurden an jedem MFC ein Beipassventil zum schnellen Befüllen der Reaktoren eingebaut. Neben diesen 7 Beipassventilen wurden mehrere pneumatische Ventile für die Dosierung der Lösungsmittel und des verflüssigten DMEs benötigt. Das verflüssigte DME wurde aus einer Tauchrohr Gasflasche entnommen und saugseitig an eine HPLC Pumpe angeschlossen. Der Pumpenkopf der DME-Pumpe konnte mittels Kryostaten gekühlt werden. Das so flüssige und gekühlte DME wurde dann über einen Coriolis Durchflussmesser (*CFM engl: Coriolis-flow meter*) Richtung Reaktoren geleitet. Um eine Verteilung der Lösungsmittel auf die jeweiligen Reaktoren zu automatisieren, wurde ein Multiportventil genutzt. Nach dem Multiportventil folgte ein weiteres pneumatisches Ventil und danach wurde das Lösungsmittel direkt in den jeweiligen Reaktor dosiert. Die Dosierung von Methanol und anderen bei Normalbedingungen flüssigen Lösungsmitteln wurde gravimetrisch über zwei weitere HPLC Pumpen und einer Waage realisiert. Die Verteilung fand analog zum DME über das Multiportventil statt.

3.2 Umbau der PASCAR Anlage



Schema 2: Fließbild der umgebauten PASCAR Anlage. P01, P02, P03 sind reine Druckmessungen und dienen dazu den Vordruck der Gase zu kennen. PIR01 bis PIR03 sind Druckmessungen auf, die geregelt wird. FIRC1 bis FIRC7 sind Massendurchflussmesser die den Durchfluss in $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ messen und regeln können. Beim CFM handelt es sich um einen Cori-Flow Meter, der mit Hilfe des Coriolis Effekts den Durchfluss an gasförmigem und flüssigem Dimethylether (DME) messen kann. Die elektrischen Heizungen konnten entweder auf die Innentemperatur oder auf die Manteltemperatur regeln. Das ganze System war elektronisch überwacht und gegen überheizen und erhöhtem Druck geschützt.

Die Anlagensteuerung wurde durch die Fa. Hitec Zang konzipiert. Alle Reglerbausteine der MFCs, Heizungen und Pumpen konnten über eine graphische Oberfläche basierend auf Labvision (LabVision 2.15.1.17, proprietäres Prozesskontrollsystem von Hitec Zang) eingestellt werden. Außerdem enthielt die Software eine Rezeptsteuerung die sog. HiText Skripts. Dadurch konnten reproduzierbare Experimente durchgeführt werden indem vorab folgende Einstellungen für jeden Versuch und jeden Reaktor eingestellt wurden: Art und Masse des Lösungsmittels, Volumen CO, Volumen H₂, Volumen Ar, Rührer Geschwindigkeit, Mischverhältnis CO/H₂, Solldruck und Temperatur (Innentemperatur- als auch Manteltemperaturregelung möglich). Neben diesen Faktoren kann entschieden werden, ob der Druck der Reaktion konstant gehalten werden soll. Dieser kann mit Argon und Synthesegas verschiedenster Gemische gehalten werden. Der Startpunkt der Reaktion für langsame Reaktionen wurde mit dem Erreichen der Temperatur nach Dosieren aller Reaktanden und des Katalysators gewählt. Bei schnellen Reaktionen wurde der Startpunkt der Reaktion mit dem Beginn der Dosierung von H₂ als zweiten Synthesegasbaustein gewählt. Für Druckproben konnte der Reaktor vollständig vom Dosierstrang mit Hilfe eines manuellen Absperrventils abgetrennt werden.



Abbildung 14: Links: Nahansicht des Reaktors 2, Mitte: Steuerungssoftware für die PASCAR, Rechts: Anlage mit heruntergefahrenen Heizmänteln. Druck max. 175 bar, CO:H₂ große Bandbreite, Temperatur max. 200 °C, Volumen: ca. 100 ml, max. 1300 RPM Rührung.

Vor der Inbetriebnahme wurden die PID-Parameter für MFC und Heizungen minutiös optimiert. Beispielhaft ist diese Optimierung für die Innentemperaturregelung für Reaktor 1 und Sollwert Regelung für den H₂-MFC für Reaktor 1 gezeigt (siehe Abbildung 15).

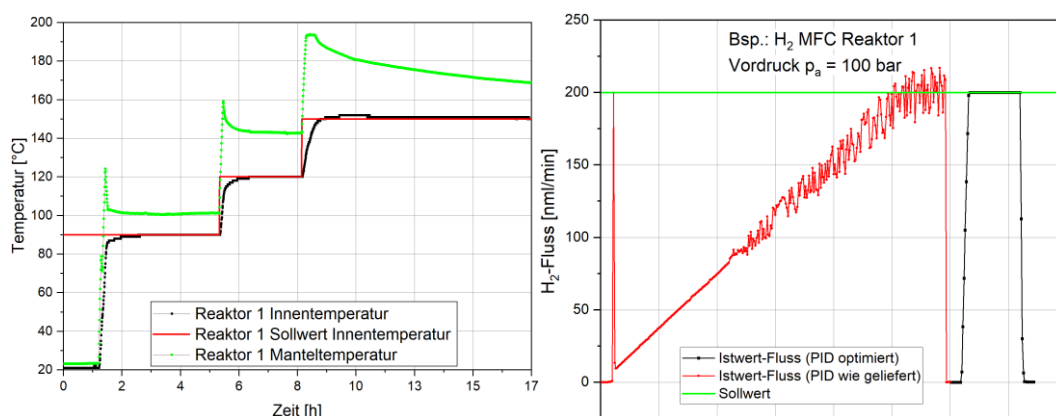
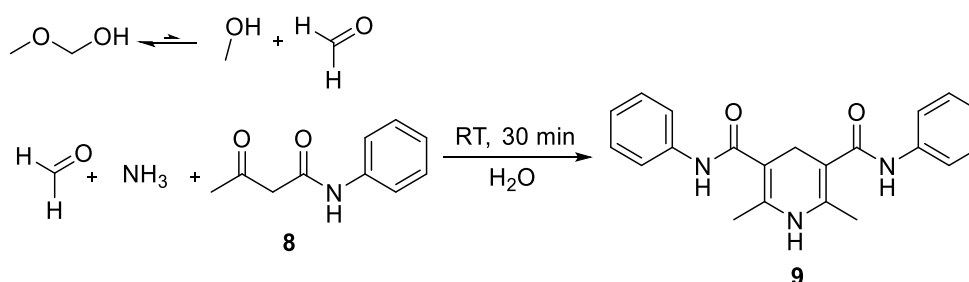


Abbildung 15: Links: Graph zeigt das Regelungsverhalten der Innentemperatur von Reaktor 1 nach Optimierung der PID-Parameter. Rechts: Graph zeigt das Regelungsverhalten des Flusses für den MFC-R1-H₂.

3.3 Analytik

Anlehnend an die Arbeiten von Tanksale et al. wurde ein Fluorometer zur Quantifizierung von Formaldehyd in geringen Konzentration bestellt und konfiguriert, baugleich mit dem Gerät welches die Forschungsgruppe Tanksale nutzte.^[64] Dieser basiert auf der Annahme, dass die Intensität der Fluoreszenz von Farbstoffen von der Konzentration abhängig ist (Lambert-Beersches Gesetz). Im Gegensatz zur Absorption ist die Empfindlichkeit bei der Messung der Fluoreszenz größer. So kann nach Herstellung von Kalibrierlösungen des Farbstoffes in bekannten Konzentrationen eine Kalibrierkurve erstellt werden. Die Quantifizierung von Formaldehyd mittels Derivatisierung ist eine bekannte Methode. Als Grundlage wird oft die Hantzsch Reaktion genutzt.^[83] Im Allgemeinen wird bei dieser Reaktion eine β -Ketoverbindung, ein Aldehyd und Ammoniak zu einem 1,4-Dihydropyridin umgesetzt. Aufgrund der maßgeblich unterschiedlichen Reaktivität von Formaldehyd im Vergleich zu anderen Aldehyden wurde für die Quantifizierung von Formaldehyd nach einer idealen β -Ketoverbindung gesucht. Neben diesem Aspekt war es für die analytischen Chemiker ebenfalls wichtig eine β -Ketoverbindung zu finden, welche das 1,4-Dihydropyridin quantitativ erzeugt und verschiedenste Ionen und andere Aldehyde toleriert. Ebenfalls sollte der entstehende Farbstoff einen großen Stokes-Shift (Differenz zwischen Absorptionsmaximum und Emissionsmaximum) aufweisen, um eine Reabsorption zu verhindern. Motomizu et al. testeten die β -Ketoverbindung **8** in der Gegenwart von Ammoniak und Formaldehyd und publizierten eine Quantifizierungsmethode für Formaldehyd die alle o.g. Vorteile bot (siehe Schema 3).^[83]



Schema 3: Reaktionsschema zur Quantifizierung von Formaldehyd mittels Hantzsch Reaktion.^[83] Das Absorptionsmaximum des Fluoreszenzfarbstoffes **9** liegt bei 360 nm, das Emissionsmaximum bei 460 nm. Dieser große Stokes-Shift stellt einen Vorteil dieser Methode gegenüber anderen Derivatisierungsmethoden für Formaldehyd dar.

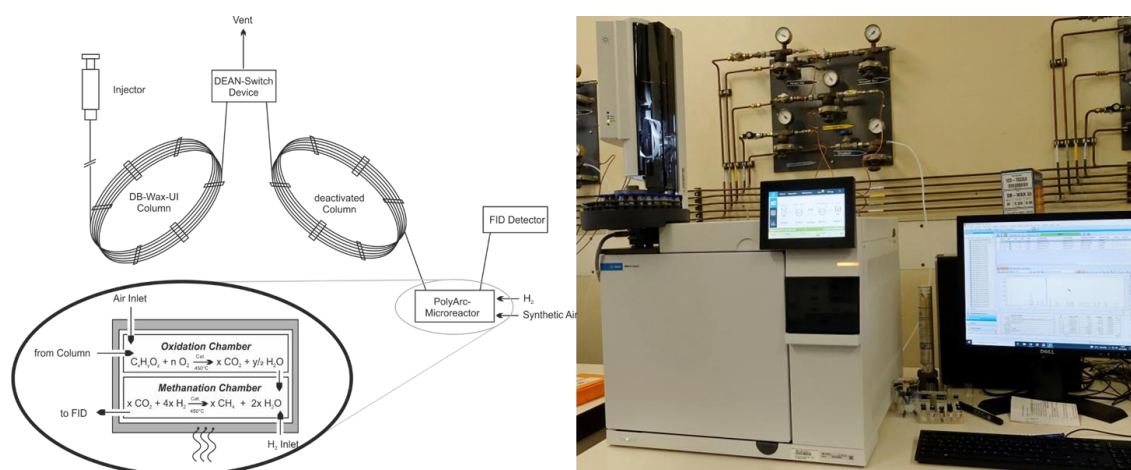
Diese Quantifizierungsmethode zeigte in unseren Methoden keinen Erfolg. Es wurde ein signifikanter Drift der Kalibrierlösungen festgestellt und somit war eine genaue und reproduzierbare Quantifizierung von Formaldehyd nicht möglich. Der Drift war schon nach wenigen Minuten in der Größenordnung von 10-15 % und wurde mit der Zeit immer größer, obwohl die Kalibrierlösungen gekühlt und lichtgeschützt gelagert wurde. Außerdem ist unklar, ob diese Methode eine Kreuzempfindlichkeit gegenüber MeFo aufweist. Dieses Nebenprodukt kann bei der Umsetzung von Synthesegas und Methanol ebenfalls aus Methanol und CO entstehen und könnte aufgrund seiner Reaktivität ebenfalls mit Keton **8** abreagieren und einen methoxy substituierten Fluoreszenzfarbstoff bilden.



Abbildung 16: FluoroSELECT Fluorometer der Fa. Sigma Aldrich zur Analyse von Fluoreszenzfarbstoffen mit einem Absorptionsmaximum von 300-400 nm und Emissionsmaximum von 400-500 nm.

Eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung von Formaldehyd und anderen Oxygenaten, die aus einem solchen Reaktionsgemisch entstehen könnten, ist die gaschromatographische (GC) Analyse. Diese bietet neben einer deutlich vereinfachten Präparation der Proben (keine Derivatisierung und keine Verdünnung notwendig) auch eine große Linearität (je nach Detektor) und eine hohe Reproduzierbarkeit. Zur direkten Analyse von FA ist zu beachten, dass die Emp-

findlichkeit stark vom Detektortyp abhängig ist. Ein Flammenionisationsdetektor, der Standard für die meisten GC-Anwendungen ist, zeigt für FA eine geringe Empfindlichkeit und kann es erst ab >1 wt% nachweisen.^[84-86] Da bei den Experimenten von Tanksale eine deutlich geringere FA Konzentration von ca. 1 ppm zu Beginn der Reaktion zu erwarten ist kommt auch der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) nicht in Frage. Exotischere Detektoren wie der BID (*engl. Barrier discharge ionization detector*) können FA bis zum ppb-Bereich analysieren.^[87] Ein etabliertes System zur Erhöhung der Sensibilität des FIDs für Oxygenate wie FA ist die Methode der Post-Säulen Derivatisierung.^[88] Hierbei gibt es einige Methoden, eine davon ist die Methode der Methanisierung. Hierbei wird jeder kohlenstoffhaltige Analyt nach der Säule in einem Mikroreaktor einer katalytischen Verbrennung unterzogen und so zu CO₂ und H₂O umgewandelt. In einem Folgeschritt wird das Gasgemisch aus CO₂, an einem Nickel-Katalysator methanisiert.^[88-89] So hat jede kohlenstoffhaltige Substanz die gleiche Antwortfunktion die proportional zum Kohlenstoffgehalt ist. Entwickelt wurde dieser Mikroreaktor von der Fa. Arc (*engl. Activated Research Company*) und nennt sich „PolyArc“. Damit lässt sich FA und andere Oxygenate bis zu einer Konzentration von 50 ppb nachweisen.^[88-89] Das gewählte Setup ist in Schema 4 dargestellt. Nach Injektion der unverdünnten Probe über den Autosampler wird diese im Injektor verdampft. Nach Aufsplitten der Probe im Injektor gelangt ein Teil des Gases auf die DB-Wax-UI Säule. Hier findet die Trennung der Analyten statt. Nach Auftrennung des Lösungsmittels von den restlichen Analyten wird eine sog. „Dean-Switch-Schaltung“ so programmiert, dass das Lösungsmittelgas nicht auf die zweite Säule und zum PolyArc Detektor gelangt. Das Lösungsmittelgas wird über den Dean-Switch in den Ofen abgelassen. Die übrigen Analyten gelangen über die desaktivierte Säule in die Oxidationskammer des PolyArc Mikroreaktors und schließlich über die Methanisierungskammer in den FID-Detektor (siehe Schema 4).



Schema 4: Links: schematische Darstellung des Strömungspaths des GCs mit der ebenfalls schematischen Darstellung des PolyArc Mikroreaktors, Rechts: Fotografie des für diese Arbeit genutzten Gaschromatographen mit Autosampler, Gasversorgung und PC. Adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

3.4 Ausstattung für die Katalysatorsynthese

Für den Einsatz von Pulverkatalysatoren in einer parallelisierten Batch-Autoklaven Anlage müssen diese ex-situ aktiviert werden. Für die reduktiven Reaktionen, die in dieser Arbeit untersucht werden, kommen oft nur metallische Katalysatoren in Frage. Diese werden während der Synthese jedoch oft gewollt bzw. ungewollt in oxidische Precursor überführt. Die erste Methode ist die Synthese von Katalysatoren direkt in der metallischen Oxidationsstufe. Dies bringt jedoch den großen Nachteil der erschwerten Synthese, Lagerung und Arbeiten unter inerten Bedingungen mit. Der Fokus der Katalysatorsynthese in dieser Arbeit lag auf der zweiten Methode, welche die metallischen Katalysatoren nach der ex-situ Reduktion möglichst ohne Kontakt mit Luft in die Reaktoren überführt. Dazu wurden diese nach der Kalzinierung in einem Rohrofen reduziert und in die zuvor inertisierten Reaktoren eingefüllt. Der Ofen würde über eine Temperaturregeleinheit auf die Innentemperatur am Katalysator geregelt. Für die ex-situ Reduktion wurde Formiergas verwendet, welches eine Mischung aus N₂ und H₂ darstellt (7-10 Vol% H₂ in N₂). Vor Inbetriebnahme des Rohrofens musste die Länge der isothermen Zone identifiziert werden, um die Reproduzierbarkeit der Hydrierung zu garantieren. Diese Messungen wurden bei typischen Flüssen von 3, 4 und 8 l/h Argon durchgeführt. Die identifizierte isotherme Zone wurde als Position für die Porzellanschiffchen gewählt, welche zuvor mit dem kalzinierten Katalysator befüllt wurden (siehe Abbildung 17).

3.4 Ausstattung für die Katalysatorsynthese

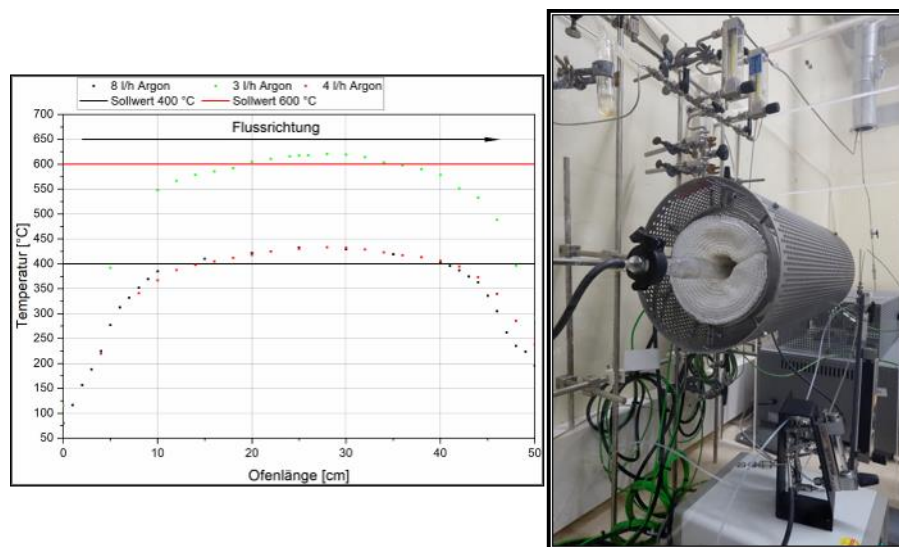


Abbildung 17: Links: Temperaturprofil des Rohrofens. Rechts: Fotografie des in dieser Arbeit genutzten Rohrofens für die ex-situ Reduktion der Katalysatoren.

4 Thermodynamische Berechnungen zur Untersuchung der Gleichgewichtszustände

Die thermodynamische Einordnung der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen wurde mittels der HSC Software (HSC Chemistry 9.5.1.5) durchgeführt. Dazu wurden die Gibbs Energien und die Lage der Gleichgewichte in der Gas- und Flüssigphase verglichen. Für die direkte Bildung von Formaldehyd aus CO und H₂ in der Gasphase liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte. Wird die Temperatur erhöht wird die exotherme Hydrierung von CO zu Formaldehyd weniger spontan. Werden zur Betrachtung der Gleichgewichtslage nun die Spezies in Lösung herangezogen ändert sich die Situation. Bei niedrigen Temperaturen um 300 K wird sogar eine negative Gibbs Energie erreicht, was eine spontane Bildung von Formaldehyd aus CO und H₂ vorhersagt. Wird also die Reaktion anstatt in der Gasphase in der flüssigen Phase durchgeführt verschiebt sich das Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen von den Edukten zu den Produkten. Der Grund hierfür liegt an der hohen Lösungsenthalpie von -62 kJ·mol⁻¹ des Formaldehyds im Vergleich zu CO und H₂, welche vernachlässigbar gering ist.^[91]

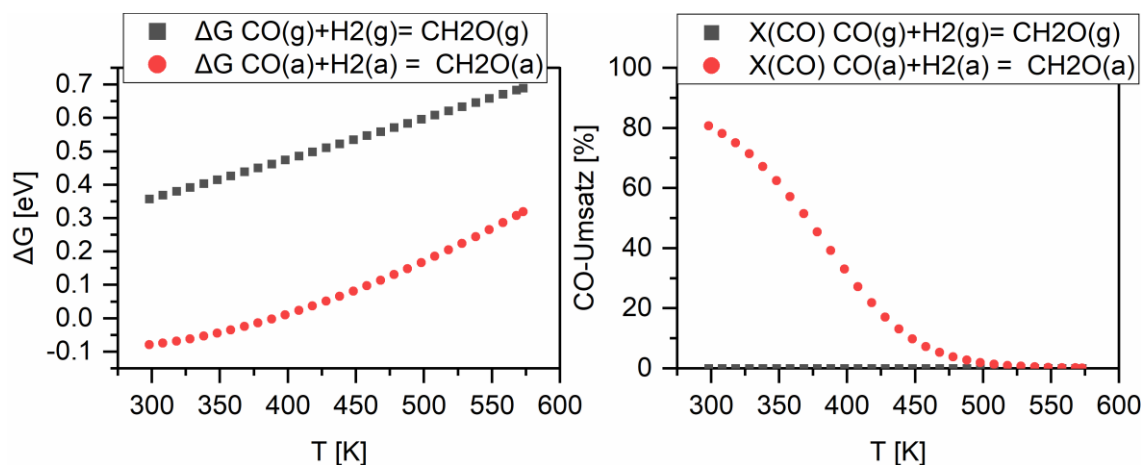


Abbildung 18: Thermodynamische Betrachtung der direkten CO Hydrierung zu Formaldehyd. Links ist die freie Gibbs Energie gegen die Temperatur aufgetragen und rechts der aus der Gleichgewichtskonstante errechnete Gleichgewichtsumsatz für Temperaturen zwischen 298 K und 573 K. Schwarze Quadrate zeigen die Werte für die Gasphasenreaktion und rote Punkte die Werte für die Flüssigphasen Reaktion.

Höhere Drücke verschieben das Gleichgewicht auf die Seite des Formaldehyds, reduzieren aber auch die großindustrielle Machbarkeit des Prozesses. Für die Entwicklung eines Katalysators für diese Reaktion muss also eine hohe Aktivität bei geringerer Temperatur und ähnlichen Partialdrücken von CO und H₂ gegeben sein. Herausfordernd ist ebenfalls die Fahrweise in der flüssigen Phase. Die flüssige Phase wirkt als Puffer und liefert die Gase für die Reaktion nur diffusionslimitiert an den heterogenen, im flüssigen Medium suspendierten, Katalysator nach. Außerdem wirkt die flüssige Phase als Waschlösung und kann die aktive metallische Imprägnie-

rung des heterogenen Katalysators unter Bildung von Carbonyl Komplexen mobilisieren. Diese Mobilisierung der aktiven Spezies lässt keine Rückschlüsse auf die Aktivität des Katalysators zu, da die Aktivität nicht mehr ausschließlich auf den homogenen oder heterogenen Teil des Katalysators lokalisiert werden kann. Neben diesen Herausforderungen ist die Entwicklung eines Katalysators, welcher bei einem großen Partialdruck von CO effektiv H_2 atomar adsorbiert ebenfalls schwierig. Dieser atomar adsorbierte Wasserstoff ist ein wichtiges Intermediat in vielen Reduktionsreaktionen. Der Grund hierfür ist, dass CO deutlich stärker an Übergangsmetallen adsorbiert und so eine Adsorption von H_2 verhindert. Durch das Erhöhen der Temperatur kann ein schneller Austausch der Liganden herbeigeführt werden, diese Temperaturerhöhung verschiebt jedoch wiederum das Gleichgewicht der Reaktion auf die Eduktseite.^[64, 92]

Die Bildung von Acetaldehyd aus der Homologisierung von Methanol mit CO und H_2 wird in dieser Arbeit ebenfalls diskutiert. Dort wird ebenfalls eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Produktseite beobachtet, wenn die Reaktion in der flüssigen Phase durchgeführt wird (siehe Abbildung 19). Jedoch ist der Effekt hier im Vergleich zum Formaldehyd deutlich vermindert. Die gekoppelte Bildung von Wasser ist verantwortlich für die Unterschiede in der Gleichgewichtskonzentration zur Formaldehydsynthese. In beiden Fällen sollte beachtet werden, dass die Bildung von Halbacetalen und Acetalen hierbei nicht berücksichtigt wird. Beide Aldehyde sind starke elektrophile und bilden in protischen Lösungsmitteln schnell und nahezu quantitativ Halbacetale, welche säurekatalysiert auch zu Vollacetalen umgewandelt werden können.

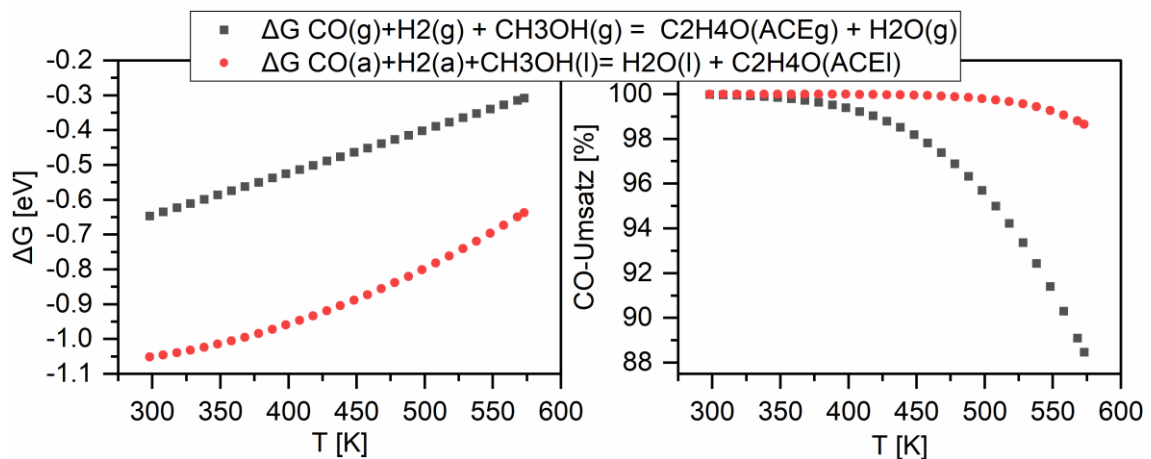


Abbildung 19: Thermodynamische Betrachtung der direkten CO Hydrierung zu Acetaldehyd und Wasser.

Um die Acetalisierung zum Formaldehyddimethylacetal (DMM) ebenfalls in der thermodynamischen Betrachtung mit einzubeziehen wurden die Reaktionen zur direkten Synthese von DMM aus Synthesegas in Methanol und DME betrachtet. In beiden Fällen ist die Reaktion erwartungsgemäß in der flüssigen Phase gegenüber der Gasphase begünstigt. In Methanol ist die Bildung aufgrund der gekoppelten Bildung von Wasser wiederum gegenüber der Bildung von DMM in DME begünstigt (vergleiche Abbildung 20 und Abbildung 21).

4 Thermodynamische Berechnungen zur Untersuchung der Gleichgewichtszustände

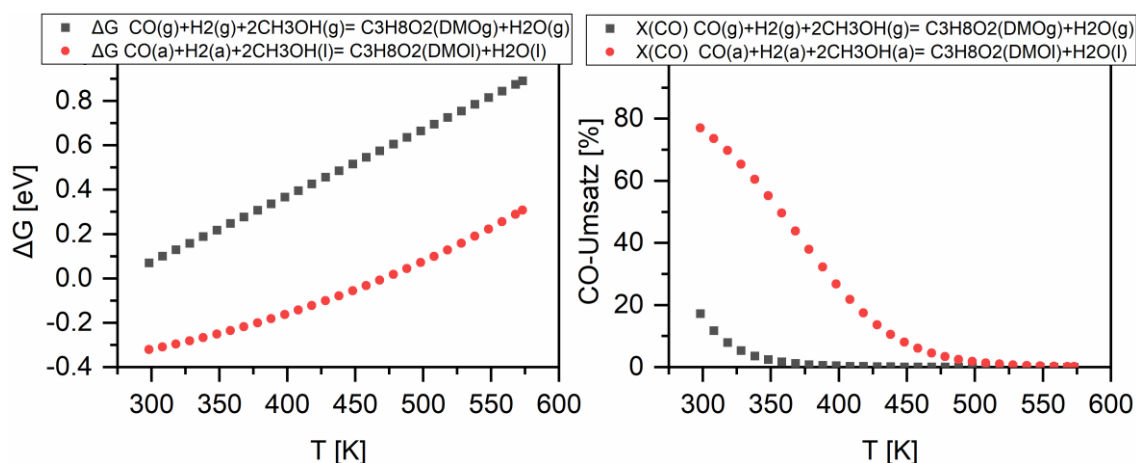


Abbildung 20: Thermodynamische Betrachtung der direkten CO Hydrierung in Methanol zu DMM und Wasser. Links ist die freie Gibbs Energie gegen die Temperatur aufgetragen und rechts der aus der Gleichgewichtskonstante errechnete Gleichgewichtsumsatz für Temperaturen zwischen 298 K und 573 K. Schwarze Quadrate zeigen die Werte für die Gasphasenreaktion und rote Punkte die Werte für die Flüssigphasen Reaktion.

In DME und anderen Oxymethylenethern ist eine direkte säurekatalysierte Insertion von Formaldehyd möglich. Im Kapitel 1.1.1.2 wurde eine solche Synthese vorgestellt, bei denen das DME und Trioxan in einer trockenen OME-Synthese umgesetzt werden und so höhere Oxymethylenether erhalten werden.^[45] Die Reaktion ist aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität des DMEs im Vergleich zu höheren Oxymethylenethern limitiert. Jedoch stellt sich beim Einsatz höherer Oxymethylenether eine Schulz-Flory Verteilung ein, welche hauptsächlich die kurzkettigen OME, wie DME und DMM bildet.^[93]

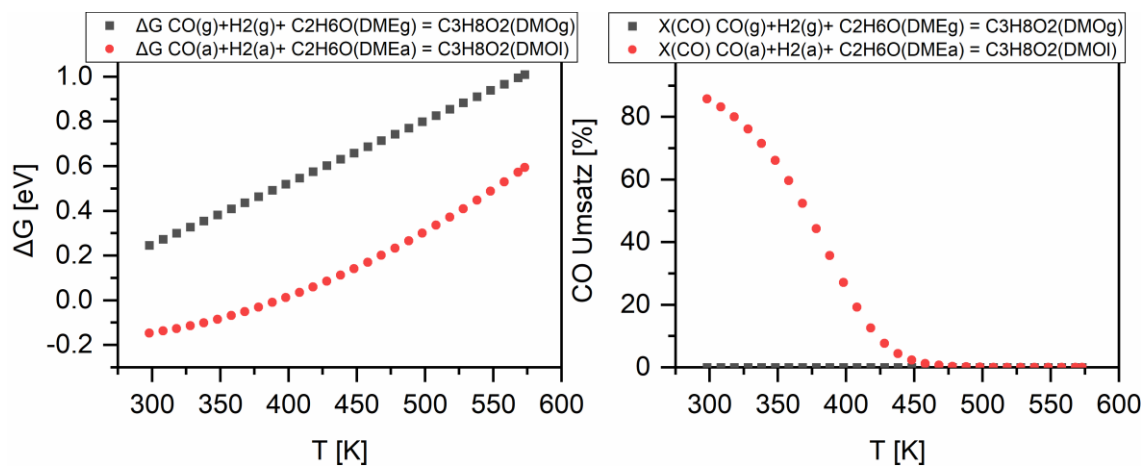


Abbildung 21: Thermodynamische Betrachtung der direkten CO Hydrierung in DME zu DMM. Links ist die freie Gibbs Energie gegen die Temperatur aufgetragen und rechts der aus der Gleichgewichtskonstante errechnete Gleichgewichtsumsatz für Temperaturen zwischen 298 K und 573 K. Schwarze Quadrate zeigen die Werte für die Gasphasenreaktion und rote Punkte die Werte für die Flüssigphasen Reaktion.

5 Methanol-vermittelte CO-Hydrierung

In diesem Unterkapitel soll der Fokus auf Oxygenaten liegen die aus Methanol, CO und H₂ synthetisiert werden können. Dabei soll vor allem der Fokus auf den Publikationen der Gruppe von Tanksale liegen.^[50, 63-65, 94] Diese Arbeiten wurden im Detail in Kapitel 1.1.2 vorgestellt. Sie beruhen auf der Annahme, dass die Gasphasen Reaktion von CO und H₂ zur Formaldehyd Oxidationsstufe thermodynamisch gehemmt ist. Sie konnten zeigen, dass durch eine Änderung der Reaktionsführung und die Übertragung der Reaktion in die flüssige Phase diese Hemmung zum Teil reduziert werden kann. So wurde die Reaktion unter erhöhtem Synthesegasdruck, bei milden Temperaturen, in protischen Lösungsmitteln, in denen ein mit Edelmetall imprägnierter geträgerter Katalysator suspendiert wurde, durchgeführt. In diesem Kapitel werden die ersten Untersuchungen dieser Reaktion vorgestellt und diskutiert.

5.1 Kommerziell erhältliche Edelmetallpulver

Erste Untersuchungen verfolgten den Einsatz verschiedener kommerziell erhältlicher Edelmetall Katalysatoren. In der Literatur wurde gezeigt, dass sich CO-Hydrierungen durch eine Vielzahl von Metallen katalysieren lassen.^[59, 95-97] Um einen ersten Einblick in die Chemie zu erhalten werden aktive Promotormetalle, die in den Publikationen diskutiert werden, als Pulver Katalysatoren charakterisiert, eingesetzt und in ihrer Aktivität verglichen. Die Parameter werden mit den interessantesten Katalysatoren in einer Parametervariation optimiert und die Ergebnisse mit den Vorhersagen aus den thermodynamischen Berechnungen verglichen.

5.1.1 Charakterisierung der kommerziell erhältlichen Materialien

Einige kommerziell erhältliche Edelmetallpulver wurden für die ersten Tests genutzt. Dazu wurden diese in Pulverform gekauft und eingesetzt. Die ausgewählten Pulver wurden in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung getestet und interessante Zusammenhänge und Reaktivitäten festgestellt. Die Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie (PXRD) zeigt interessante und deutliche Unterschiede zwischen den von den Herstellern als „Pulver“ bezeichnete Katalysatoren und den sog. „Black“ Katalysatoren. Die Reflexe der Kristallphasen sind bei den Black Katalysatoren deutlich verbreitert im Vergleich zu den Pulvern, welche scharfe Reflexe ergeben. Die Verbreiterung der Reflexe kommt von den kleineren Kristalliten bei den „Black“ Katalysatoren im Vergleich zu den Pulvern. Bei Black Katalysatoren, welche oft durch Fällungsreaktionen auf chemische oder elektrochemische Weise hergestellt werden, wird eine Art Metallschwamm mit hoher Oberfläche und kleinen Metallkristalliten erhalten.^[98-99] Im Gegensatz dazu sind Pulver der Metalle durch deutlich größere Kristallite gekennzeichnet. Neben der großen Verbreiterung, welche beim reinen Ru-Black Katalysator am deutlichsten ist, nimmt die Reflexintensität ebenfalls mit sinkender Kristallgröße ab. Die Pt-Reflexe sind bei dem Ru/Pt Katalysator in der Intensität deutlich größer als die Ru-Reflexe. Generell ist die Intensität der Ru-Reflexe in den Black Katalysatoren niedriger als die des Platins.

5.1 Kommerziell erhältliche Edelmetallpulver

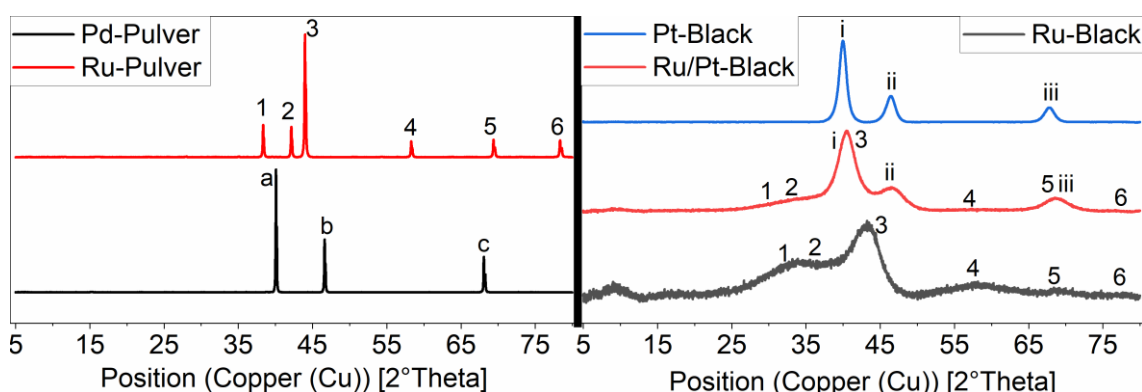


Abbildung 22: Vergleich der normalisierten XRD-Diffraktogramme der Edelmetallpulver. Pd-Pulver: a = 111 Phase, b = 200 Phase, c = 220 Phase; Ru-Pulver: 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103; Ru-Black: 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103; Ru/Pt Black: i = 111, ii = 200, iii = 220 und 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103; Pt-Black: i = 111, ii = 200, iii = 220.

Die Bestimmung der Kristallitgröße über die Reflexbreite (FWHM-Wert, Details siehe Kapitel 9.1.2) zeigt ebenfalls den gleichen Trend. Zur Anpassung der Reflexe wurden für die Pulver alle Reflexe genutzt für die Black Katalysatoren von Ru-Black und Ru/Pt Black nur die alleinstehenden Reflexe. Wie schon bei den Diffraktogrammen angedeutet bestätigt die Auswertung der Diffraktogramme mittels der Scherrer Gleichung den Trend, dass die Pulver makroskopisch große Kristallite aufweisen und die „Black“ Katalysatoren nanometerskalige Kristallite aufweisen.

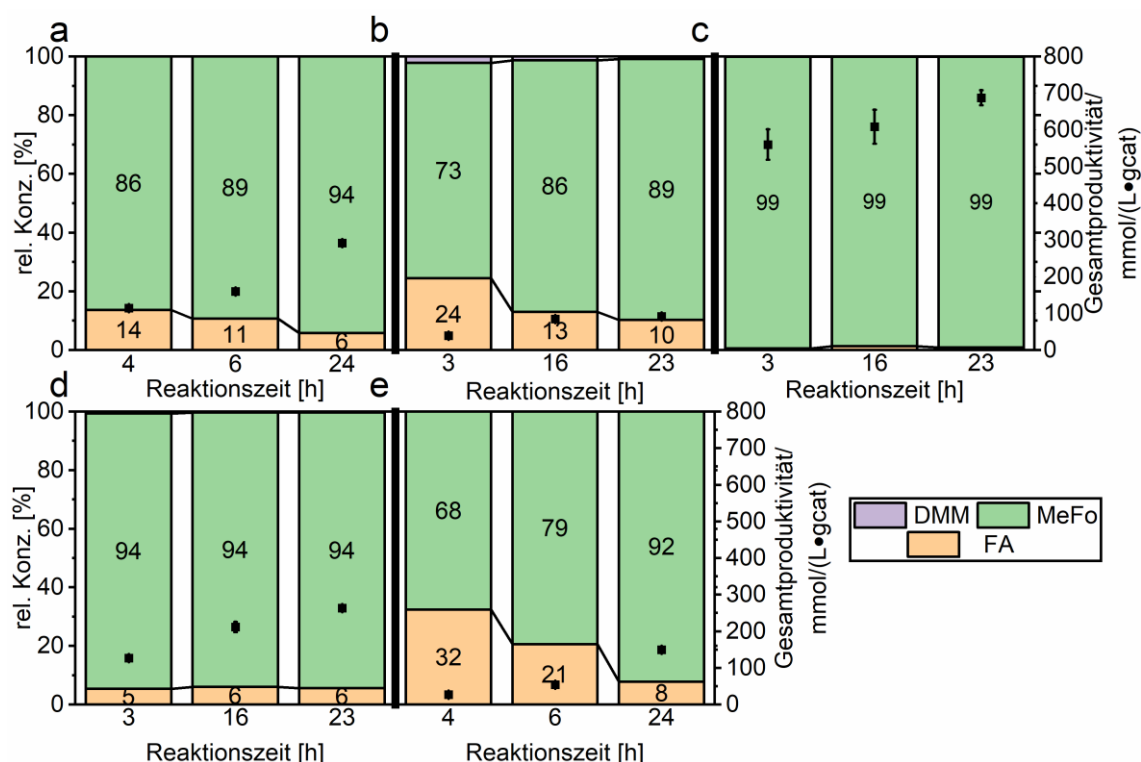
Tabelle 2: Eingesetzte kommerziell erhältliche Edelmetallpulver und deren Kristallitgrößen. Diese wurden mittels Scherrer Gleichung aus den XRD-Diffraktogrammen bestimmt.

Edelmetallpulver	Hersteller	Details	Kristallitgrößen [nm]
Ru-Pulver	Merck	-	>450
Ru-Black	Alfa Aesar	99.9 %	1-5
Pd-Pulver	Merck	99 %	>450
Ru/Pt-Black	Alfa Aesar	50/50 atomic%	2.7 ± 0.3
Pt-Black	Alfa Aesar	-	5.65 ± 0.05

5.1.2 Vergleich der Edelmetallpulver in ihrer Aktivität in der Methanol medierten CO-Hydrierung in flüssiger Phase

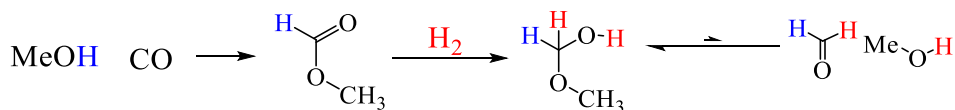
Wie in den einleitenden Worten dieses Kapitels schon beschrieben wurden die Experimente zur Charakterisierung der Aktivität der Katalysatoren in flüssiger Phase und erhöhtem Druck durchgeführt. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass die Überreduktion von Formaldehyd zu Methanol praktisch unmöglich wird, da die Katalysatoroberfläche in flüssigem Methanol mit Methoxy ($-\text{OCH}_3$) Gruppen gesättigt ist.^[64-65] Es ist auch bekannt, dass bei der Reduktion von Synthesegas zu Methanol, Formaldehyd als kurzlebiges Intermediat erzeugt wird.^[100] An den Kupfer-haltigen Katalysatoren, die industriell für die Synthese von Methanol verwendet werden, wird dieses jedoch rasch unter den industriellen Bedingungen zu Methanol hydriert oder wieder zu CO und H_2 zersetzt. Die flüssige Phase kann dies durch die Stabilisierung des ent-

standenen Formaldehyds verhindern.^[64] Formaldehyd und seine Acetale sind bekannt dafür, sich bei erhöhten Temperaturen an bestimmten Metallen wieder zu Synthesegas zu zersetzen. So wurde die von der Gruppe Tanksale et al. genutzte Temperatur von 90 °C beibehalten.^[64] Außerdem wurden die Katalysatoren bei einem Startdruck von 80 bar einem Gemisch von 1:3 CO:H₂ ausgesetzt. Die Bildung von Fischer-Tropsch Produkten oder die Methanisierung von CO beginnen erst bei höheren Temperaturen.^[101] Der Vergleich der Edelmetallpulver in der Methanol geförderten CO Hydrierung zeigt deutliche Produktivitätsunterschiede. Dazu wurden die Pulver im inertisierten Reaktor vorgelegt und Methanol eindosiert. Nach Aufpressen der Gase in der gewollten Zusammensetzung wurde das Gemisch mehrere Stunden auf 90 °C erhitzt und gerührt. Die Resultate zeigen, dass Methylformiat (MeFo) das Hauptprodukt aller Methanol vermittelten CO-Hydrierungen mit Edelmetallpulvern ist. Außerdem gilt, dass die Zunahme der Produktivität gleichzeitig eine Abnahme der Selektivität für Formaldehyd darstellt. Das Pd-Pulver zeigt die höchste Produktivität deshalb jedoch auch die geringste Selektivität für FA. Gleichzeitig wurde eine stetige Abnahme der FA Selektivität mit der Zeit sowohl für das Ru-Pulver als auch für den Pt-black Katalysator beobachtet. Der Pt-black Katalysator zeigt eine geringere Produktivität als die Ru/Pt Mischung. Ebenfalls zeigte Ru-black eine geringere Aktivität als das Ru-Pulver. Der Unterschied liegt hier in der Ru-Kristallitgröße, welche bei den „Black“ Pulvern geringer ist. Dies führt zu einer Erhöhung der Anzahl der Oberflächenatome, welche für die katalytische Aktivität dieser Edelmetallpulver verantwortlich sind. Jedoch ist zu erkennen, dass die Erhöhung der Anzahl der Oberflächenatome in dieser Reaktion nicht die Gesamtproduktivität steigert, jedoch aber die Selektivität zu FA, welche für das Ru-black nach 3 h bei 24 % liegt. Außerdem ist das Ru-black der einzige Katalysator, welcher in Spuren DMM produziert. Hierbei kann von einem Leaching von Ruthenium in die methanolische Lösung ausgegangen werden. Die entstehenden Ruthenium Komplexe sind dann in der Lage säurekatalytisch das Methoxymethanol zu acetalisieren.^[102] Die Abnahme der Kristallitgröße ruft eine Erhöhung der FA-Selektivität hervor. Dies lässt den Schluss zu, dass durch Auftragung und feiner Verteilung der Edelmetalle eine erhöhte Selektivität für FA zu beobachten sein sollte. Jedoch sollte angemerkt werden, dass die reine Carbonylierung von Methanol zu Methylformiat eine Nebenreaktion ist, welche mit größerer Produktivität abläuft, da die Bindung von Pd, Pt und Ru mit CO stärker ist als mit H₂. Auf diese Problematik wurde schon in Kapitel 4 hingewiesen. Die Beladung der Oberfläche der Metallkatalysatoren mit CO und Methoxy Gruppen führt zu dieser beobachteten hohen Ausbeute von Methylformiat.



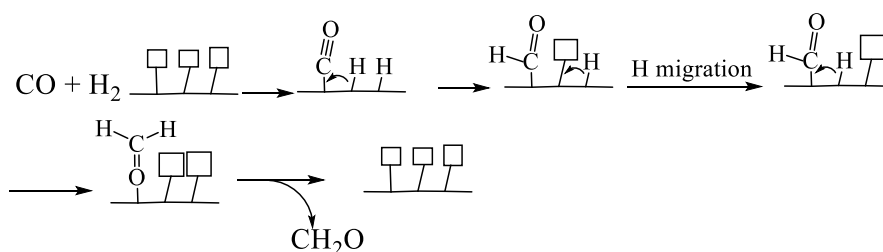
Schema 5: Zeitaufgelöster Vergleich der relativen Konzentrationen und der Gesamtproduktivitäten der verschiedenen Edelmetallpulver bei 90 °C, 80 bar, CO:H₂ 1:3, 1000 RPM. a = Ru-Pulver, b = Ru-black, c = Pd-Pulver, d = Ru/Pt-black, e = Pt-black.

Wasserstoff wird meist dissoziativ gespalten, wobei Kohlenstoffmonoxid molekular und stark an die Metalloberflächen gebunden werden kann. Dies hängt mit der Bindungsstruktur des Kohlenstoffmonoxids mit Übergangsmetallen zusammen. Diese ist geprägt von einer Hin- und Rückbindung. Dies erhöht die Bindungsordnung der Kohlenstoff-Metall Bindung teilweise und somit auch die Bindungsstärke. Die Bildung einer Methoxyspezies auf der Oberfläche des Metalls führt nach Insertion von CO in die Metall-Methoxy Bindung und anschließender reduktiver Eliminierung zur Desorption von Methylformiat. In der Literatur finden sich für vergleichbare Systeme verschiedene, widersprüchliche Reaktionsmechanismen zur Bildung von FA oder zur Bildung der FA-Oxidationsstufe aus Gemischen von CO/CO₂/H₂ und Methanol. Es gibt zwei in der Literatur diskutierte und für die jeweils genutzten Systeme belegte Syntheserouten zur FA Oxidationsstufe aus Synthesegas. Klankermayer et al. untersuchen die homogen katalysierte CO₂ Hydrierung in Methanol zu Dimethoxymethan.^[103-105] Sie konnten durch Nutzen von deuterierter Ameisensäure und deuteriertem Methylformiat zeigen, dass die Hydrierung von CO₂ über die Ameisensäure und anschließender Veresterung zu Methylformiat stattfindet. Das Methylformiat wird dann im nächsten Schritt zum Methoxymethanol hydriert, welches zum DMM acetalisiert wird. Bei der Hydrierung von CO wird der Schritt der Bildung von Ameisensäure und dessen Veresterung gespart, weil Methylformiat durch direkte Insertion von CO in MeOH synthetisiert werden kann. Wird der Mechanismus von Klankermayer et al. auf die in dieser Arbeit vorgestellten Synthese übertragen, wird das Formaldehyd aus dem Synthesegas wie in Schema 6 dargestellt synthetisiert.^[103-105]



Schema 6: Erster möglicher postulierter Mechanismus zur Erzeugung der Formaldehyd Oxidationsstufe aus Synthesegas nach Klankermayer et al..^[103]

Die australische Forschungsgruppe geht von einer direkten Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid auf der Oberfläche eines Metallkatalysators aus. Sie nutzten heterogene Katalysatoren, welche in Wasser und Methanol Gemischen suspendiert und mit einem Gemisch aus CO und H₂ begast wurden.^[64] Sie postulierten, dass durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff zwei adsorbierte Hydrid Spezies entstehen. Durch konsequente Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung entstehen erst ein adsorbiertes Acyl Intermediat, in dessen Metall-Kohlenstoffbindung wiederum ein adsorbiertes Hydrid insertiert. Es entsteht Formaldehyd, welches desorbiert und die katalytisch aktiven Zentren wieder frei gibt (siehe Schema 7). Sie konnten diesen Reaktionsmechanismus mittels Einsatz von deuteriertem Methanol und Deuteriumgas belegen.^[65] Sie konnten weder Ameisensäure noch Methylformiat als Intermediate nachweisen, noch konnten sie bei der Benutzung von deuteriertem Methanol und H₂, D₂CO oder DHCO nachweisen sondern nur H₂CO. Würde der Mechanismus der Gruppe Klankermayer auch hier greifen müsste bei der Nutzung von deuteriertem Methanol (D₃COD) erst deuteriertes Methylformiat D₃COC(O)D entstehen, welches von gasförmigen H₂ zum teilweise deuteriertem Methoxymethanol D₃COC(HD)(OD) hydriert wird. In der hier genutzten Gasphasen Analytik gekoppelt mit einem MS Detektor würde das teilweise deuterierte Methoxymethanol zu DHCO und D₃COD zerfallen. DHCO konnte von der australischen Gruppe nicht nachgewiesen werden.



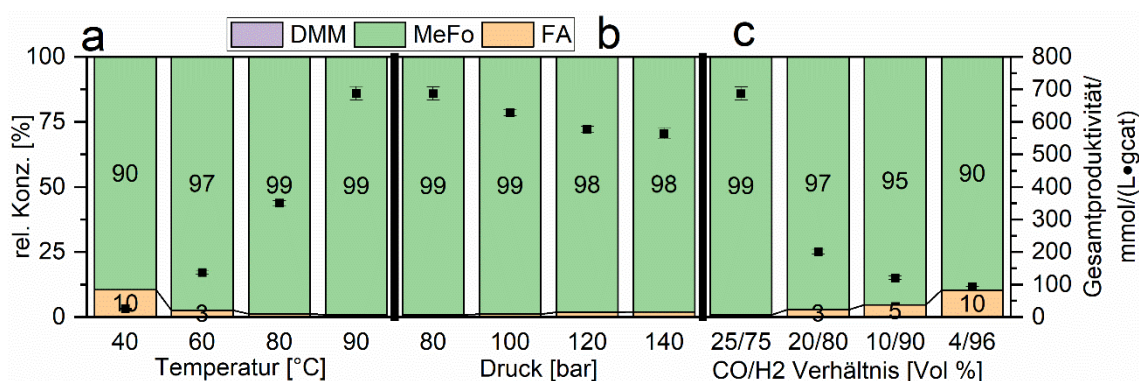
Schema 7: Zweiter möglicher postulierter Mechanismus zur Erzeugung der Formaldehyd Oxidationsstufe aus Synthesegas nach Tanksale et al..^[65]

Beide Gruppen konnten Ihre Syntheserouten mit Deuterium gelabelten Reagenzien belegen. Die Unterschiede der Ansätze liegen bei der Nutzung von CO₂ im Falle der Gruppe Klankermayer und CO im Falle der Gruppe Tanksale und die Nutzung von homogenen bzw. heterogenen Katalysatoren. Nach den ersten Versuchen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt worden sind, muss jedoch gesagt werden, dass bei der Nutzung von heterogenen Katalysatoren Methylformiat als Hauptprodukt nachzuweisen ist. Im Gegensatz zur Gruppe von Tanksale et al. welche weder Ameisensäure noch Methylformiat in ihren Hydrierreaktionen nachweisen konnten ist das ein Widerspruch. Somit sprechen die Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorge-

stellt wurden für den Reaktionspfad, der von der Gruppe Klankermayer postuliert wird. Heterogene Katalysatoren sind in der Hydrierung von Methylformiat weniger aktiv als homogene Katalysatoren, sodass die Reaktion beim Methylformiat stoppt. Wie schon beobachtet wurde ist die weitere Hydrierung zur Formaldehyd Oxidationsstufe trotzdem möglich und wird im Weiteren durch die Variation der Parameter an den zwei aktivsten Katalysatoren besser untersucht. Es kann davon ausgegangen werden, dass Tanksale et al. Formaldehyd aufgrund einer Querempfindlichkeit in der genutzten Fluorometrie detektiert haben. Eine 100%ige Selektivität zu Formaldehyd, wie sie von Tanksale et al. beschrieben wird wurde in unseren Experimenten nicht erreicht, es wurde nahezu ausschließlich Methylformiat detektiert und Formaldehyd konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

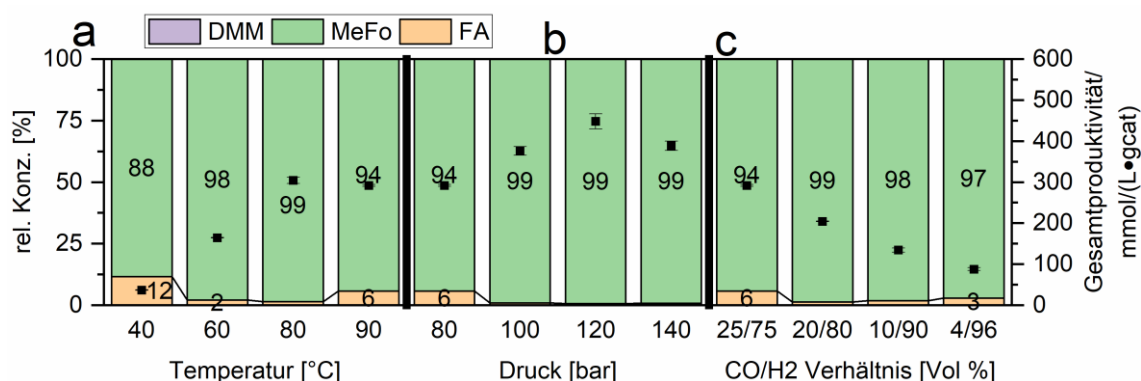
5.1.3 Parameterstudien für das Pd und das Ru-Pulver

Aus den gezeigten Katalysatoren sind vor allem das Pd-Pulver und das Ru-Pulver aufgrund ihrer hohen Produktivität bei geringen Temperaturen für Parameterstudien attraktiv. Parameterstudien wurden für beide Edelmetallpulver durchgeführt und zeigen interessante Resultate. Die thermodynamischen Daten in Betracht ziehend und FA als Zielmolekül definierend ist es sinnvoll die Reaktion bei milden Temperaturen und hohen Drücken durchzuführen. Außerdem ist es wichtig den H_2 Partialdruck auf ein Maximum zu bringen, während die CO Menge im Reaktor minimal sein sollte. All diese Variationen sind im Schema 8a-c zu sehen. Schema 8a zeigt die Variation der Temperaturen und es ist zu erkennen, dass die Erhöhung der Temperatur zur Erhöhung der Gesamtproduktivität führt, jedoch ist ebenfalls zu erkennen, dass die FA Selektivität bei höheren Temperaturen geringer ist, was im Einklang mit den thermodynamischen Daten ist. Die Erhöhung des Druckes führt bei der Bildung von flüssigen Produkten aus gasförmigen Edukten meist zu einer Erhöhung der Produktivität. Jedoch wird hierbei ein Abfall der Produktivität, welcher deutlich kleiner ist als der Effekt der Temperatur, gemessen. Der Abfall lässt sich durch die Änderung der Gaslöslichkeiten bei erhöhtem Druck erklären. Da die Bildung von MeFo, welches das Hauptprodukt dieser Reaktion ist, ausschließlich CO und Methanol benötigt, führt eine Erhöhung des Druckes zu einer Erniedrigung der Gesamtproduktivität, weil die H_2 Löslichkeit bei erhöhtem Druck stärker zunimmt als die CO Löslichkeit. Dies führt dazu, dass weniger CO für die Bildung von MeFo zur Verfügung steht und somit die Gesamtproduktivität sinkt. Der erhöhte Druck sollte die Bildung von FA aus Synthesegas verbessern, jedoch ist nur eine minimale Erhöhung der FA Selektivität festzustellen, welche eher einem Spureneffekt zugeordnet werden kann. In Schema 8c ist die Variation des Synthesegasgemisches gezeigt. Diese Variation hat einen ähnlichen Effekt wie der Druckanstieg, jedoch lässt sich hierbei die Verfügbarkeit der gelösten, somit für die Reaktion verfügbaren, Gase am Katalysator direkter steuern. Um die Bildung von FA zu katalysieren, wird in der Theorie ein niedriger CO Partialdruck und ein hoher H_2 Partialdruck benötigt, um der kontraproduktiven Thermodynamik der Adsorption und der kontraproduktiven Gaslöslichkeit entgegenzuwirken. Auch bei den Versuchen wurde eine erhöhte FA-Selektivität bei Erhöhung des H_2 Partialdruckes beobachtet, jedoch sinkt die Gesamtproduktivität des Katalysators mit zunehmenden H_2 Partialdruck von ca. 700 auf ca. 100 $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.



Schema 8: Parameterstudien am Pd-Pulver durchgeführt mit 50 mg des Katalysators. Die gezeigten Produktivitäten und relativen Konzentrationen wurden nach 24 h gemessen. Die Parameterstudie a beschreibt die Variation der Temperatur in Abhängigkeit der Gesamtproduktivität und der relativen Konzentration (80 bar, CO:H₂ 1:3, 1000 RPM). Die Parameterstudie b beschreibt die Variation des Druckes (90 °C, CO:H₂ 1:3, 1000 RPM) und die Parameterstudie c beschreibt die Variation des CO/H₂ Verhältnisses (90 °C, 80 bar, 1000 RPM).

Ähnliche Parameterstudien am Ru-Pulver zeigen vergleichbare Resultate (siehe Schema 9). Generell gilt hier, dass die Zunahme der Produktivität eine Abnahme der FA Selektivität verursacht. Die Temperaturvariation führt zu einem linearen Anstieg der Gesamtproduktivität nach 24 h. Interessanterweise ist kein weiterer Anstieg der Gesamtproduktivität von 80 °C auf 90 °C zu erkennen. Jedoch nimmt die Selektivität von FA leicht zu. Die zweite Parameterstudie über die Variation des Druckes wird in Schema 9b zusammengefasst. Diese zeigt im Gegensatz zu der Parameterstudie mit Pd-Pulver einen gegensätzlichen Trend. Bei der Nutzung von Pd-Pulver und Erhöhung des Druckes wurde ein schwacher Effekt des Druckes festgestellt, welcher aber zur Senkung der Gesamtproduktivität aufgrund der Änderung der Gaslöslichkeiten führte. Bei der Nutzung von Ru-Pulver wurde ein stärkerer Effekt und ein Anstieg der Gesamtproduktivität durch Erhöhung des Druckes festgestellt. Dies könnte auf einen unterschiedlichen Reaktionsmechanismus zur Bildung von MeFo aus Synthesegas und Methanol verantwortlich sein. Zum Beispiel könnte die Bildung von MeFo über die Disproportionierung von FA eine Rolle spielen. Das FA kann ebenfalls nicht nur aus Synthesegas, sondern auch durch die Dehydrierung von Methanol gewonnen werden. Die Variation des Synthesegases verursacht bei dem Ruthenium Katalysator ebenfalls eine Senkung der Gesamtproduktivität, welche ebenfalls beim Pd-Pulver beobachtet wurde. Ein Trend für die FA-Selektivität konnte hier nicht beobachtet werden.



Schema 9: Parameterstudien durchgeführt mit 50 mg Ru-Pulver. Die gezeigten Produktivitäten und relativen Konzentrationen wurden nach 24 h gemessen. Die Parameterstudie a beschreibt die Variation der Temperatur in Abhängigkeit der Gesamtproduktivität und der relativen Konzentration (80 bar, CO:H₂ 1:3, 1000 RPM). Die Parameterstudie b beschreibt die Variation des Druckes (90 °C, CO:H₂ 1:3, 1000 RPM) und die Parameterstudie c beschreibt die Variation des CO/H₂ Verhältnisses (90 °C, 80 bar, 1000 RPM).

Aus den Versuchen mit den Edelmetallpulvern geht der Trend hervor, dass die Nutzung von fein verteiltem Ruthenium die Selektivität zu Formaldehyd steigern könnte. In der Literatur wird beobachtet, dass eine Ko-Imprägnierung von Nickel ebenfalls die Selektivität zu Formaldehyd steigert.^[64] Beide Aspekte sollen im folgenden Kapitel systematisch und im Detail an selbst synthetisierten Katalysatoren untersucht werden. Dazu wird eine Reihe von Rutheniumhaltigen Katalysatoren synthetisiert und charakterisiert, um das Verständnis für die Zusammenhänge zwischen Syntheseparametern, Strukturen der Katalysatoren und Aktivitäten in der Methanol mediierten CO-Hydrierung zu erhöhen.

5.2 Synthese & Charakterisierung der auf Ru basierenden Katalysatorsysteme¹

Ein Edelmetall, welches oft in den Arbeiten der Gruppe Tanksale genutzt wird, ist das Ruthenium. Deshalb fokussieren sich die ersten Optimierungen ebenfalls auf die Synthese von Katalysatoren, die auf Ruthenium basieren. Als Trägermaterial wird γ -Aluminiumoxid genutzt. Die Durchführung der Synthese ist in den Arbeiten von Tanksale und auch den Arbeiten von anderen Gruppen, die mit Ruthenium auf Aluminiumoxid Katalysatoren arbeiten, nur oberflächlich beschrieben. Den für Ruthenium typischen Verlust während der Kalzinierung und der damit verbundenen Ungewissheit über die Beladung sind ein Teil dieses Problems. Dazu wurde mit einer Variation der theoretischen Beladung und der Variation des Ruthenium-Vorläufers experimentiert. Die Synthese lehnte sich stets an der von Tanksale et al. beschriebenen Synthese an.^[64] Dazu wurde $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Wasser aufgelöst und eine Lösung hergestellt. Der zweite

¹ Dieses Kapitel basiert auf der Publikation: Sheikh, K.A.; Drexler, R.; Zevaco, T.A.; Sauer, J.; Bender, M. Hydrogenation of Carbon Monoxide in the Liquid Phase: Influence of the Synthetic Methods on Characteristics and Activity of Hydrogenation Catalysts. Catalysts 2023, 13, 482.

Precursor der für diese Arbeiten genutzt wurde war das Rutheniumnitrosylnitrat ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$), welches als Lösung in verdünnter Salpetersäure eingesetzt wurde. Nach einer Einwaage einer theoretischen Beladung von 1, 3 und 5 wt% der Vorläuferlösung und des Aluminiumoxids wurden die Suspensionen in Wasser über Nacht gerührt. Die gleiche Prozedur wurde für die bimetallischen Systeme aus Ruthenium und Nickel durchgeführt. Nachdem Entfernen des Wassers und Trocknung der so erhaltenen Katalysatorklumpen wurden diese gemörser. ^[64] Die RuNi Katalysatoren wurden nun in zwei Fraktionen aufgeteilt. Die erste Fraktion wurde wie die reinen Ru-Katalysatoren kalziniert. Die zweite Fraktion wurde direkt unter einem Formiergasstrom reduziert ohne die Vorläufer wie das Rutheniumchlorid, Rutheniumnitrosylnitrat oder das Nickelnitrat zuvor im Kalzinierofen bei hohen Temperaturen zu zersetzen. Die erste Fraktion wurde nach dem Kalzinierofen ebenfalls im Rohrofen unter einem Formiergasstrom hydriert. So wurden folgende 10 Katalysatoren erhalten (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Erste synthetisierte Ruthenium Katalysatoren für die Untersuchung der Methanol medierten CO-Hydrierung. Vorläufer: * = $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ Lösung in verdünnter HNO_3 ($> 20 - < 30\%$), ° = $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Lösung in H_2O (4.7 wt% Lösung), ‡ = $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. ^[90]

Ansatz	Vorläufer		Vorläufer Konzentration während Imprägnierung [mM]		Katalysatoren
	Ru	Ni	Ru	Ni	
Ru-NO-1	*	-	5.4	-	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 wt%
Ru-NO-3	*	-	15.2	-	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 wt%
Ru-NO-5	*	-	23.7	-	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 wt%
RuNi-NO-ir.	*	‡	20	90	$\text{RuNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
RuNi-NO-icr.	*	‡	30	80	$\text{RuNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Ru-Cl-1	°	-	5.4	-	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 wt%
Ru-Cl-3	°	-	14.8	-	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 wt%
Ru-Cl-5	°	-	24.9	-	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 wt%
RuNi-Cl-ir.	°	‡	20	90	$\text{RuNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4 wt%
RuNi-Cl-icr.	°	‡	20	80	$\text{RuNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 6 wt%

Die Metallbeladung der Katalysatoren wurde in jedem Schritt der Synthese verfolgt und dazu wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse Methode (RFA) verwendet. ^[106] Die ICP (*engl.: Inductively coupled plasma*) Methode bot sich für reine Ruthenium Katalysator nicht an, da die teilweise Volatilisierung der Rutheniumoxid-Spezies im ICP-Plasma dazu beiträgt, dass die Quantifizierung nicht reproduzierbar ist. ^[107-108] Um den Vergleich zu den RuNi Katalysatoren zu erlauben wurde die RFA Methode ebenfalls für diese Katalysatoren verwendet. Für die reinen Ruthenium Systeme konnte in keinem Fall die theoretische Beladung erreicht werden (siehe Tabelle 4). ^[109-110] Es wurde beobachtet, dass die Ru-XX-5 Katalysatoren die geringsten absoluten Verluste an Ruthenium aufwiesen. Weiterhin wurde bei den niedrig beladenen Katalysatoren ein geringerer Verlust bei den Ru-NO-1 bzw. Ru-NO-3 Katalysatoren gemessen als bei den Ru-Cl-1 bzw. Ru-Cl-3 Katalysator. Der Kalzinierschritt erwies sich als äußerst wichtig, um die Beladung der Anionen wie Chlorid und Nitrat zu verringern. Einen vollständig Chlorid-freien Katalysator herzustellen, war mit der Nutzung von RuCl_3 als Vorläufer nicht möglich. Da wässrige Lösungen des RuCl_3 aufgrund der Lewis-Azidität des Ru^{3+} Hexaaquakomplexe der Form $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ bilden können und diese wiederum gute Protonendonatoren sind. ^[111-112] Dies senkt den pH-

5.2 Synthese & Charakterisierung der auf Ru basierenden Katalysatorsysteme

Wert während der Imprägnierung mit RuCl_3 und es findet eine teilweise Einlagerung der Chlorid Ionen im Aluminiumoxid-Gitter statt. Diese Einlagerungen sind auch bei erhöhten Temperaturen äußerst stabil und lassen sich durch thermische Verfahren nicht vollständig aus dem Aluminiumoxid-Gitter entfernen.^[113] Ebenfalls bilden verbrückende Chloridliganden in mehrkernigen Rutheniumkomplexen stabile Komplexe die sich nur teilweise unter erhöhter Temperatur zersetzen lassen.^[114] Es ist bekannt, dass die chemische Reduktion von RuCl_3 , welche auch im industriellen Maßstab genutzt wird, eine elegante Methode ist um Chlorid-freie Katalysatoren zu erhalten. Die Polyol Reduktion oder die Reduktion mit NaBH_4 sind zwei Methoden neben vielen weiteren die hier zu nennen sind.^[115-116] Weiterhin führte die Kalzinierung zu einer Agglomeration der Ruthenium Kristallite. Diese Agglomerate sind thermodynamisch stabiler, da sie die Oberflächenenergie der Ruthenium Kristallite herabsenken.^[117]

Tabelle 4: RFA-Daten für alle Ruthenium auf Al_2O_3 Katalysatoren nach Kalzinierung und Reduktion. ^a = imprägniert und kalziniert, ^b = imprägniert-kalziniert und reduziert (Reduktion in einem Rohrofen bei 450 °C mit 5% H_2 in N_2 über 12 h).^[90]

Katalysator	Ru (ic) ^a	Cl(ic) ^a	Ru(icr) ^b	Cl(icr) ^b
Ru-NO-1	0.283	-	0.08	-
Ru-NO-3	1.050	-	0.52	-
Ru-NO-5	1.604	-	0.67	-
Ru-Cl-1	0.473	0.11	0.15	0.10
Ru-Cl-3	1.443	0.12	0.60	0.12
Ru-Cl-5	2.576	0.18	1.82	0.19

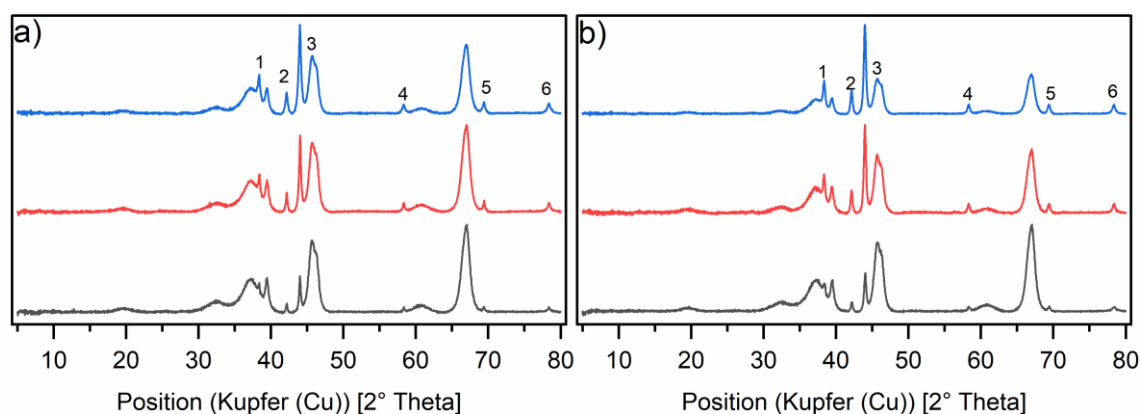
Die Resultate der RFA-Messungen für die RuNi Katalysatoren variierten nicht stark von den Resultaten der reinen Ruthenium Systeme. Die Einwaagen der Ruthenium Vorläufer wurden bei diesen bimetallischen Systemen so angepasst, dass eine Beladung von 1wt% erreicht wird. Der Zusammenhang zwischen Einwaage und finaler Beladung (bestimmt mittels RFA) wurde aus den Ansätzen mit reinem Ruthenium bestimmt. Diese Beladung gekoppelt mit 10wt% Nickel erwies sich in den Arbeiten von Bahmanpour als aktive bimetallische Mischung zur Generierung der Formaldehyd Oxidationsstufe aus der Reduktion von Kohlenstoffmonoxid.^[64-65] Nickel als unedles Metall wird schnell und vollständig zu NiO umgesetzt, welches sich teilweise bei den Kalzinierungsbedingungen in das Aluminiumgitter einlagert und sogenannte Nickelaluminate bzw. Spinelle (NiAl_2O_4) bilden kann.^[118-119] In der Literatur wurde gezeigt, dass diese Änderung des Trägermaterials zu einer veränderten Aktivität in der Methanisierung von CO und Fischer-Tropsch Reaktionen führt.^[120-121] Der Vergleich der Beladungen der Nitrosyl mit den Chlorid Vorläufern zeigt, dass die Beladungen der RuNi-Cl Katalysatoren nahe den erwarteten 1wt% liegen, jedoch für den Nitrosyl Vorläufer nicht (siehe Tabelle 5). Daraus lässt sich annehmen, dass die Ko-Imprägnierung von Nickel bei der Imprägnierung von Ruthenium mittels Nitrosylvorläufer einen Einfluss hat, der bei dem Chlorid Vorläufer nicht vorhanden ist. Die Imprägnierung von Ruthenium mittels Nitrosylvorläufer wird demnach von schwachen Interaktionen des Trägermaterials mit den Kationen kontrolliert, im Gegensatz dazu wird die Imprägnierung von Ruthenium mittels RuCl_3 von starken Interaktionen (Chloridbrücken, saure Lösung) kontrolliert. Die Beladungen mit Nickel sind im guten Einklang mit den Einwaagen. Bei diesen Messungen wird ebenfalls ersichtlich welchen Einfluss die Kalzinierung auf die Reduktion der Chlorid- und Ruthenium Beladung hat (vgl. RuNi-Cl-ir. und RuNi-Cl-icr. Tabelle 5).

5 Methanol-vermittelte CO-Hydrierung

Tabelle 5: RFA-Daten aller RuNi auf Al_2O_3 Katalysatoren nach direkter Reduktion (ir.) als auch Reduktion nach Kalzinierung (icr.)

Katalysator	Kalzinert			Reduziert		
	Ru	Ni	Cl	Ru	Ni	Cl
RuNi-NO-ir.	-	-	-	0.79	10.92	-
RuNi-NO-icr.	2.13	10.90	-	1.96	11.14	-
RuNi-Cl-ir.	-	-	-	1.42	11.16	1.06
RuNi-Cl-icr.	1.19	10.34	0.516	1.14	10.78	0.49

Die Untersuchungen der verschiedenen Kristallphasen mittels PXRD (*engl. Powder X-Ray diffraction*) und Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) bestätigen zum Teil die Beobachtungen aus vorhergehenden Charakterisierungen. Aufgrund des amorphen Trägermaterials sind die Reflexe die dem Aluminiumoxid zugeordnet werden verbreitert und überlagern einige der Ruthenium Reflexe.^[122-123] Die Diffraktogramme zeigen keine erkennbaren Unterschiede zwischen den Katalysatoren die mit dem Chlorid oder mit dem Nitrosyl Vorläufer imprägniert wurden. Zur Diskussion werden nur die Diffraktogramme der reduzierten Katalysatoren herangezogen. Dazu wurden die normierten Diffraktogramme übereinandergelegt (siehe Schema 10). Die Intensität der Reflexe der metallischen Ruthenium Kristallite nimmt mit steigender Beladung erwartungsgemäß zu. Sowohl die hexagonalen als auch die tetragonalen Phasen der Ruthenium Kristallite sind deutlich zu erkennen und sind beispielhaft im Diffraktogramm der Ru-XX-5 Katalysatoren markiert. Der intensivste Ruthenium Reflex gehört zu der tetragonalen (101) Phase welche bei $2^\circ \text{ Theta} = 44.5^\circ$ deutlich zu erkennen ist und in Schema 10 mit 3 markiert ist.



Schema 10: normalisierte XRD-Diffraktogramme der sechs reduzierten Ru/ Al_2O_3 Katalysatoren. a) zeigt die Ru-NO-XX-icr. Katalysatoren und b) zeigt die Ru-Cl-XX-icr. Katalysatoren. Die schwarzen Linien zeigen die Ru-XX-1-icr. Katalysatoren, die roten Linien die Ru-XX-3-icr. Katalysatoren und die blauen Linien die Ru-XX-5-icr. Katalysatoren. Die verschiedenen Kristallphasen für metallisches Ruthenium sind für die Ru-XX-5-icr. Katalysatoren folgendermaßen markiert: 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Die meisten der gezeigten Reflexe bieten sich nicht optimal für die Ermittlung der durchschnittlichen Kristallitgröße mittels Scherrer Gleichung an. Idealerweise wird ein alleinstehender und intensiver Reflex dazu genutzt.^[124-125] In diesem Fall wurden nach der Berechnung der Angleichskurve für alle Reflexe die Kristallitgröße für alle sechs sichtbaren Phasen bestimmt. Aus der Angleichskurve wurde der FWHM (*engl. Full width at half maximum*) Wert bestimmt

5.2 Synthese & Charakterisierung der auf Ru basierenden Katalysatorsysteme

aus dem die Kristallitgröße über verschiedene weitere Variablen wie die Signalverbreiterung des Instruments berechnet werden kann (Details siehe Experimenteller Teil). Die errechneten Werte zeigen eine Erniedrigung bis ca. 30 nm vom Katalysator mit der niedrigsten Beladung zum Katalysator mit der höchsten Beladung. Alles in allem liegen die Werte im ähnlichen Bereich und sind, außer für den Katalysator mit der niedrigsten Beladung, auch zwischen den verschiedenen Ruthenium Vorläufern gut vergleichbar.

Tabelle 6: durchschnittliche Kristallitgröße bestimmt mittels Scherrer Gleichung für die sechs reduzierten Ruthenium Katalysatoren.^[90]

Katalysator	d (Ru ⁰) [nm] durchschnittliche Kristallitgröße
Ru-NO-1-icr.	54 ± 2
Ru-NO-3-icr.	33 ± 4
Ru-NO-5-icr.	30 ± 3
Ru-Cl-1-icr.	44 ± 3
Ru-Cl-3-icr.	37 ± 3
Ru-Cl-5-icr.	31 ± 1

Die REM-Aufnahmen der Katalysatoren zeigen für beide Arten von Katalysatoren homogen verteilte Ruthenium Partikel aber auch große Agglomerate und Kristallite. Ebenfalls ist eine erhöhte Dispersion der Ru-NO-XX Katalysatoren gegenüber den Ru-Cl-XX Katalysatoren sichtbar, was aufgrund der Chloridbrücken bei den Ru-Cl-XX Katalysatoren zustande kommt, weil diese die Bildung von Agglomeraten erleichtern (siehe Abbildung 23).^[126]

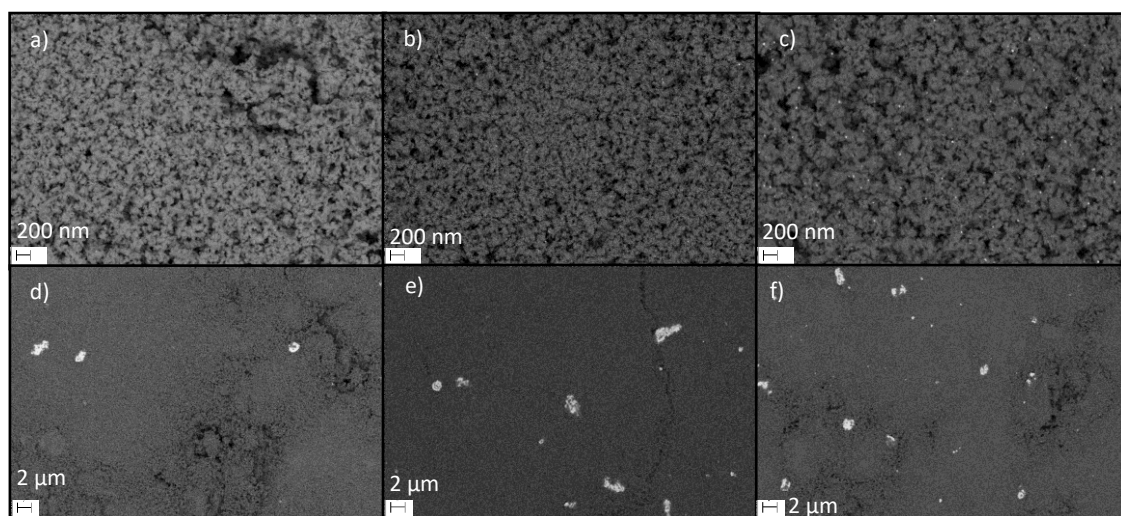
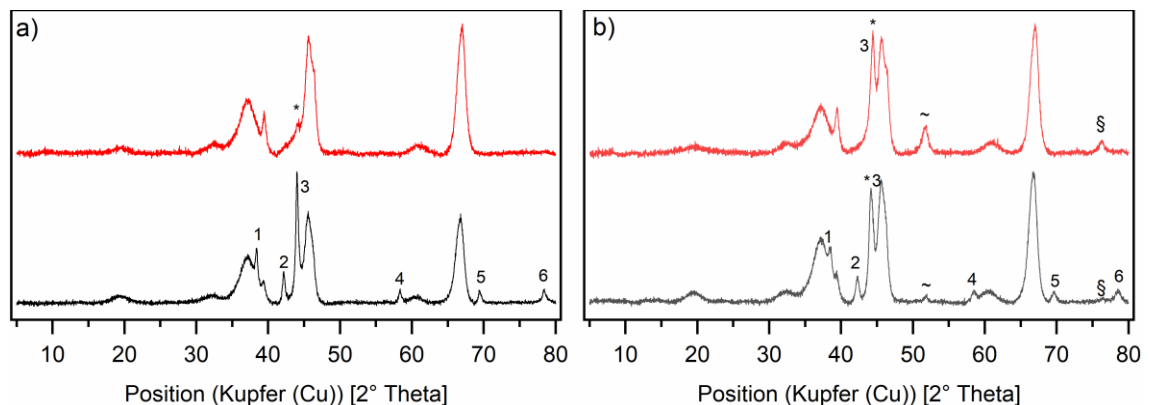


Abbildung 23: REM-Aufnahmen der sechs finalen Ruthenium auf Al₂O₃ Katalysatoren. a) = Ru-NO-1-icr., b) = Ru-NO-3-icr., c) = Ru-NO-5-icr., d) = Ru-Cl-1-icr., e) = Ru-Cl-3-icr., f) = Ru-Cl-5-icr. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Die Diffraktogramme der bimetalischen Katalysatoren zeigen, dass die Intensität der Ruthenium Reflexe durch Ko-Imprägnierung von Nickel abnimmt. Im Falle der direkt reduzierten (ir.) Katalysatoren sind die Ruthenium Reflexe nicht zu erkennen. Für die kalzinierten Proben (icr.) sind die sechs Ruthenium Reflexe für die gleichen Phasen genau wie bei den reinen Ruthenium Katalysatoren zu erkennen. Neben dem Auftauchen einer bimetalischen Phase aus RuNi ist

somit auch metallisches Ruthenium vorhanden. Nickeloxid ist bekannt dafür mit Aluminiumoxid Spinellphasen der Form NiAl_2O_4 zu bilden.^[120-121] Die Reflexpositionen dieser Phase unterscheiden sich nicht von Aluminiumoxid Reflexen. Bei den kalzinierten und dann reduzierten Proben sind Reflexe, die dem metallischen Nickel zugeordnet werden können, deutlich weniger intensiv als bei den direkt reduzierten Proben. Dies begründet sich aus dem Fakt, dass bei der Kalzinierungstemperatur die NiO Partikel viel mobiler sind und sich zum größten Teil in das Aluminiumoxid-Gitter einlagern und die Spinell Struktur bilden. Im Gegensatz dazu führen die milderen Temperaturen bei der Reduktion, die metallisches Nickel aus dem Vorläufer erzeugen dazu, dass fein verteiltes Nickel(0) an der Oberfläche des Trägermaterials verbleibt. Die breiten Reflexe dieser Nickel Phasen sind gut im Diffraktogramm des RuNi-Cl-ir. Katalysators zu erkennen. Neben diesem Unterschied scheint die Wahl des Ruthenium Vorläufers auch die Dispersi-on des Nickels zu beeinflussen. Die Diffraktogramme der kalzinierten Proben zeigen bei dem RuNi-Cl-icr. Katalysator wenig intensive, aber vorhandene Reflexe die den metallischen Nickelphasen auf der Oberfläche des Trägermaterials zugeordnet werden können. Andererseits zeigt das Diffraktogramm des RuNi-NO-icr. Katalysators diese Reflexe nicht. Diese Beobachtung verdeutlicht sich noch stärker für die Katalysatoren die direkt reduziert wurden (ir.). Beim Diffraktogramm des RuNi-NO-ir. Katalysators ist kein Reflex außer den Aluminiumoxid Reflexen zu erkennen. Die Ko-Imprägnierung von Rutheniumnitrosylnitrat und Nickelnitrat beim kalzinierten Katalysator führt zur vollständigen Überführung des Nickels in die Spinell Phase. Für den direkt reduzierten Katalysator sind keine Reflexe, die den metallischen Partikeln zugeordnet werden können zu erkennen. Dies hängt mit der feinen Verteilung der Partikel und den daraus resultierenden kleinen Kristalliten zusammen. Diese ergeben breite wenig intensive Reflexe in den Diffraktogrammen, die von der Basislinie kaum zu unterscheiden sind.



Schema 11: normalisierte XRD Diffraktogramme der vier reduzierten RuNi Katalysatoren auf Al_2O_3 . a) zeigt die RuNi-NO-Katalysatoren und b) die RuNi-Cl Katalysatoren. Die schwarzen Linien zeigen die RuNi-XX-icr. Katalysatoren und die roten Linien die RuNi-XX-ir. Katalysatoren. Die Reflexe der Nickel Phasen sind wie folgt markiert: * = 111, ~ = 200, § = 220. Die Reflexe der Ruthenium Phasen sind wie folgt markiert: 1 = 100, 2 = 002, 3 = 101, 4 = 102, 5 = 110, 6 = 103. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Die Agglomeration der Rutheniumpartikel durch den zusätzlichen Schritt der Kalzinierung ist auch in den REM-Aufnahmen zu erkennen. Nickel verblieb trotz der Kalzinierung teilweise

homogen verteilt. Die hohe Chlorid Beladungen für den RuNi-Cl-ir. Katalysator sind in den EDS Aufnahmen deutlich zu erkennen, die Position der Chlorid Atome konzentriert sich hauptsächlich in der Nähe der von größeren Agglomerationen von Ruthenium Atomen (siehe Abbildung 24).

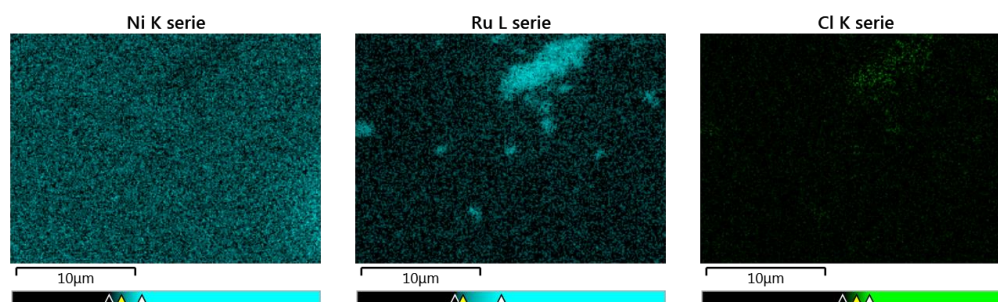
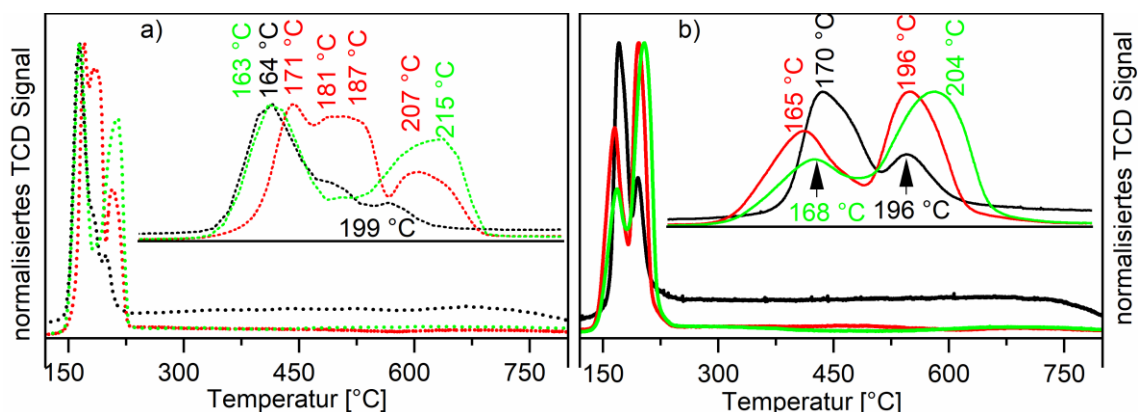


Abbildung 24: EDS Aufnahmen des RuNi-Cl-ir. Katalysators mit den verschiedenen Serien für die jeweiligen Elemente. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Weitere Charakterisierungsmethoden, die sich für diese Art der Katalysatoren anbietet, ist die Charakterisierung mittels Temperatur-programmierter Reaktionen. Darunter fallen die Temperatur-programmierte Reduktion (TPR) und die Temperatur-programmierte Desorption (TPD). Für die erste Evaluierung und Vergleich der H₂ und CO Aufnahme wurde für diese Art von Katalysatoren Untersuchungen mittels TPR und CO-TPD durchgeführt. Letztere Analysen wurden im Auftrag bei 3P Instruments vermessen. Im Folgenden werden die TPR Thermogramme der reinen Ruthenium Katalysatoren diskutiert und ausgewertet. Details zur Auswertung dieser Thermogramme finden sich in Kapitel 9.1.6. Die Pulver aus der Synthese wurden nach der Kalzinierung gepresst und gesiebt. Die Fraktionen zwischen 200-450 µm wurden für die Analyse genutzt. Die oxidischen Materialien wurden dann über einen Messbereich von 50-800 °C mit verdünntem H₂ durchflossen. Durch den Verbrauch an H₂ bei der Reduktionstemperatur entsteht ein negatives Signal im Wärmeleitfähigkeitsdetektor, dessen Position auf der Temperaturskala Rückschlüsse auf die reduzierte Spezies schließen lässt. So entsteht das Thermogramm für jeden der sechs Katalysatoren (siehe Schema 12). Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den zwei Ru-Cl und Ru-NO Katalysatoren zu erkennen. Die Reduktion beschreibt in diesem Fall die Reduktion von Ruthenium(IV)oxid zu Ruthenium(0), für reines ungeträgertes Ruthenium(IV)oxid liegt die Reduktionstemperatur bei 102 °C.^[127-128] Für die Ru-NO Katalysatoren ist eine bidisperse Natur der Rutheniumoxid Kristallite zu erkennen. Das Reduktionssignal bei niedrigen Temperaturen, dass ca. bei 167 °C zu erkennen ist, entsteht durch die Reduktion von Ruthenium(III), welches eine hohe Dispersion aufweist. Die Metall-Trägermaterial Interaktion ist in diesem Fall stark, sodass es nicht zur spontanen Agglomeration durch Erhöhung der Temperatur kommt.^[119, 129] Die anteilige Konzentration dieser Spezies vom Gesamtreduktionssignal ist stark abhängig von der Gesamtbeladung. Bei niedrigen Beladungen bildet diese Spezies die Mehrheit des Rutheniums. Das Signal bei 197 °C bildet das zweite breite Signal des Thermograms der Ru-NO Katalysatoren. In der Literatur wird dieses Signal der Reduktion von bulk Ruthenium(IV)oxid zugeordnet.^[130] Die Dispersion des Rutheniums unterscheidet sich zwischen den beiden hier diskutierten Signalen deutlich. Die Ruthenium Spezies, welche bei

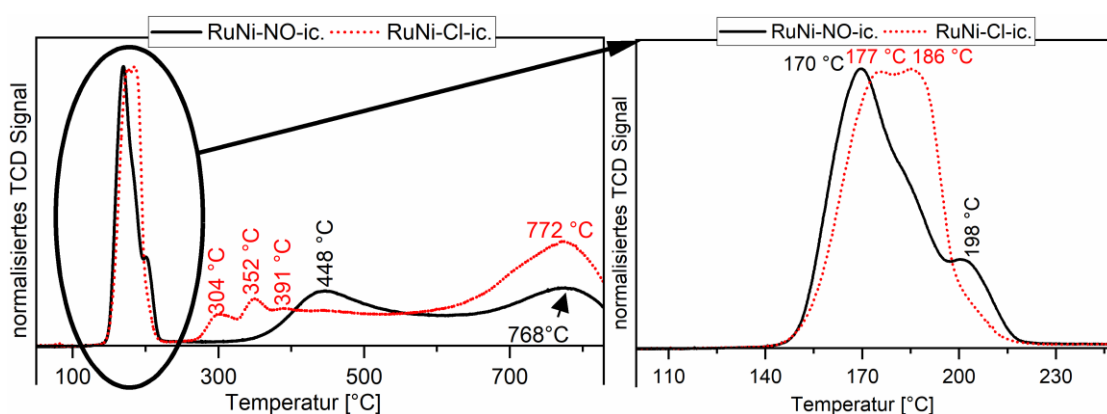
167 °C reduziert wird, weist eine deutlich höhere Dispersion auf als die Spezies die erst bei 197 °C reduziert wird. Daraus resultiert, dass sich durch die Variation der Beladung die mittlere Ruthenium Dispersion beeinflussen lässt. Die Beobachtungen für die Thermogramme der Ru-NO Katalysatoren sind in guter Übereinkunft mit den Literaturstellen.^[130] Jedoch wird die Komplexität dieser Charakterisierungsmethode bei der Diskussion der Ru-Cl Thermogrammen deutlich. Durch die hohe Auflösung, der hier genutzten Analytik, konnten auch einige Schulter-signalen für die Ru-Cl Thermogramme beobachtet werden. Diese Schultern in den Thermogrammen der Ru-Cl Katalysatoren deuten auf das Auftreten neuartiger Spezies hervor. Im Großen und Ganzen ist auch bei diesen Thermogrammen die bidisperse Natur zu erkennen, jedoch sorgt die restliche Beladung an Chlorid dafür, dass Chlorid haltige Spezies entstehen, welche bei anderen Temperaturen reduziert werden als die rein oxidischen Materialien.^[97, 131] Am deutlichsten sind diese Reduktionssignale beim Katalysator Ru-Cl-3 zu erkennen. Der Ursprung dieses Signals liegt in einer Chlorid-haltigen Spezies, welche ebenfalls bei dem Ru-Cl-1 und Ru-Cl-5 existiert, dort jedoch eine geringere relative Intensität aufweist. Die Chlorid-Brückenliganden zwischen zwei Ruthenium Atomen könnten die Ursache für dieses Reduktionssignal sein. Wie durch vorangehende Charakterisierung ersichtlich lassen sich durch die reine Kalzinierung diese Chlorid Brücken nicht vollständig entfernen, es verbleibt ein nicht zu vernachlässigender Teil des Chlorids auf der Oberfläche des Trägermaterials oder wird in das Gitter des Trägermaterials inkorporiert.^[130] Wie in den RFA Daten zu erkennen werden manche dieser Chlorid Brückenliganden während der Kalzinierung nicht zersetzt aber während der Reduktion mit H₂ findet eine Reduktion der Chlorid Beladung statt. Um diese These final zu belegen, wäre eine temperatur-programmierte Reduktion gekoppelt mit einem Massendetektor interessant, der die bei der Reduktion entstehenden Gase anhand ihrer Masse unterscheiden kann. In diesem Fall wäre eine Unterscheidung zwischen freiwerdendem Wasser und freiwerdender Salzsäure ausschlaggebend.



Schema 12: normalisierte Thermogramme der sechs Ruthenium Katalysatoren. a) zeigt die Ru-Cl-XX-ic. und b) die Ru-NO-XX-ic. Katalysatoren. Die schwarzen Linien (Punkte) zeigen die Ru-XX-1-ic., die roten Linien (Punkte) zeigen die Ru-XX-3-ic. und die grünen Linien (Punkte) zeigen die Ru-XX-5-ic. Katalysatoren. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Die Thermogramme für die bimetalischen RuNi Katalysatoren zeigen eine deutlich getrennte Reduktion der Rutheniumoxide und der Nickeloxide. Da Ruthenium ein edleres Metall ist,

findet die Reduktion bei niedrigen Temperaturen statt. Die Reduktionssignale für Ruthenium bei den bimetalischen Katalysatoren sind gut mit den Reduktionssignalen der reinen Ruthenium Katalysatoren zu vergleichen. Die bidisperse Natur der Rutheniumoxide ist immer noch vorhanden, jedoch sind die Reduktionssignale näher beieinander und nicht mehr so gut aufgelöst wie bei den reinen Ruthenium Katalysatoren. Die RuNi-NO-icr. Probe zeigt außerdem Signale bei 448 °C und 768 °C. Beides breite Signale die gewissen Nickelspezies zugeordnet werden können.^[118-119] Das Signal bei 448 °C ist der Reduktion von homogen verteilten metallischen Nickeloxid Kristalliten in einer breiten Dispersion zuzuordnen. Diese haben unterschiedlich starke Interaktionen mit dem Trägermaterial. Die stärkste Metall-Trägermaterial Interaktion wird für das Reduktionssignal bei 768 °C erreicht.^[132] Dieses Nickeloxid liegt im Form des Nickel-Aluminium Spinells vor und ist schwierig zu reduzieren und für den molekularen gasförmigen Wasserstoff schwer zu erreichen. Das Thermogramm, welches für den RuNi-Cl Katalysator gemessen wurde, zeigt das Auftreten bimetallicher Spezies, die eine erleichterte Reduktion von Nickel erlauben. Dieser sogenannte H₂ Übertragungseffekt entsteht durch die erleichterte homolytische Spaltung des Wasserstoffs auf Edelmetallen.^[133-134] Diese H-Atome sind aktive und mobile Reduktionsmittel die von den Edelmetallen schnell auf oxidische Materialien wie das NiAl₂O₄ oder auf das Nickeloxid übergehen können. Diese Prozesse erlauben also die Reduktion von Nickeloxid bei geringeren Temperaturen. Das Auftauchen dieser bimetalischen Spezies ist deutlich für den RuNi-Cl Katalysator zu erkennen (drei Reduktionssignale bei 304, 352 und 391 °C).^[135-136] Zum jetzigen Zeitpunkt ist der Effekt des Chlorids noch unklar und kann ebenfalls für das Auftauchen der zusätzlichen Reduktionssignale verantwortlich sein. Jedoch kann aufgrund der niedrigeren Reduktionstemperatur von einer generellen Erhöhung der Dispersion des Nickels auf dem RuNi-Cl Katalysator gegenüber dem RuNi-NO Katalysator ausgegangen werden.



Schema 13: normalisierte Thermogramme der zwei RuNi Katalysatoren, welche nach der Imprägnierung kalziniert wurden. Die schwarze Linie zeigt den RuNi-NO-ic. Katalysator und die roten Punkte zeigen den RuNi-Cl-ic. Katalysator. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Der Vergleich der H₂ Aufnahme der verschiedenen Katalysatoren wird immer bezugnehmend auf die Beladung diskutiert. Die H₂ Aufnahme kann aus den Thermogrammen über die Fläche bestimmt werden, da am Ende jeder Messung über eine Probenschleife eine genau definierte Menge an H₂ zum Detektor geleitet wird und so ein Zusammenhang zwischen der Fläche unter

den Reduktionssignalen und der Antwort des Wärmeleitfähigkeitsdetektors auf eine bestimmte Menge an H_2 erhalten wird. Für die bimetallicen Katalysatoren ist in den Thermogrammen eine getrennte Reduktion von Ru(IV) und Ni(II) zu erkennen. Für die Auswertung der H_2 Aufnahme wird das Reduktionssignal bei niedriger Temperatur (Integration von $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $230\text{ }^{\circ}\text{C}$), welches von der Reduktion von Rutheniumoxiden verursacht wird, und die Reduktionssignale bei höherer Temperatur ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $800\text{ }^{\circ}\text{C}$), die von der Reduktion von Nickeloxiden verursacht werden, getrennt integriert. Eine theoretische Verdreifachung der Beladung bei den Ru-NO Katalysator verursacht nicht eine Verdreifachung der H_2 Aufnahme, sondern nur eine Erhöhung von 70 auf $150\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Dies bestätigt, dass bei Erhöhung der Beladung die Ruthenium Dispersion abnimmt. Bei den Ru-Cl Katalysatoren ist dies nicht der Fall, da dort die Beladung und die H_2 Aufnahme nahezu proportional sind. Mit Erhöhung der tatsächlichen Beladung um den Faktor 3.4 erhöht sich die H_2 Aufnahme ebenfalls um den Faktor 3 was eine kleinere Erniedrigung der H_2 Aufnahme als bei den korrespondierenden Ru-NO Katalysatoren bedeutet.^[119, 136] Die H_2 Aufnahmen der Ruthenium-Nickel Katalysatoren lassen ebenfalls Rückschlüsse auf die Struktur des Katalysators zu. Wird die theoretische H_2 Aufnahme für die Ruthenium Beladungen der RuNi Katalysatoren miteinander verglichen wird für den RuNi-NO eine theoretische H_2 Aufnahme von $367\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einer Ruthenium Beladung von 2.13 errechnet und die gemessene H_2 Aufnahme liegt nur bei $230\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Berechnung siehe Kapitel 9.1.6). Dies deutet darauf hin, dass bei der Ko-Imprägnierung von Nickel das Ruthenium schlechter für den H_2 erreichbar wird. Dies kann durch die Bildung von bimetallicen Partikeln zusammenhängen. Dieser Effekt ist bei dem RuNi-NO Katalysator deutlich größer (Diskrepanz von theoretischer und gemessener H_2 Aufnahme) als für den RuNi-Cl Katalysator. Hierbei spielt das Chlorid eine entscheidende Rolle, weil es die Bildung von bimetallicen RuNi Partikeln inhibiert.^[136-139] Das führt dazu, dass bei dem RuNi-Cl Katalysator die theoretische H_2 Aufnahme ($339\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) und die gemessene H_2 Aufnahme ($320\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) näher beieinanderliegt.

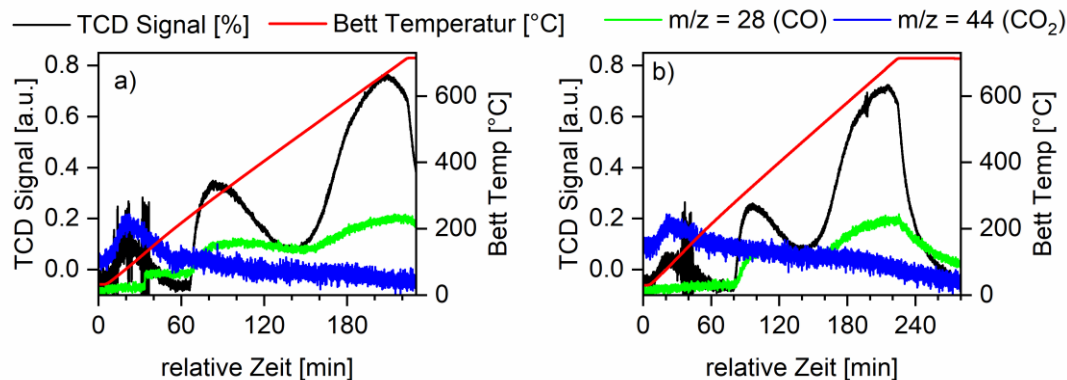
Tabelle 7: H_2 Aufnahme aller in diesem Kapitel diskutierten Katalysatoren. * = H_2 Aufnahme durch die Reduktion bei niedrigen Temperaturen, ° = H_2 Aufnahme durch die Reduktion bei höheren Temperaturen.^[90]

Katalysator	H_2 Aufnahme [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Beladung des Metalls, welches verantwortlich für die H_2 Aufnahme ist
Ru-NO-1-ic.	70	0.28 (Ru)
Ru-NO-3-ic.	150	1.05 (Ru)
Ru-NO-5-ic.	290	1.60 (Ru)
RuNi-NO-ic.*	230	2.13 (Ru)
RuNi-NO-ic.°	500	10.34 (Ni)
Ru-Cl-1-ic.	70	0.43 (Ru)
Ru-Cl-3-ic.	210	1.44 (Ru)
Ru-Cl-5-ic.	320	2.58 (Ru)
RuNi-Cl-ic.*	170	1.19 (Ru)
RuNi-Cl-ic.°	500	10.78 (Ni)

Die reinen Ruthenium Systeme mit mittlerer Beladung wurden ebenfalls mittels Puls Titration mit CO untersucht (CO-TPD). Diese Methode erlaubt eine Untersuchung der aktiven Oberfläche der Kristallite. Aufgrund der beschränkten Möglichkeit den CO-Strom zu verdünnen (minimal 25% in He) wurde eine schnelle Sättigung der Oberfläche der Katalysatoren erreicht.

5.2 Synthese & Charakterisierung der auf Ru basierenden Katalysatorsysteme

Deshalb war es für den Ru-Cl-3-icr. Katalysator nicht möglich die Kenndaten (CO-Aufnahme, aktive Oberfläche und Dispersion) zu bestimmen. Durch den Vergleich der Desorptionsmaxima kann jedoch eine Diskussion erfolgen. Im Folgenden werden die Ru-Cl-3-icr. und Ru-NO-3-icr. Katalysatoren verglichen. Beide wurden vor der Messung frisch reduziert und in Siebfraktionen von 200 – 450 μm gebracht. Zwei deutliche Desorptionsmaxima bei 300 und 700 $^{\circ}\text{C}$ wurden gemessen, welche von einer starken und sehr starken Adsorption von CO auf Ruthenium verursacht werden. Neben diesen Desorptionsmaxima ist das Desorptionsmaximum bei 90 $^{\circ}\text{C}$ durch die Desorption von CO_2 anstatt CO gekennzeichnet. Dies wurde mit Hilfe eines massenspezifischen Detektors beobachtet. Dadurch lässt sich sagen, dass bei der ersten Desorptionsbande gleichzeitig eine Disproportionierung von CO zu CO_2 und C stattfindet. Der entstandene Kohlenstoff blockiert die aktiven Zentren, welche das chemisorbierte CO adsorbiert hatten.^[140-141] Die zweite Desorptionsbande weist einen Unterschied zwischen dem Ru-NO und dem Ru-Cl Katalysator auf. Die Desorption findet bei dem Ru-NO Katalysator schon bei 291 $^{\circ}\text{C}$ statt und bei dem Ru-Cl Katalysator erst bei 325 $^{\circ}\text{C}$. Dies könnte mit der geringeren Kristallitgröße auf den Ru-NO Katalysatoren zusammenhängen. Die größeren Kristallite im Falle des Ru-Cl Katalysators führen dazu, dass sich verbrückende $\mu_2\text{-CO}$ Liganden ausbilden. Diese Brückenliganden sind stabiler und die Desorption findet erst bei höheren Temperaturen statt. Die letzte Desorptionsbande bei 700 $^{\circ}\text{C}$ zeigt sehr stark gebundenes CO, welches bei beiden Typen von Katalysatoren bei ähnlichen Temperaturen desorbiert. Von allen Desorptionsbanden ist diese Bande die intensivste.



Schema 14: Temperatur programmierte Desorption von CO gemessen für alle Ru-XX-3-icr. Katalysatoren. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Tabelle 8: Daten bestimmt aus den oben gezeigten TPD Messungen für die zwei Katalysatoren.

Katalysator	CO Aufnahme [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Aktive Oberfläche [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	Desorptionsmaxima [$^{\circ}\text{C}$]	Dispersion [%]
Ru-NO-3-icr.	1.43	0.053	80/291/671	1.8
Ru-Cl-3-icr.	-	-	83/325/686	-

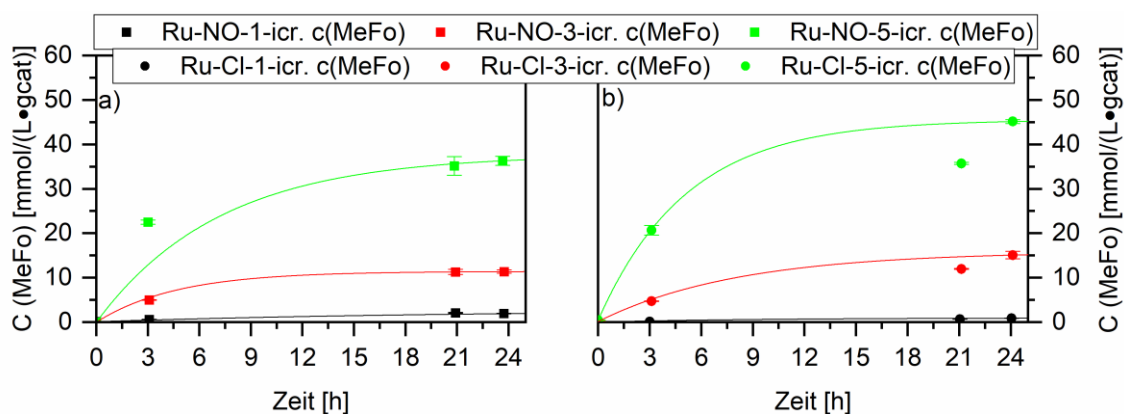
5.3 Testungen der Ru und RuNi Katalysatoren

Die Reaktion wurde analog zu den Versuchen mit den Edelmetallpulvern aus Kapitel 5.1.2 durchgeführt. Der Reaktionsfortschritt wurde durch die Entnahme von flüssigen Proben mittels Tauchrohr verfolgt. Die Analyten wurden am zuvor beschriebenen Gaschromatographen (GC) quantifiziert. Die Einwaage der Katalysatoren für das Screening richtete sich nach den theoretischen Beladungen der Katalysatoren. Vom Katalysator mit einer theoretischen Beladung von 1 wt% wurden 500 mg eingewogen und vom Katalysator mit einer theoretischen Beladung von 3 wt% wurden 167 mg und vom Katalysator mit einer theoretischen Beladung von 5 wt% wurden 100 mg eingewogen. Nach dem Auffüllen des Katalysators und Intertisieren der Reaktoren wurden über die automatische Rezeptsteuerung die gewünschte Menge und das gewünschte Gemisch auf den gewünschten Startdruck eindosiert. Nach erfolgreicher Dosierung wurde mit dem Aufheizvorgang begonnen.

Die ersten Screening Versuche konzentrierten sich auf den Einsatz der Ruthenium Katalysatoren. Zuallererst fällt auf, dass Methylformiat (MeFo) das einzige Produkt bei dem Einsatz der Ruthenium Katalysatoren ist. Analog zu den Versuchen mit den Edelmetallpulvern spielt es keine Rolle, ob Ru-NO oder Ru-Cl Katalysatoren eingesetzt werden. Methylformiat wird aus der Reaktion von Methanol mit CO erzeugt. Die homolytische Spaltung von H_2 spielt bei diesen Temperaturen keine Rolle. Höhere Temperaturen fördern höhere Synthesegasumsätze, erzeugen jedoch ein anderes Produktmuster aus höheren Alkanen (Fischer-Tropsch-Synthese). Durch das Sättigen der Katalysatoroberfläche mit Methoxygruppen ist die Insertion von CO in diese Methoxygruppen der erste Schritt für die Synthese des thermodynamisch stabilen Methylformiats. In den Publikationen der Gruppe Tanksale et al. wird dieses Nebenprodukt nicht erwähnt. Unsere Untersuchungen der in der Publikation von 2015 genutzten Fluorometrie haben gezeigt, dass Methylformiat bei der Hantzsch Reaktion nicht detektiert werden kann. Die von der australischen Gruppe genutzte Analytik war nicht in der Lage Methylformiat zu detektieren.^[64] Dies war einer der Hauptgründe, wieso in dieser Arbeit die Konzentration auf der Analytik und den Einsatz von Derivatisierungsreagenzien vermieden wurde, obwohl diese für die qualitative und quantitative Analyse von Formaldehyd den Stand der Technik abbilden. Aus diesem Grund wurde die in dieser Arbeit genutzte Analytik speziell für diese Problematik entwickelt und kann aufgrund der Siedepunkte und Polaritäten alle potenziell in dieser Synthese vorkommenden Oxygenate trennen und quantifizieren. Die Testungen gaben trotzdem interessante Details über die ablaufenden Mechanismen preis und sind vergleichbar mit den Testungen an den Edelmetallpulvern. Die Produktivität des Methylformiats variiert mit der Beladung. Außer für die geringste Beladung von 1 wt% zeigen die Ru-Cl Katalysatoren eine höhere Produktivität als die Ru-NO Katalysatoren. Dies lässt sich gut mit den Beladungen erklären. Der Ru-NO-1 Katalysator weist die größte H_2 Aufnahme bezogen auf die Beladung auf. Dadurch ist eine hohe Dispersion des Rutheniums auf diesem Katalysator im Vergleich zu den anderen Katalysatoren gegeben. Die Dispersion scheint aufgrund der erhöhten Beladung ab den Ru-XX-3 Katalysatoren keine Rolle mehr zu spielen. Eine einfache Erhöhung der Beladung führt zu einer Erhöhung der Gesamtproduktivität an Methylformiat. Die höchste Produktivität an MeFo in diesem Screening-Versuch wurde für den Ru-Cl-5 Katalysator erzeugt, wel-

5.3 Testungen der Ru und RuNi Katalysatoren

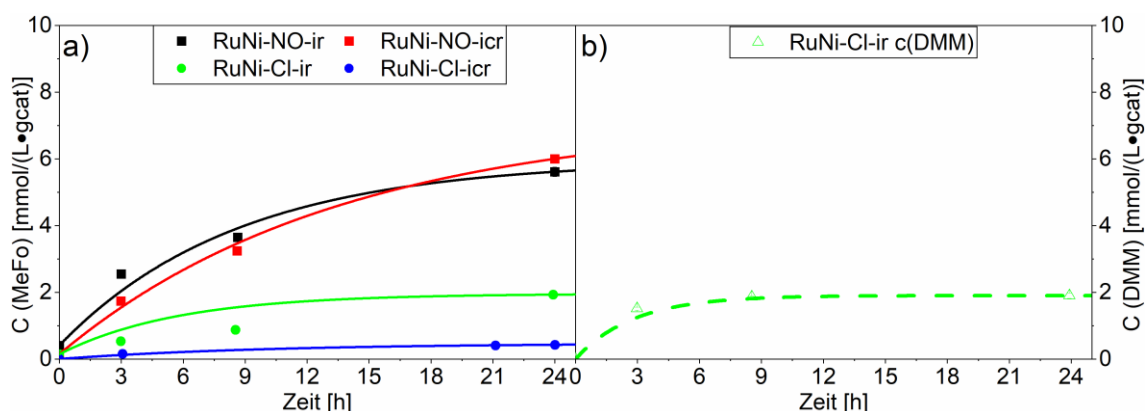
che nach 24 h bei $45.2 \pm 0.4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ lag. Die Versuche an den Edelmetallpulvern zeigen aufgrund der größeren Menge an aktivem Edelmetall eine deutlich höhere Produktivität. Die feinere Verteilung und Auftragung auf Aluminiumoxid verändert die relativen Konzentrationen nur dahingehend, dass kein Formaldehyd mehr nachgewiesen wurde, welches im Falle der Edelmetallpulvern aufgrund der erhöhten Gesamtproduktivität zumindest in Spuren nachgewiesen wurde.



Schema 15: Screening Experiment der verschiedenen Ruthenium Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen (Schwarze Linie: 1wt%, rote Linie 3 wt%, grüne Linie 5 wt%) und verschiedenen Ruthenium Vorläufern (bei a) wurde der Nitrosylnitrat Vorläufer und bei b) der Chlorid Vorläufer genutzt). Die Experimente wurden bei 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:3, 90 °C und in 50 ml Methanol durchgeführt. Quantifiziert wurden die Produkte mit Hilfe des GC-FID und des Methanisierungsreaktors. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Bei gleichen Bedingungen wurden die RuNi Katalysatoren getestet. Die Produktivität für Methylformiat war generell niedriger für diese Art von Katalysatoren. Dies könnte auf die Veränderung des Trägermaterials oder auf die Inhibierung durch Bildung einer bimetalischen Spezies zurückgeführt werden. Interessanterweise zeigte der Katalysator RuNi-Cl-ir., welcher eine große Chlorid Beladung von über 1 wt% aufwies, neben Methylformiat ebenfalls die Bildung von Dimethoxymethan (DMM, siehe Schema 16). Das Entstehen dieser Spezies ist ein weiterer Beweis, dass die Hydrierung von CO bei der FA Oxidationsstufe gestoppt werden kann. In diesem Fall wird das FA erst in seine Halbacetal Form mit Methanol aufgefangen, welches säurekatalysiert zum Vollacetal umgesetzt wird. Dabei wird Wasser freigesetzt.^[142] Die Vermutung liegt nahe, dass die hohe Chlorid Beladung auf dem Katalysator diese Kondensationsreaktion begünstigt. Die direkte DMM Synthese wird durch viele Routen untersucht. Neben oxidativen wird auch wie hier an reduktiven Routen geforscht. Die Gruppe von Tanksale et al. Publizierten den gezielten Einsatz von bifunktionellen Katalysatoren in der direkten reduktiven DMM Synthese aus Methanol und Synthesegas.^[67-68] Beim Screening der RuNi Katalysatoren gelang in dieser Arbeit eine ähnliche Reaktion durch den Einsatz von Chlorid imprägnierten Aluminiumoxid als Säurekomponente. Es konnte nicht geklärt werden, welcher Mechanismus dieser säurekatalysierten Reaktion zugrunde liegt. Wie bei der Charakterisierung mittels RFA schon angedeutet wurde, ist es bekannt, dass saure Chlorid-haltige Lösungen Aluminiumoxid angreifen können und so teilweise Chlorid in das Aluminiumoxid Gitter einbauen können.

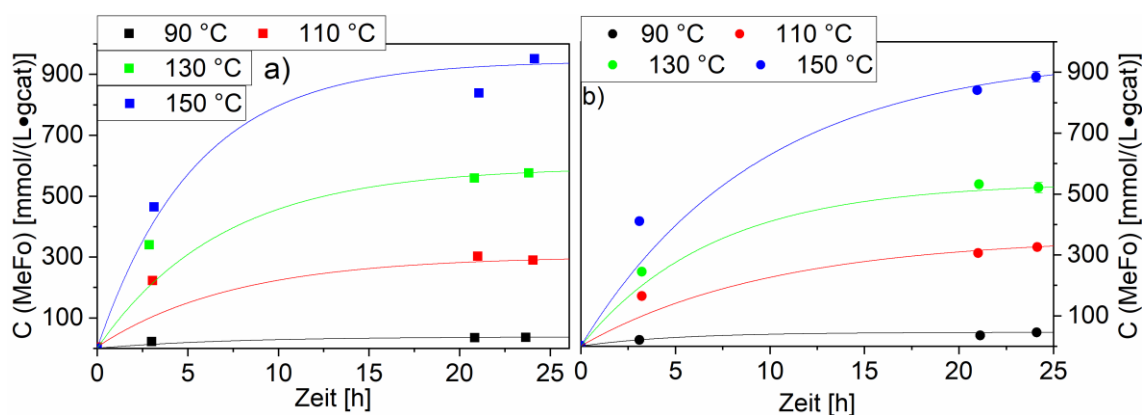
Diese Aluminiumchloride stellen starke Lewis-Säure Zentren dar, welche die Kondensationsreaktion katalysieren könnten. Weitere anlehrende Untersuchungen sollten die Rolle des Chlors in dieser Reaktion untersuchen und verstehen, welcher Mechanismus zu dieser Reaktion führt. Die Produktivität, die in diesen Arbeiten mit Hilfe des RuNi-Cl-ir. Katalysators für DMM erreicht wurde, liegt nach 24 h bei $1.90 \pm 0.08 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Ähnliche Studien konnten mit dem Einsatz von bifunktionellen Katalysatoren nach 20 h eine Produktivität von $2.8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ erreichen.^[67] Die MeFo Produktivität ist aufgrund der Unterschiede und dem Einsatz von homogenen Katalysatoren nicht direkt mit dieser Studie vergleichbar.^[143]



Schema 16: Ergebnisse der Screening Versuche mit den RuNi Katalysatoren auf Al_2O_3 . Die Experimente wurden bei 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:3, 90°C und in 50 ml Methanol durchgeführt. Quantifiziert wurden die Produkte mit Hilfe des GC-FID und des Methanisierungsreaktors. a) zeigt die Gesamtproduktivität an Methylformiat und b) zeigt die Gesamtproduktivität an DMM. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

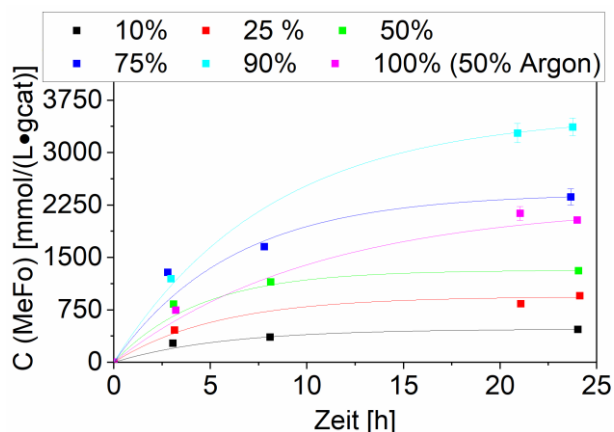
Die Variation der Temperatur wurde für die zwei aktivsten Katalysatoren Ru-NO-5 und Ru-Cl-5 durchgeführt. Hierbei zeigt sich ein Anstieg der MeFo Produktivität mit erhöhter Temperatur. Im Falle der höchsten Temperatur von 150°C , die in diesen Versuchen getestet wurde, konnte das Konzentrationsplateau innerhalb der 24 h erreicht werden. Der Ru-NO-5 Katalysator wies für Temperaturen über 90°C eine höhere Produktivität auf, im Vergleich zu dem Ru-Cl-5 Katalysator. Der Ru-NO-5-icr. Katalysator zeigte die höchste Produktivität nach 24 h mit $950 \pm 10 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ wohingegen der Ru-Cl-5-icr. Katalysator eine Produktivität von $890 \pm 20 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ erreichte (siehe Schema 17).

5.3 Testungen der Ru und RuNi Katalysatoren



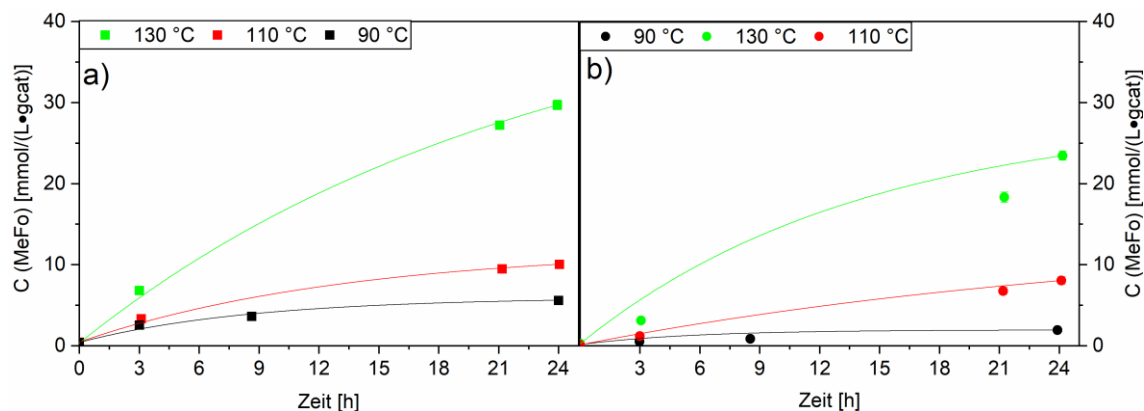
Schema 17: Einfluss der Temperatur auf die Produktivitäten der Ru-XX-5 Katalysatoren. Bedingungen: 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:3, 50 ml Methanol, Quantifizierung: GC-FID (PolyArc). a) zeigt die Aktivität des Ru-NO-5-icr. Katalysators und b) zeigt die Aktivität des Ru-Cl-5-icr. Katalysators. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Neben der Variation der Temperatur wurde die Variation des CO -Partialdruckes durchgeführt. Da die Bildung von Methylformiat kein H_2 verbraucht kann dieses in diesem Fall als „inertes“ Verdünnungsgas angesehen werden. Der Effekt des H_2 auf die verschiedenen Produktivitäten bei verschiedenen Partialdrücken hat also nur die Veränderung der Gaslöslichkeit als Ursache. Eine breite Variation von 10 – 100 Volumenprozenten CO wurde durchgeführt. Die Verdünnung wurde mit H_2 bzw. Ar durchgeführt. Als Katalysator wurde Ru-NO-5 ausgewählt, welcher sich als aktivster Katalysator bei 150 °C erwies. Durch Erhöhung des CO -Partialdruckes von 10 auf 90 % wird eine stetige Steigerung der MeFo Produktivität erreicht. Der 100 % CO Versuch musste, um den Gesamtdruck konstant zu halten, mit Argon verdünnt werden. So ist er am besten mit dem 50 % Versuch zu vergleichen und weist deshalb auch eine deutlich niedrigere Produktivität als der 90% Versuch auf. Dieser Vergleich zeigt, dass Argon in Methanol deutlich besser löslich ist, wodurch die Gesamtmenge an CO bei gleichem Startdruck größer ist. Die dosierte Menge und den Gesamtdruck konstant zu halten war nicht möglich, da sich die Gaslöslichkeiten zwischen Ar und H_2 unterscheiden. Die größte MeFo-Produktivität wurde bei 90% CO und 10% H_2 beim Ru-NO-5 Katalysator nach 24 h gemessen und lag bei $3.4 \pm 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Formaldehyd konnte in keinen dieser Versuche nachgewiesen werden, obwohl es zu erwarten war, dass bei niedrigen CO Partialdrücken das Formaldehyd als Produkt entsteht.



Schema 18: Effekt der Gasmischung auf die Produktivität von MeFo für den Ru-NO-5-ir. Katalysator. Bedingungen: 80 bar, 150 °C, 50 ml Methanol, Quantifizierung: GC-FID (PolyArc). Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Die Parameterstudie über die Temperatur wurde ebenfalls für die RuNi Katalysatoren wiederholt. Für beide Katalysatoren ist ein ähnlicher Trend wie für die reinen Ruthenium Katalysatoren zu erkennen. Die Produktivität ist aber wie beim Screening Versuch der RuNi Katalysatoren schon angedeutet deutlich geringer als für die reinen Ruthenium Katalysatoren. Der RuNi-NO Katalysator zeigt hier eine etwas erhöhte Produktivität für MeFo als der RuNi-Cl Katalysator. So wurde eine maximale Produktivität von nur $29.7 \pm 0.6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ erreicht.

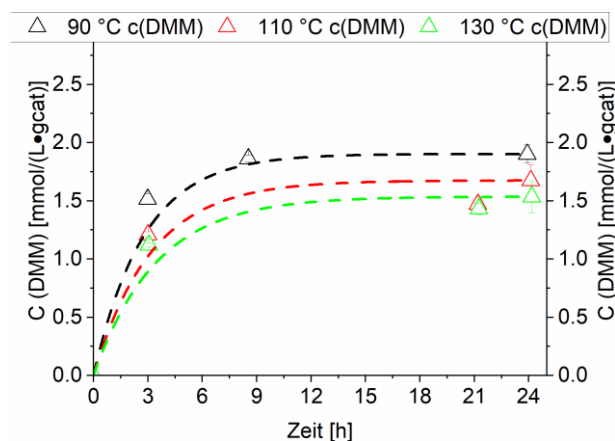


Schema 19: Vergleich der Temperatur Variationen der RuNi Katalysatoren und den Effekt der Temperaturvariation auf die MeFo Produktivität. Bedingungen: 80 bar, CO:H₂ 1:3, 50 ml Methanol, Quantifizierung: GC-FID (PolyArc). a) zeigt die Aktivität des RuNi-NO-ir. Katalysators und b) zeigt die Aktivität des RuNi-Cl-ir. Katalysators. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

Der RuNi-Cl-ir. Katalysator katalysiert die Bildung von DMM wie schon bei 90 °C beobachtet wurde. Die Bildung von FA an der Metalloberfläche ist eine exotherme Reaktion. Da die Reaktionen rasch das Gleichgewicht erreicht, kann davon ausgegangen werden, dass bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur die Gleichgewichtskonzentration von DMM geringer sein sollte. Jedoch sollte das Erreichen dieser Gleichgewichtskonzentration durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt sein. Das Schema 20 zeigt, dass die Gleichgewichtskonzentration durch Erhöhung der Temperatur abnimmt. Die Möglichkeit die Gleichgewichtskonzentration durch den

5.3 Testungen der Ru und RuNi Katalysatoren

Einsatz eines Wasser-absorbierenden Materials zu erhöhen, wurde von Tanksale et al. gezeigt. Sie konnten zeigen, dass durch die Zugabe von Molekularsieb das entstehende Wasser absorbiert und so aus dem Gleichgewicht gezogen werden kann. So wurde ein Anstieg der Gleichgewichtskonzentration von DMM gemessen.^[68]



Schema 20: Vergleich der Temperatur Variation für den RuNi-Cl-ir. Katalysator. Schema wurde adaptiert aus Literaturstelle.^[90]

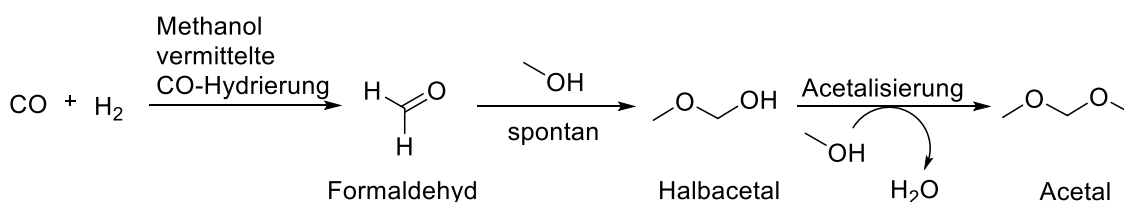
In diesem Kapitel wurden die Synthesen einiger Ruthenium- und Ruthenium-Nickel Katalysatoren beschrieben. Die Charakterisierung zeigte interessante Trends die direkt mit der Variation der Parameter der Synthese zusammenhängen. Diese wiederum hängen mit der Katalysatoraktivität zusammen. Im Kontext der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Ruthenium- und Ruthenium Nickel Katalysatoren für die direkte Synthese von DMM aus Synthesegas ungeeignet sind. Die Produktivität von DMM ist gering und die Bildung von Methylformiat als Hauptprodukt ein Problem für spätere Trennaufgaben. Um dieses Problem zu umgehen, wurden wie schon in der Literatur bifunktionelle Systeme ins Auge gefasst. Diese haben den Vorteil, dass die Hydrier- und Säurefunktionen gleichzeitig untersucht werden kann. Diese Katalysatoren bringen jedoch auch eine erhöhte Komplexität bei der Charakterisierung und der Reaktionsführung mit sich.

6 Einsatz von bifunktionellen Katalysatoren

In diesem Kapitel sollen bifunktionelle Katalysatoren untersucht werden, welche in der Lage sind, direkt DMM aus Synthesegas zu synthetisieren. Dabei werden sowohl die Reduktion des Kohlenstoffmonoxids als auch die darauffolgende säurekatalysierte Acetalisierung betrachtet. Für diese beiden Reaktionen ist der Einsatz eines bifunktionellen Katalysators notwendig. Um die große Matrix an potenziellen Systemen einzuschränken, wurde sich an Systemen orientiert, welche in der Literatur schon in ähnlichen bzw. gleichen Reaktionen eingesetzt wurden.^[67-68, 144] Aus dem Überblick in der Literatur wurden dann die Zeolithe als aktive saure Komponente ausgewählt, darunter vor allem die Strukturen der Beta-Zeolithe und ZSM Zeolithe. Als Hydrierkomponente wurden potente Edelmetalle ausgewählt, hauptsächlich Platinmetalle und Gold als Vertreter der Münzmetalle.

6.1 Testungen der mit Ruthenium imprägnierten Beta Zeolithe in der Methanol medierten CO-Hydrierung

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die CO-Hydrierung in protischen Lösungsmitteln wie Methanol nur in Spuren zu Formaldehyd führt. Das beobachtete Hauptprodukt, für die getesteten Katalysatoren, war das Methylformiat. In diesem Kapitel sollen erste Versuche mit dem Einsatz von bifunktionellen Katalysatoren untersucht werden. Dazu sollen analog zur Literatur Ruthenium dotierte Beta Zeolithe synthetisiert und in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung getestet werden. Die Publikationen der Arbeitsgruppe Tanksale aus dem Jahr 2020 beschreiben eine direkte Synthese von Dimethoxymethan ausgehend von CO, H₂ und Methanol.^[68] In dieser Reaktion geht die Gruppe von Tanksale davon aus, dass die CO-Hydrierung in Methanol zu Formaldehyd führt, welches in der Anwesenheit des protischen Lösungsmittels spontan zum Halbacetal abreagiert. Durch eine säurekatalysierte Anlage- rung des Lösungsmittels Methanol und Abspaltung von Wasser entsteht das Acetal (siehe Schema 21).



Schema 21: Von Tanksale et al. angenommene und untersuchte Reaktionskette von Synthesegas zu Dimethoxymethan (Acetal).^[67]

Die Präparation dieser Katalysatoren wurde mit der „Wet-Impregnation“ Methode durchgeführt. Um den Effekt des Si/Al Verhältnisses auf die katalytische Aktivität zu verstehen, wurden

drei beta Zeolithen mit dem Rutheniumnitrosylnitrat Precursor, anlehnend an der in der Literatur beschriebenen Synthese, imprägniert.^[68] Als Zeolithe wurden H-BEA 25, 38 und 308 genutzt (Details siehe Materialien und Methoden). Durch eine Analyse der reduzierten Feststoffkatalysatoren mittels ICP-OES konnte festgestellt werden, dass die Beladung mit Ruthenium mit dem Si/Al Verhältnis zusammenhängt (siehe Tabelle 9). Die Erhöhung des Verhältnisses führt zu einer niedrigeren Aufnahmefähigkeit des Katalysators für Ruthenium. Der H-BEA 25 Katalysator wies die größte Beladung mit Ru von fast 2% auf. Die anderen Katalysatoren mit einem größeren Si/Al Verhältnis hatten eine kleinere Ru-Beladung. Die geringste Beladung wurde auf dem H-BEA38 Trägermaterial erreicht. Wie in Kapitel 5.2 schon erwähnt ist die Quantifizierung von Ruthenium mittels ICP-OES fehlerbehaftet.

Tabelle 9: Ergebnisse der Bestimmung der Ru Beladung mittels ICP-OES nach Aufschluss der Katalysatorproben mit Fluorwasserstoffsäure.

Katalysator	Ru-Aufschluß
	wt%
Ru-HBEA25	1.93
Ru-HBEA38	0.25
Ru-HBEA308	0.89

Analog zur Literatur wurden die Katalysatoren bei 125 °C, einem Startdruck von 75 bar und einem CO:H₂ Verhältnis von 1:2 in 50 ml Methanol vorgelegt.^[68] Die Suspensionen wurde 41-45 h gerührt und in bestimmten Intervallen wurden Flüssigproben aus den Reaktoren über ein Tauchrohr gezogen. Der Vergleich der drei Katalysatoren zeigt eine generell geringere Aktivität des Katalysators bei 125 °C. Der CO-Umsatz lag im Bereich von 0.1 %. Der Ru-Katalysator auf H-BEA 25 zeigt die größte Aktivität und Selektivität zu Formaldehyd und Dimethoxymethan. Das Hauptprodukt ist der Dimethylether (DME), der aus der Dehydratisierungsreaktion von Methanol entsteht. Dieser lässt sich mit der aktuellen Off-Line Analytik nicht quantifizieren, es lässt sich jedoch sagen, dass die DME Konzentration in Vergleich zu den Konzentrationen von Dimethoxymethan (DMM), Formaldehyd (FA) oder Methylformiat (MeFo) um mindestens zwei Größenordnungen höher liegt. In der Gasphase, deren Zusammensetzung nach der Reaktion mittels μ -GC bestimmt wurde konnte neben den Gasen, H₂, CO und Spuren an CO₂ auch das DME nachgewiesen werden. Die Konzentration von DME in der Gasphase nahm mit steigendem Si/Al Verhältnis im Zeolithen ab. Dies liegt daran, dass mit steigendem Si/Al Verhältnis im Zeolithen die Brønsted Acidität geringer wird, welche für die Dehydratisierungsreaktion von Methanol verantwortlich ist. Die Ruthenium Beladung hängt jedoch direkt mit der Produktivität zu den restlichen Produkten zusammen. So zeigt der Ru-HBEA308 bei den Screening Versuchen, mit gleicher Katalysatormenge, die geringste Aktivität. Im Vergleich zur Literatur der Gruppe Tanksale liegt die Gesamtproduktivität der hier beschriebenen Katalysatoren höher. In der Publikation aus dem Jahr 2020 wird nur die Produktivität für das DMM angegeben. Diese liegt in unseren Arbeiten bei den Screening Versuchen nach 41 h bei max. $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. In der Publikation wird eine Maximalkonzentration von $2.8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ für DMM nach 6 h erreicht.^[68] Die Bildung von Methylformiat wird nicht beschrieben. Außerdem wird das Formaldehyd, in Form des Halbacetals, nicht quantifiziert. Interessanterweise beobachtet die

6.1 Testungen der mit Ruthenium imprägnierten Beta Zeolithe in der Methanol medierten CO-Hydrierung

Gruppe von Tanksale OME-2, die Konzentration davon liegt bei ca. $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ nach 6 h.^[68] Höhere Oxymethylenether konnten in unseren Versuchsreihen nicht beobachtet werden.

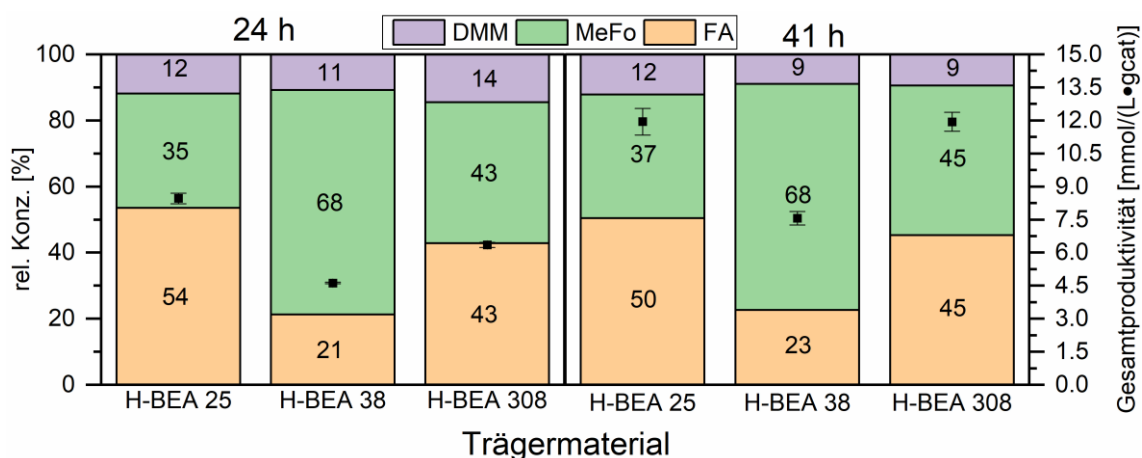


Abbildung 25: Vergleich der Aktivität und Selektivität der verschiedenen Ru/β-Zeolith Katalysatoren in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung. Bedingungen: 75 bar, CO:H₂ 1:2, 125 °C, 500 mg Katalysator, 1000 RPM. Das Hauptprodukt DME konnte in diesen Versuchsreihen nicht quantifiziert werden.

Weitere Untersuchungen fokussierten sich auf den Katalysator H-BEA 25 imprägniert mit Ru. Dieser wurde in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung bei 125 °C und 150 °C getestet. Die Produktivität steigt mit erhöhter Temperatur, jedoch sinkt die FA Selektivität, da sich die Gleichgewichtsreaktion auf die Seite der Edukte (CO + H₂) verschiebt. Wie an der Abbildung 26 zu erkennen ist, liegt das Gleichgewicht der Kondensationsreaktion auf der Seite des Formaldehyds, welches in Form der Halbacetale vorliegt. Tanksale et al. konnten zeigen, dass die DMM Konzentration durch Zugabe eines Molsiebs gesteigert werden kann, da dieser die Konzentration des Koppelprodukts Wasser herabsetzt.^[68]

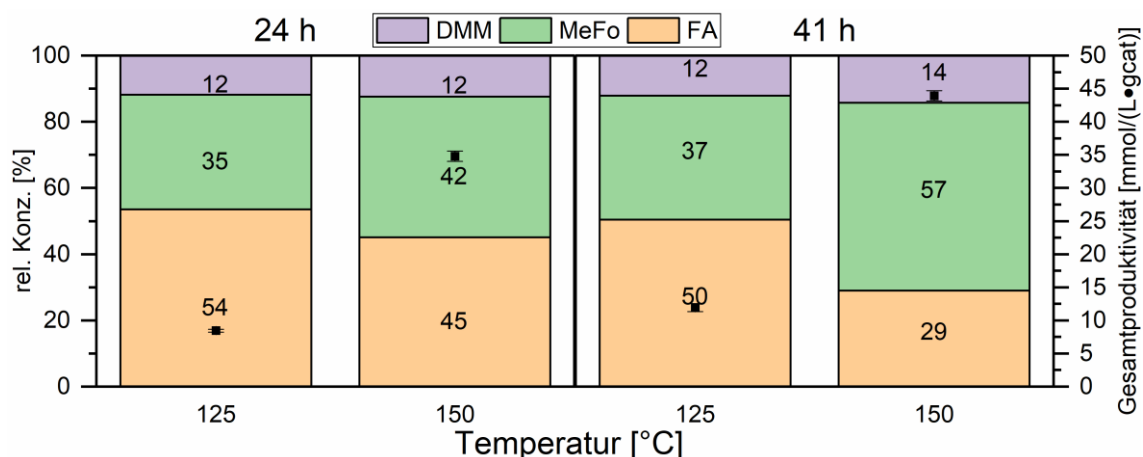
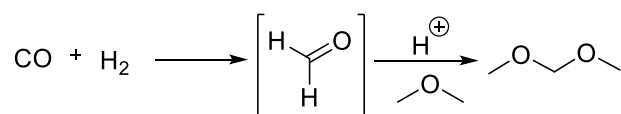


Abbildung 26: Vergleich der Aktivität und Selektivität des Ru auf H-BEA 25 Katalysators in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung. Bedingungen: 75 bar, CO:H₂ 1:2, 500 mg Ru-H-BEA 25, 1000 RPM. Das Hauptprodukt DME konnte in diesen Versuchsreihen nicht quantifiziert werden.

Wird Methanol durch DMM als einfachster Vertreter der Oxymethylenether ersetzt, wird eine andere Reaktivität beobachtet.^[145-148] Die Insertion von Formaldehyd hat hier keine Relevanz, sondern die reine Carbonylierung von DMM. Diese Nebenreaktion ist bei 90 °C schon aktiv. Für diese Reaktion ist die Imprägnierung von Ruthenium oder der Einsatz von H₂ nicht notwendig, da es eine reine säurekatalysierte Insertion von CO in DMM zu Methylmethoxyacetat ist.^[145-148] Die Bildung von Methylmethoxyacetat spielt jedoch für diese Arbeit eine untergeordnete Rolle. Auf diese Versuche wird deshalb im Detail nicht eingegangen und auf die Publikation verwiesen.^[149] Aufgrund des hohen Anteils an DME, welches bei jeder Methanol- oder DMM-vermittelten CO-Hydrierung mit bifunktionellen Katalysatoren entsteht, wurden für ein breiteres Screening das Lösungsmittel von Methanol auf DME gewechselt. So konnten alle Produkte der Reaktion aufgefangen und analysiert werden. Diese Versuche werden im folgenden Kapitel näher erläutert und schließlich diskutiert.

6.2 Untersuchung der direkten DMM Synthese in DME¹

In diesem Kapitel wird die direkte Synthese des Dimethoxymethan nach einer neuartigen Syntheseroute beschrieben. In der Literatur werden viele verschiedene Synthesen die das Dimethoxymethan als Ziel haben beschrieben.^[66] Der hier beschriebene Ansatz reiht sich in die reduktiven Ansätze ein und stellt eine neuartige Methode dar DMM direkt aus Synthesegas zu erzeugen. Die Insertion von in-situ erzeugtem Formaldehyd in Dimethylether bietet im Vergleich zu den etablierten DMM Syntheserouten als auch zu den Routen an denen noch geforscht wird einige Vorteile (siehe Schema 22).^[66]



Schema 22: möglicher Reaktionspfad zur direkten Bildung von DMM aus DME und Synthesegas unter Vermeidung der Bildung des Koppelprodukts Wasser und des Nebenprodukts MeFo.

Der Vorteil gegenüber den anderen Routen ist die hohe Selektivität mit der sich DMM synthetisieren lässt. Bei vielen in der Literatur beschriebenen Synthesen ist die gekoppelte Bildung von Wasser unausweichlich, da erst Methoxymethanol als Intermediat entsteht, welches acetalisiert werden muss. Diese Route orientiert sich an den reduktiven Ansätzen der Gruppe von Tanksale et al. und kombiniert diese mit dem Ansatz zur trockenen Synthese von Oxymethylenethern aus DME und Trioxan.^[45, 67-68, 144] Thermodynamische Betrachtungen aus Kapitel 4 zeigen, dass diese Reaktion in der flüssigen Phase spontan ablaufen kann. Das Fazit aus den thermodynamischen Betrachtungen ist, dass die Reaktion bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken durchgeführt werden sollte. Zur Auswahl der Parameter wurden die Publikationen, die die trockene OME Synthese beschreiben, herangezogen.^[45, 68] Die ersten Untersuchungen der reduktiven Route zu DMM fokussierten sich auf den BEA Zeoliten als saure Komponente.^[67-68, 144] In dieser Arbeit soll das Screening der sauren Komponenten im Vordergrund stehen und erweitert werden. Der Vergleich der Charakterisierung der verschiedenen mit Metallen imprägnierten Zeolithen als bifunktionelle Katalysatoren steht ebenfalls im Vordergrund dieser Studie.

6.2.1 Synthese und Charakterisierung der bifunktionellen Katalysatorsysteme

Der Vergleich der bifunktionellen Katalysatoren begann mit einem breiten Screening von Säurekatalysatoren. Dazu wurde eine theoretische Beladung von 8 wt% Ruthenium auf sieben verschiedenen Zeolithen imprägniert. Neben den Strukturmerkmalen der Zeolithe wurde auch eine Variation des SiO₂/Al₂O₃ Verhältnisses durchgeführt. Das Verhältnis korreliert direkt mit

¹ Dieses Kapitel basiert auf folgender Publikation: Water and Methylformate free synthesis of dimethoxymethane (DMM). K. A. Sheikh, T.A. Zevaco, M. Zimmermann, M. Bender. (Publikation in Bearbeitung)

der Säurezahl der Zeolithe, je niedriger diese ist umso höher ist die Anzahl der Säurezentren im Zeolithen. Für die Strukturvariation wurden fünf verschiedene kommerziell erhältliche Zeolithe ausgewählt und mit einer Lösung von Rutheniumnitrosylnitrat ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$, $x+y=3$ in verdünnter HNO_3) imprägniert. Für die ZSM-5 Struktur wurde die Variation des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnisses durchgeführt und die Zeolithe mit den Verhältnissen 30, 80 und 280 imprägniert. Die theoretische Ruthenium Beladung zu erreichen, erwies sich als schwierig. Ebenfalls war die reproduzierbare Bestimmung der Ruthenium Beladung mit der ICP-OES Methode für diese Art von Katalysatoren ungeeignet. Die imprägnierten Zeolithe ließen sich in einer Mischung aus $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ bei 250°C , 60 bar in 2 h nicht auflösen, welche einer Standardmethode zur Auflösung von Zeolith Strukturen ist.^[150-152] Darüber hinaus wurde eine Mischung aus $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ bei gleichen Bedingungen getestet. Beide Methoden lieferten Rückstände des Katalysators. Um ein generelles Problem der Methode auszuschließen, wurden drei reine Zeolithe aus der Reihe aufgelöst. Dort verlief die Bestimmung des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnisses problemlos (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Erfolgreiche exemplarische Bestimmung des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ der drei Zeolithe ohne Imprägnierung mittels ICP-OES Methode.

Zeolith	Si %	Al %	gemessenes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis	Herstellerangabe zum $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis
H-Y-30	37.45	2.51	29.8	30
H-BEA-25	37.35	3.22	23.2	25
H-ZSM-5-30	39.7	3	30.1	30

Die nach der Imprägnierung mit Ruthenium beobachtete Änderung der Reaktivität gegenüber HF kann durch eine Stabilisierung des Materials erklärt werden, die entweder über eine Blockierung der porösen Struktur, durch Bildung größerer Aggregate erreicht wird und somit eine vollständige Reaktion von HF mit der Kristallstruktur des Zeoliths verhindert oder über eine selektive Blockierung der Lewis-Säure-Stellen, die der Angriffspunkt für Fluoridionen im Zeolithkristall sind.^[153-155] Gegen eine physikalische Porenverstopfung spricht die Tatsache, dass auch Mischungen aus Salpetersäure, Salzsäure und Flusssäure, die Ruthenium leicht auflösen und die Poren des Trägermaterials öffnen sollten, die dotierten Zeolithe nicht auflösen konnten. In der Literatur wurde gezeigt, dass Halogenide vorzugsweise an Aluminium im Zeolith Gitter koordinieren und das Aluminium somit mobilisieren. Einige Zeolithe werden dadurch dealuminiert, während andere Strukturen auseinanderfallen und Silikate bilden, die aus der Mischung ausfallen.^[153, 156-157] Aufgrund der Einschränkungen der ICP-OES Methode musste die Bestimmung der Ruthenium Beladung mittels der Röntgenfluoreszenzmethode (RFA) durchgeführt werden. Die Porengeometrie und das innere Volumen von Zeolithen beeinflussten direkt die Imprägnierung von Metallen innerhalb und außerhalb der Materialien. Sie hängt also direkt mit der Struktur des Zeoliths zusammen. Zeolithe des Strukturtyps Mordenit (MOR) und Faujasit (Y) zeigen die geringste Katalysatorbeladung. Alle drei Katalysatoren mit dem ZSM-5 Trägermaterial zeigen eine ähnliche Beladung. Die Beladung der ZSM-5 Katalysatoren ist vergleichbar mit dem Ferrierit (FER)-Trägerkatalysator. Der auf den BEA-Zeolithen basierende Katalysator zeigt eine mittlere Beladung. Die vier auf H-ZSM-5-30 imprägnierten Katalysatoren mit Ru, Pd, Pt und Au zeigen außer dem Pt-Katalysator auch von der theoretischen Beladung

6.2 Untersuchung der direkten DMM Synthese in DME

von 1wt% abweichende Werte. Um die Unterschiede in der Metallbeladung besser zu verstehen, müssen zusätzlich Physisorptionsmessungen (BET) berücksichtigt werden.

Tabelle 11: Synthetisierte Katalysatoren, deren Nomenklatur und gemessene Beladungen mit der RFA-Methode. Die Katalysatoren wurden im kalzinierten Zustand vermessen und die Summenformel der Ruthenium Spezies mit RuO₂ angegeben.

Katalysator	Zeolith	Edelmetall	Theoretische Beladung	Beladung nach RFA
Ru-B	H-BEA-25	Ruthenium	8	1.94
Ru-Y	H-Y-30	Ruthenium	8	1.90
Ru-F	H-FER-20	Ruthenium	8	3.00
Ru-M	H-MOR-20	Ruthenium	8	1.27
Ru-Z-30	H-ZSM-5-30	Ruthenium	8	3.43
Ru-Z-80	H-ZSM-5-80	Ruthenium	8	3.57
Ru-Z-280	H-ZSM-5-280	Ruthenium	8	3.24
Ru-1-Z-30	H-ZSM-5-30	Ruthenium	1	0.35
Pd-Z-30	H-ZSM-5-30	Palladium	1	0.36
Pt-Z-30	H-ZSM-5-30	Platinum	1	1.05
Au-Z-30	H-ZSM-5-30	Gold	1	0.75

Die Physisorptionsmessungen wurden an allen elf Katalysatoren, sowohl im kalzinierten Zustand als auch von den reinen Trägermaterialien, durchgeführt. Die Adsorption- und Desorptionskurven und deren Auswertungen sind in Tabelle 12 und Abbildung 27 zusammengefasst. Aus den Kurven geht hervor, dass es sich bei den BET-Isothermen um Isothermen des Typs IV handelt.^[158-159] Dies sagt aus, dass die Struktur der Zeolithe hauptsächlich mesoporös ist. Die Hysterese ist für alle Zeolithe außer den Y- und MOR-Zeolithen zu erkennen, dadurch können sie den Typ IV a) Isothermen und die Y- und MOR-Zeolithe zum Typ IV b) zugeordnet werden.^[158-159] Der Grund hierfür ist unter anderem das niedrigere Verhältnis zwischen externer und interner Oberfläche bei den Y- und MOR-Zeolithen.^[160-162] Die größte externe Oberfläche wurde für den BEA Zeolithen gemessen, welcher eine H4 Hysterese zeigt. Diese Hysterese wurde für alle Zeolithe mit einer Typ IV a) Isotherme gemessen.^[158] Das untere Ende der Hysterese gibt den Druck an, bei dem Kavitation in den Poren zum steilen Abfall der Kurve führt. Dies deutet daraufhin, dass Poren, die in diesem Moment entleert werden, keinen Zugang zur externen Oberfläche des Zeolithen haben, stattdessen sind sie in sich verbunden und das Verdampfen kann nur über die Mikroporöse Struktur stattfinden.^[163] Bei den BEA, FER und H-ZSM-5-80 Zeolithen wird dieser Punkt ziemlich genau beim relativen Druck von 0.5 erreicht. Der H-ZSM-5-280 Zeolith zeigt einen interessanten Anstieg der Adsorptionskurve bei einem relativen Druck von 0.2 bis 0.3. Dort findet eine Kondensation in den Mesoporen statt wodurch diese schnell gefüllt werden. Die Imprägnierung auf diesem Trägermaterial führt zum größten Verlust der internen Oberfläche im Vergleich zu allen anderen Zeolithen. Daraus kann abgeleitet werden, dass der H-ZSM-5-280 Träger eine nanoporöse Struktur mit einer geringen externen Oberfläche aufweist. Generell kann über die Imprägnierung gesagt werden, dass sie zu einem Verlust der Gesamtoberfläche führt, wie aus den Kurven deutlich wird, welche bei niedrigeren Volumina liegen als die Kurven der reinen Zeolithe. Die größte generelle Oberfläche wurde für die Y-, BEA- und MOR-Zeolithe gemessen. Sie zeigen somit auch den größten Verlust dieser Oberfläche durch Imprägnierung mit Ruthenium. Die ZSM-5 und FER-Zeolithe

zeigen eine Oberfläche um $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, durch die Imprägnierung ist ein Verlust von ca. $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen worden. Ein Verlust der externen Oberfläche ist neben dem Verlust der Mikroporoberfläche ebenfalls für alle imprägnierten Zeolithe gemessen worden. Daraus lässt sich der Rückschluss ziehen, dass Ruthenium in den nanoporösen Bereichen des Trägermaterials eingedrungen ist und Poren blockiert. Dadurch wird nicht nur die externe, sondern auch die Mikroporfläche erniedrigt. Die Porendurchmesser, welche mit der BJH (Barrett, Joyner und Halenda) Methode bestimmt wurden unterscheiden sich nur minimal zwischen den Zeolithen und sind generell geringer durch die Imprägnierung. Der größte Unterschied hier liegt beim BEA Trägermaterial, dieser zeigt im Vergleich zu den anderen einen deutlich größeren Porendurchmesser. Hier ist auch der größte Verlust der Porendurchmesser von 6.79 zu 5.30 nm gemessen worden. Mit der DeBoer Methode berechnete Werte für die Mikroporvolumina zeigen ebenfalls eine Abnahme durch die Imprägnierung. Die Katalysatoren, welche mit Ru, Pd, Pt und Au dotiert wurden zeigen ähnliche Werte für die Oberflächen, jedoch aber niedrigere Werte als für den reinen Zeolithen (siehe Anhang Abbildung 91).

Tabelle 12: Werte für die Auswertung der Adsorptions- und Desorptionskurven der verschiedenen Katalysatoren und Zeolithe mit verschiedenen Auswertemethoden.^[164-165]

Katalysator	MBET	V-t Methode (DeBoer)			BJH Methode		
	Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Mikroporvolumen [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	Mikroporoberfläche	Externe Oberfläche	Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Porvolumen [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	Porendurchmesser [nm]
H-BEA-25	602	0.171	425	177	159	0.57	6.789
Ru-B	492	0.139	346	146	143	0.614	5.303
H-Y-30	879	0.297	744	134	115	0.204	3.896
Ru-Y	751	0.248	618	133	110	0.195	3.852
H-FER-20	391	0.140	364	27	28	0.065	3.83
Ru-F	341	0.122	315	26	26	0.059	3.78
H-MOR-20	537	0.188	496	41	27	0.091	3.863
Ru-M	463	0.163	429	34	21	0.062	3.871
H-ZSM-5-30	395	0.132	324	72	39	0.088	3.839
Ru-Z-30	359	0.12	291	69	38	0.105	3.873
H-ZSM-5-80	458	0.15	362	95	46	0.076	3.859
Ru-Z-80	392	0.13	309	83	38	0.072	3.867
H-ZSM-5-280	405	0.16	336	69	19	0.033	3.834
Ru-Z-280	363	0.12	284	79	18	0.034	3.842
H-ZSM-5-30	395	0.132	324	72	39	0.088	3.839
Ru-1-Z-30	381	0.127	311	71	33	0.092	3.847
Pd-Z-30	377	0.123	303	74	34	0.100	3.852
Pt-Z-30	376	0.125	306	70	34	0.111	3.843
Au-Z-30	377	0.125	306	71	34	0.104	3.845

6.2 Untersuchung der direkten DMM Synthese in DME

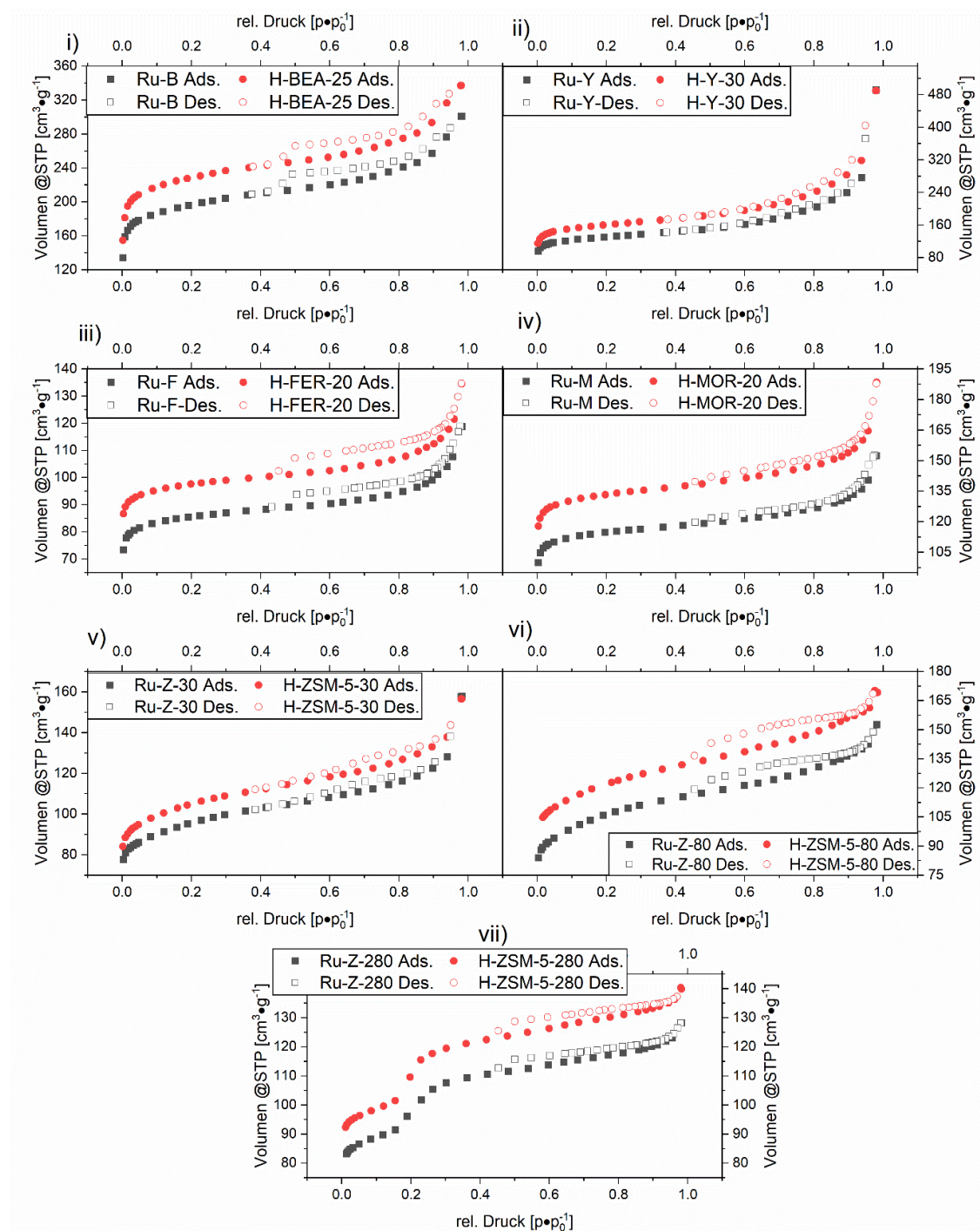


Abbildung 27: Adsorptions- (gefüllte Punkte) und Desorptionskurven (leere Punkte) der sieben Zeolithe mit unterschiedlichen Strukturen mit (schwarze Punkte) und ohne (rote Punkte) Ruthenium Imprägnierung. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

Die Diffraktogramme der Zeolithe zeigen kristalline Trägermaterialien, wobei das BEA Trägermaterial eine niedrigere Kristallordnung im Vergleich zu den restlichen Zeolithen aufweist. Werden die Diffraktogramme der reinen Zeolithe mit den Diffraktogrammen der imprägnierten und kalzinierten bzw. imprägnierten, kalzinierten und reduzierten Zeolithen verglichen sind

große Unterschiede zu erkennen (siehe Abbildung 28). Jedoch sind die Reflexe für die Zeolithe unverändert, was ein Hinweis darauf ist, dass sich die Struktur der Zeolithe während des Imprägnier-, Kalzinier- und Reduzierprozesses nicht verändert. Die Reflexe der Zeolithe sind vergleichbar mit den in der Literatur beobachteten Reflexe und mit den nicht imprägnierten Reflexen.^[166-167] Die Reflexe bei 44.0, 42.3 und 38.4° können hexagonalen Ruthenium Phasen zugeordnet werden (siehe Abbildung 28). Eine weitere hexagonale Ruthenium Phase wurde bei 2° Theta = 58.5° (markiert mit ϑ) beobachtet und die Kristallphasen 110 und 101 der tetragonalen RuO_2 Phasen bei 28.1 und 35.1° (markiert mit α und β) beobachtet.^[168-169] Im Gegensatz zur Literatur konnte ebenfalls der Reflex der zur tetragonalen RuO_2 Phase (211) gehört bei 54.5° beobachtet werden (markiert mit δ).^[68, 170-172]

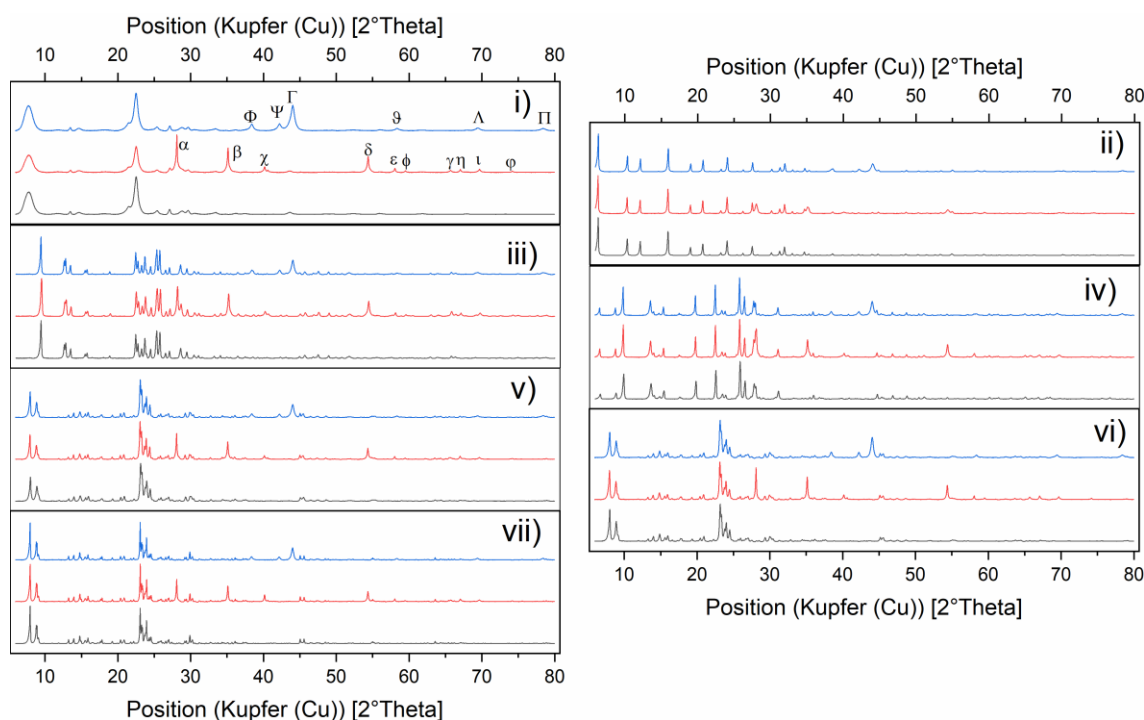


Abbildung 28: normierte PXRD-Diffraktogramme der verschiedenen Zeolithe imprägniert mit Ruthenium. i) H-BEA-25 ii) H-Y-30 iii) H-FER-20 iv) H-MOR-20 v) H-ZSM-5-30 vi) H-ZSM-5-80 vii) H-ZSM-5-280. Schwarze Linien = reine Zeolithe, Rote Linie imprägnierte und kalzinierete Zeolithe und blaue Linie = imprägnierte, kalzinierete und reduzierte Zeolithe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier nur die Kristallitphasen des Ru-B Katalysators beschrieben, die Kristallitphasen sind analog für alle anderen imprägnierten Zeolithe: Metalloxidreflexe: α 110, β 100, χ 200 & 111, δ 211, ε 220, ϕ 002, γ 310, η 112, ι 301, ϕ 202. Metallreflexe: Φ 100, Ψ 002, Γ 101, θ 102, Λ 110, Π 103. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

Für die Evaluierung der Kristallitgröße wird die Scherrer Methode herangezogen.^[124-125] Dazu wird in diesem Fall die Diffraktogramme der reduzierten Katalysatoren genutzt und explizit der Reflex mit der Position 45°. Die Rutheniumpartikel auf dem BEA-Träger haben eine durchschnittliche Größe von ca. 16 nm. Der Vergleich mit den Katalysatoren mit anderen Trägermaterialien zeigt, dass diese eine höhere durchschnittliche Kristallitgrößen haben. Diese liegt für Ru-Y, Ru-F, Ru-M und Ru-Z-30 nah beieinander (zwischen 22 und 25 nm). Lediglich die Kristal-

litgrößen der Katalysatoren Ru-Z-80 und Ru-Z-280 sind größer und liegen bei etwa 30 nm. Dies kann durch die Syntheseparameter und dessen Vergleich mit den BET-Ergebnissen erklärt werden. Der BEA-Träger hat die größte externe Oberfläche, was bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Agglomeration während der Kalzinierung, wenn Ruthenium am mobilsten ist, statistisch geringer ist als bei den anderen Trägern. Das führt zu kleineren Kristalliten auf der Außenfläche des Trägers. Darüber hinaus führen nanoporöse Träger wie H-ZSM-5-80 oder H-ZSM-5-280 mit einer großen inneren Oberfläche mit verzweigten und miteinander verbundenen porösen Strukturen zu einer stärkeren Agglomeration. Der Ru-Y-Katalysator neigt zu dem Trend, der für den Ru-B Katalysator beobachtet wurde und Ru-F, Ru-M und Ru-Z-30 zeigen eine mittlere Porosität und daher eine mittlere Kristallitgröße.

Tabelle 13: Durchschnittliche Kristallitgröße der Ruthenium Partikel geträgert auf verschiedenen Zeolithen.

Katalysator	Zeolith	Durchschnittliche Kristallitgröße [nm]
Ru-B	H-BEA-25	15.7
Ru-Y	H-Y-30	22.2
Ru-F	H-FER-20	25.8
Ru-M	H-MOR-20	26.9
Ru-Z-30	H-ZSM-5-30	25.5
Ru-Z-80	H-ZSM-5-80	30.4
Ru-Z-280	H-ZSM-5-280	32.5

Aufgrund der niedrigen Beladung konnten für den Palladium Katalysator keine Reflexe mit messbarer Intensität gefunden werden. Für die Platin und Gold Katalysatoren sind die Reflexe sichtbar und eignen sich auch für die Bestimmung der Kristallitgrößen mittels Scherrer Gleichung.^[124-125] Die Reflexe und ihre Positionen unterscheiden sich nicht zwischen kalziniertem und reduzierten Zustand. Das spricht dafür, dass das Platin und Gold in beiden Fällen schon metallisch vorliegen. Durch die Kalzinierung der Precursor HAuCl_4 und H_2PtCl_6 auf dem H-ZSM-5-30 Trägermaterial werden die Metalle, aufgrund ihrer hohen Reduktionspotentiale, direkt in die Oxidationsstufe 0 überführt.^[173-174] Werden nun die Werte für die mittleren Kristallitgrößen der Gold und Platin Katalysatoren mit den Ruthenium Katalysator verglichen, wird deutlich, dass diese größere Cluster erzeugen (siehe Tabelle 14 und Abbildung 29). Die Kristallitgröße für den Ruthenium Katalysator liegt im Bereich der anderen Ruthenium Katalysatoren.

Tabelle 14: Durchschnittliche Kristallitgröße der metallischen Partikel auf dem H-ZSM-5-30 Trägermaterial.

Katalysator	Zeolith	Durchschnittliche Kristallitgröße [nm]
Ru-1-Z-30	H-ZSM-5-30	19.0
Pd-Z-30	H-ZSM-5-30	Niedrige Intensität
Pt-Z-30	H-ZSM-5-30	63.9
Au-Z-30	H-ZSM-5-30	356.2

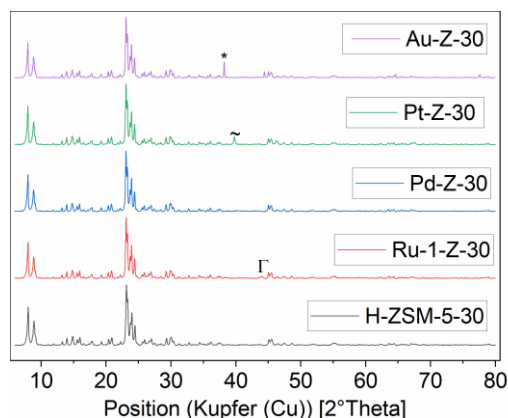


Abbildung 29: normierte PXRD-Diffraktogramme der vier verschiedenen Katalysatoren imprägniert mit Ru, Pd, Pt und Au. Gold Kristallphase: * 101, Platin Kristallphase: ~ Ruthenium Kristallphase: Γ 101. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

REM Aufnahmen wurden bei verschiedenen Auflösungen aufgenommen und zeigen verschieden große Ruthenium Partikel auf den Zeolith Kristallen. Ebenfalls ist die poröse und kristalline Struktur der Zeolithe gut zu erkennen. Die Abscheidung von Ruthenium auf der externen und internen Oberfläche des Katalysators ist ebenfalls zu erkennen. Die Variation des Trägermaterials beeinflusst direkt die Abscheidung und Agglomeration der Partikel. Auf den ZSM-5 Typ Zeolithen ist die Agglomeration stärker ausgeprägt. Im Gegensatz dazu inhibieren die BEA und Y-Trägermaterialien die Agglomeration.^[67-68] Die Bestimmung der mittleren Partikelgrößen mittels Scherrer Gleichung ist in guter Übereinstimmung mit den REM Aufnahmen. Neben diesen gut verteilten Ruthenium Partikeln sind jedoch auch poröse große Aggregate aus Ruthenium (>500 nm) zu erkennen. Das Entstehen dieser Strukturen kann der gescheiterten Homogenisierung während der Synthese zugeschrieben werden. Solche Cluster entstehen an starken bindenden Positionen des Trägermaterials, welche während der Synthese elektrostatisch Precursorsormoleküle anziehen und abscheiden lassen. Das größte Kristallwachstum findet dann im Kalzinierschritt statt, da dort die größte Mobilität der Ruthenium Cluster bzw. Atome auf der Oberfläche vorhanden ist.^[175]

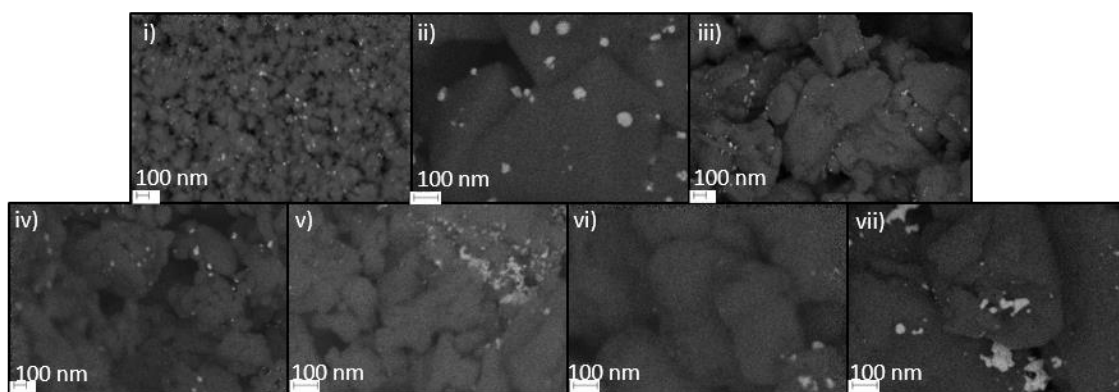


Abbildung 30: REM Aufnahmen der sieben Zeolithe imprägniert mit Ruthenium. i) Ru-B ii) Ru-Y iii) Ru-F iv) Ru-M v) Ru-Z-30 vi) Ru-Z-80 vii) Ru-Z-280. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

Eine Temperatur-programmierte Charakterisierung des Materials ist eine weitere Methode, um diese Art von Katalysatoren tiefergehend zu untersuchen. Dazu bieten sich in diesem Fall die Temperatur-programmierte Reduktion (TPR) mit Wasserstoff als auch die Temperatur-programmierte Desorption mit Ammoniak an. So werden beide Teile des bifunktionellen Charakters des Katalysators untersucht, da mit der TPR Methode Rückschlüsse auf die metallische Komponente des Katalysators und durch die NH_3 -TPD Rückschlüsse auf die Säurekomponente des Katalysators gezogen werden können. Zuerst sollen die TPR Thermogramme aller sieben Katalysatoren verglichen und diskutiert werden (siehe Abbildung 31 und Tabelle 15). Generell kann gesagt werden, dass das Hauptsignal der Reduktion zwischen 140 und 160 °C auftaucht. Neben dieser Beobachtung zeigt der Ru-M und der Ru-F Katalysator eine Schulter im Thermogramm bei 114 bzw. 118 °C. Der Ru-Y und der Ru-Z-80 Katalysator zeigen ein breites Hauptsignal, wobei beim Ru-Y Katalysator neben dem Hauptsignal ein intensives zweites Signal der Reduktion im Thermogramm zu beobachten ist.^[176] Zwischen 180 und 200 °C ist für alle Katalysatoren, außer dem Ru-Z-80 Katalysator, ein weiteres Signal der Reduktion zu sehen. Beim Ru-Z-80 Katalysator ist nur ein breites Signal zu sehen, welches für eine monodisperse Verteilung der Ruthenium Partikel spricht. Der Ru-F Katalysator zeigt im Bereich von 180 bis 200 °C nur eine Schulter im Thermogramm, wobei bei den anderen Katalysatoren schärfere Signale zu erkennen sind. Der Ru-M Katalysator sticht hier ebenfalls heraus und zeigt ein breites Signal bei 200 °C. Darüber hinaus zeigt nur der Ru-Z-30 Katalysator als einziger Katalysator ein breites Signal bei 270 °C.^[177] Für Ruthenium auf Al_2O_3 Katalysatoren wurden ähnliche Thermogramme aufgenommen, die eine bidisperse Verteilung der Ruthenium Partikel auf dem Trägermaterial andeuten.^[90] Aufgrund der höheren Kristallinität und Porenstruktur im Vergleich zu Aluminiumoxid werden die Thermogramme bei den bifunktionellen Katalysatoren komplexer. Als erstes fällt auf, dass bei den Katalysatoren Ru-F und Ru-M eine Ruthenium Spezies entsteht, die bei keinem anderen Katalysator nachgewiesen wird. Diese Spezies wird durch ihre sehr niedrige Reduktionstemperatur charakterisiert, was für feines und gut verteiltes Ruthenium auf dem Trägermaterial spricht.^[119, 130, 178-179] Diese Beobachtung ist im Einklang mit den REM Aufnahmen. Die Beobachtung des monodispersen Charakters des Rutheniums auf dem Ru-Z-80 Katalysators deckt sich ebenfalls mit den REM Aufnahmen, da kaum große

bzw. kleine Ruthenium Partikel zu beobachten sind. Das zweite breite Signal beim Ru-M Katalysator spricht für eine breite Verteilung von größeren RuO_2 Partikeln, welche normalerweise bei diesen Temperaturen zu Ru^0 reduziert werden.^[180] Die breiteste Verteilung dieser RuO_2 Cluster scheint auf dem Ru-M Katalysator vorhanden zu sein. Sehr große Partikel mit einer breiten Größenverteilung sind auf dem Ru-Z-30 Trägermaterial zu sehen. Diese Partikel sind für den H_2 bei niedrigeren Temperaturen ($<220^\circ\text{C}$) nicht zu erreichen. Die Porenstruktur des H-ZSM-5-30 erlaubt, dass die Blockierung wichtiger Kanäle für den Stofftransport durch das Einlagern von Ruthenium behindert wird. So kann der H_2 bei niedrigen Temperaturen diese Strukturen nicht erreichen und erst der hohe Grad an Mobilität der Ruthenium Cluster bei 270°C erlaubt eine effektive Reduktion dieser Partikel.^[178]

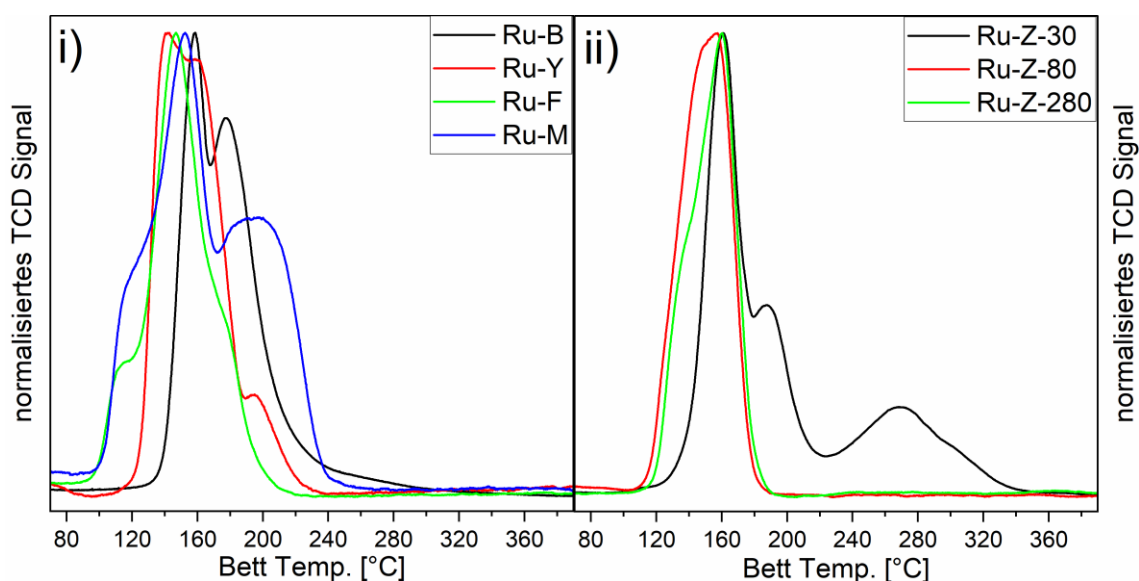


Abbildung 31: normierte Thermogramme der sieben Zeolith Katalysatoren imprägniert mit Ruthenium. i) zeigt die Ru-B, Ru-Y, Ru-F und Ru-M Katalysatoren. ii) zeigt die Ru-Z-30, Ru-Z-80 und Ru-Z-280 Katalysatoren. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

Die Zeolithe lassen sich nach den H_2 Aufnahmen in drei Gruppen ordnen. Ru-Y, Ru-F, Ru-M, Ru-Z-80 und Ru-Z-280 haben zwar laut RFA unterschiedliche Ruthenium Beladungen, jedoch ist die H_2 Aufnahme für all diese Zeolithe nahezu identisch und liegt im Bereich von $986 - 1147 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Für den Ru-B und den Ru-Z-30 Katalysator wurden höhere H_2 Aufnahmen gemessen, welche beim Ru-Y bei $1439 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ und bei Ru-Z-30 bei $2093 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ liegt. So bilden sich drei Gruppen aus niedrigen, mittleren und hohen H_2 Aufnahmen aus. Die relevanten Ruthenium Kristallite, welche zu dieser H_2 Aufnahme beitragen sind sowohl in den Poren als auch an der äußeren Oberfläche der Zeolithe vorhanden. Der Ru-Z-30 Katalysator als einziger Katalysator, mit einer Reduktionsbande $>220^\circ\text{C}$, ist gleichzeitig der Katalysator mit der höchsten H_2 Aufnahme. Im Vergleich zu den anderen Katalysatoren liegt hier der größte Teil des Rutheniums für die Reaktion mit H_2 frei und wird effektiv reduziert. Bei den Katalysatoren, welche eine H_2 Aufnahme um ca. $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ findet aufgrund der Einlagerung von RuO_2 in tiefe Poren, welche für den H_2 nicht mehr erreichbar sind, keine vollständige Reduktion statt. Im Vergleich zu den anderen Zeolithen zeigt der Ru-B Katalysator eine hohe externe Oberflä-

6.2 Untersuchung der direkten DMM Synthese in DME

che und eine weniger poröse Struktur, dies führt dazu, dass er eine mittelhohe H₂ Aufnahme zeigt. Die H₂ Aufnahme ist wichtig für die Katalyse, welche unter erhöhtem H₂ Druck in der flüssigen Phase stattfindet. Ein Katalysator mit hoher H₂ Aufnahme ist besser in der Lage Hydrierungen durchzuführen.

Tabelle 15: Resultate der Auswertung der Thermogramme aus den Temperatur-programmierten Reduktionsmessungen der sieben Zeolith Katalysatoren. s = scharfes Signal, d = doppeltes Signal, b = breites Signal.

Katalysator	T ₀ (max) [°C]	T ₁ (max) [°C]	T ₂ (max) [°C]	T ₃ (max) [°C]	H ₂ Aufnahme [μmol·g ⁻¹]
Ru-B	-	158.5	178.2	-	1438.6
Ru-Y	-	141.6 (d)	195.1	-	1024.9
Ru-F	114.3 (s)	147.0	178.0 (s)	-	1075.1
Ru-M	118.9 (s)	152.5	199.9 (b)	-	1078.2
Ru-Z-30	-	160.9	188.4	269.7 (b)	2092.6
Ru-Z-80	-	157.4 (b)	-	-	985.62
Ru-Z-280	137.5 (s)	160.3	-	-	1147.2

Durch die Temperatur-programmierte Reduktion wurden ausschließlich die Hydrierzentren des bifunktionellen Katalysators untersucht. Um ebenfalls Informationen über die Säurezentren des bifunktionellen Katalysators zu erhalten, bietet sich die Temperatur-programmierte Desorption mit NH₃ an. Dazu wurde eine breite Studie an allen Ruthenium-dotierten Zeolithen durchgeführt. Die Pulver Katalysator wurden hierfür erst verpresst, in die 200-450 μm Fraktion gesiebt und mittels Temperatur-programmierter Desorption untersucht (Details siehe Kapitel 9.1.8). Diese Methode bietet sich für diese Art von Katalysatoren an und ist eine Standardmethode zur Untersuchung der Säurezentren solcher Katalysatoren.^[181] NH₃ bietet im Vergleich zu anderen Sondenmolekülen den Vorteil, dass es aufgrund seiner Größe schnell und effektiv in sämtliche Poren dieser Zeolithe diffundieren kann.^[182] Außerdem bietet es aufgrund seiner hohen Basizität und Nukleophilie die Möglichkeit eine breite Verteilung von Brønsted und Lewis Säure Zentren zu charakterisieren. Der Nachteil bei imprägnierten Zeolithen ist, dass NH₃ ebenfalls mit dem Metall interagiert, was zu neuen Desorptionsbanden führt, welche beim reinen Zeolithen nicht sichtbar sind. In Abbildung 32 sind die Thermogramme der sieben reinen Zeolithe und die Thermogramme der sieben bifunktionellen Katalysatoren gegenübergestellt. Die dotierten Katalysatoren wurden vor der TPD Messung in-situ mit H₂ reduziert. Aufgrund großer struktureller Unterschiede zwischen allen getesteten Zeolithen ist die Bandbreite der Thermogramme und der gewonnenen Daten groß (siehe Abbildung 4). Im Allgemeinen lassen sich bei allen reinen Zeolithen zwei Desorptionsbanden erkennen. Die Desorption bei niedriger Temperatur (1. Desorption) von NH₃, wurde zwischen 189 und 212 °C gemessen, und die Desorption bei hoher Temperatur (2. Desorption), wurde zwischen 326 und 482 °C gemessen. Im Gegensatz dazu zeigen die gleichen Zeolithe, jedoch imprägniert mit Ruthenium drei Desorptionsbanden. Generell kann gesagt werden, dass die Banden bei höherer Temperatur (>320 °C) bei den imprägnierten Zeolithen gar nicht mehr auftauchen (siehe Abbildung 32). Durch die Imprägnierung wurden diese starken Säurezentren fast vollständig inhibiert bzw. Kanäle in den porösen Zeolithen, welche zu diesen Zentren führen blockiert. Durch die Im-

prägnierung tauchen neue Desorptionsbanden im Bereich von niedrigen Temperaturen ($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$) auf. Diese kommen von NH_3 , welches auf den Ruthenium Kristalliten schwach adsorbiert und schon bei niedrigen Temperaturen desorbiert.^[67-68] Auffällig ist bei den H-ZSM-5-XX Zeolithen, dass vor der Imprägnierung bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Minimum im TCD Signal zu messen ist und an der gleichen Position ein Desorptionsmaximum nach der Imprägnierung zu beobachten ist. In der Literatur wird dieses Signal ebenfalls der Desorption von NH_3 von Ruthenium zugeordnet.^[67-68] Die 1. Desorptionsbanden bei den reinen Zeolithen entsprechen schwachen Säurestellen, während die 2. Desorptionsbanden stark adsorbiertem NH_3 entspricht. Durch die Kategorisierung der Säurezentren in schwach ($100\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$), mittel ($251\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$), stark ($351\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$) und sehr stark ($450\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) ergeben sich interessante Beziehungen zwischen den verschiedenen Zeolithen.^[67] Es wurde beobachtet, dass jeder Zeolith einen deutlichen Peak im Bereich der schwachen Säurestellen aufweist, außer der H-Y-30 Zeolith, der in diesem Bereich einen Schulter-Peak zeigt. Darüber hinaus wird in der Region der sehr starken Säurestellen nur ein deutlicher Peak gemessen, welcher beim H-MOR-20 Zeolith gemessen wurde. In diesem Thermogramm wird eine sehr breite Verteilung von mittleren bis sehr starken Säurezentren gemessen. Der H-FER-20 Zeolith zeigt ebenfalls eine zweite breite Desorptionsbande, welche starke bis sehr starke Säurezentren umfasst. H-Y-30 und H-BEA-25 zeigen nahezu symmetrische Thermogramme, wobei das Thermogramm von H-BEA-25 seinen höchsten Peak bei der ersten Desorptionsbande und das von H-Y-30 bei der zweiten Desorptionsbande hat (siehe Abbildung 32). Die Desorptionsbande bei den imprägnierten Zeolithen zwischen 68 und $144\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde bei den Katalysatoren, welche nicht direkt nach der Reduktion vermessen worden sind, nicht beobachtet, bzw. die Intensität dieser Bande war deutlich verringert. Daraus lässt sich schließen, dass die Ruthenium Spezies, welche für diese Adsorption verantwortlich ist, eine kurzlebige Spezies ist, welche direkt nach der Reduktion vorhanden ist. Es handelt sich hierbei um eine äußerst reaktive Oberfläche des Rutheniums, welche das NH_3 in seine Elemente zerlegt und somit aktiv in der NH_3 Reforming Reaktion ist.^[67-68]

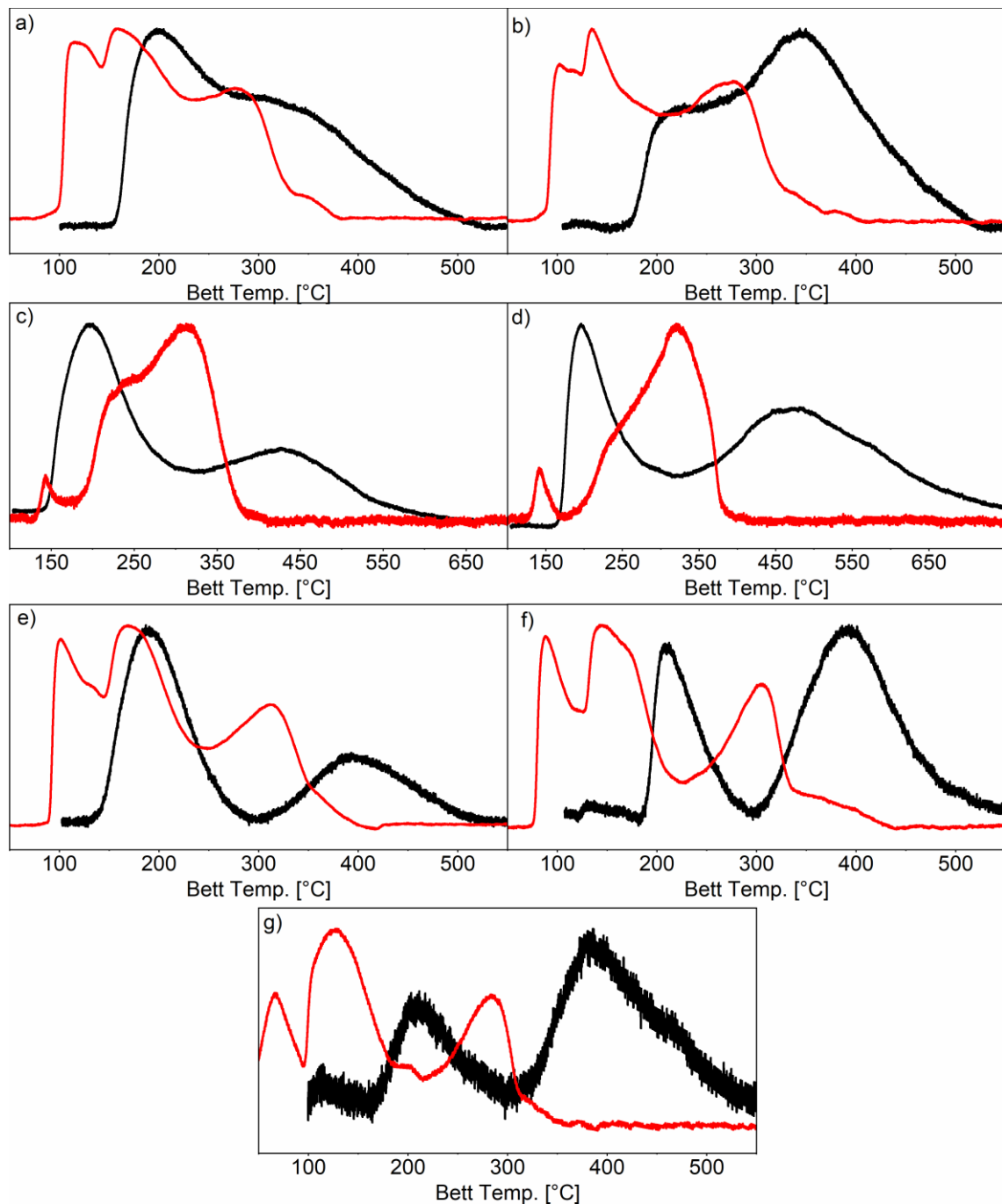


Abbildung 32: Basislinien korrigierte und normalisierte Thermogramme, welche aus den NH_3 -TPD Messungen der reinen Zeolithe (schwarze Linien) und der mit Ruthenium dotierten Zeolithen (rote Linien) hervorgehen. a) zeigt die Messungen mit dem H-BEA-25 Zeolithen, b) zeigt die Messungen mit dem H-Y-30 Zeolithen, c) zeigt die Messungen mit dem H-FER-20 Zeolithen, d) zeigt die Messungen mit dem H-MOR-20 Zeolithen, e) zeigt die Messungen mit dem H-ZSM-5-30 Zeolithen, f) zeigt die Messungen mit dem H-ZSM-5-80 Zeolithen und g) zeigt die Messungen mit dem H-ZSM-5-280 Zeolithen. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

Beim Vergleich der NH_3 -Aufnahme kann nicht nur über den Typ der Säurezentren diskutiert werden, sondern auch über deren Anteil in jedem Zeolithen (siehe Tabelle 6). Der F-20 zeigt

die höchste NH_3 -Aufnahme, was bedeutet, dass er die höchste Anzahl an Säurezentren aller getesteten Zeolithe hat, während der Z-280 als basischster Zeolith (niedrigster Al-Gehalt) eine NH_3 -Aufnahme aufweist, die zwei Größenordnungen niedriger ist als die des F-20-Katalysators. Die Reduzierung des Al-Gehalts beeinflusst direkt die Säuredichte des Zeolithen, da Lewis- und Brønsted-Säurezentren in der Nähe der AlO_4 -Tetraeder in den Zeolithstrukturen liegen. Neben dem H-FER-20 zeigt der H-MOR-20 die zweithöchste NH_3 Aufnahme, gefolgt von H-BEA-25 und H-ZSM-5-30, die sehr ähnliche NH_3 Aufnahmen haben. Die zweitniedrigste Aufnahme wurde für den Zeolith mit dem zweitniedrigsten Al-Gehalt gemessen, nämlich den Z-80-Zeolith mit nur $317 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Durch die Dekonvolution (Details siehe Kapitel 9.1.8) der Rohdaten kann der prozentuale Beitrag jedes Peaks zur Gesamt NH_3 Aufnahme berechnet werden. Es zeigen sich dabei interessante Ergebnisse. Fast die Hälfte der sehr hohen NH_3 Aufnahme des H-FER-20-Katalysators entfällt auf schwache Säurestellen, während die andere Hälfte auf starke und sehr starke Säurestellen verteilt ist. Beim H-MOR-20 Zeolithen, der ebenfalls eine sehr hohe Gesamtaufnahme hat, entfallen drei Viertel der Gesamt NH_3 Aufnahme auf Säurezentren im Bereich von 320 bis 650 °C. Obwohl H-BEA-25 und H-ZSM-5-30 eine sehr ähnliche Gesamtaufnahme haben, variiert die Verteilung der Säurezentren stark. Drei Viertel der NH_3 Aufnahme von H-BEA-25 können mittelstarken und starken Säurezentren zugeschrieben werden, während fast zwei Drittel der NH_3 Aufnahme von H-ZSM-5-30 schwachen Säurezentren zugeschrieben werden können. Jedoch kann ein Drittel der NH_3 Aufnahme von H-ZSM-5-30 starken und sehr starken Säurezentren zugeordnet werden. H-ZSM-5-30 ist somit der einzige Zeolith mit einer hohen Gesamt NH_3 Aufnahme, der auch sehr starke Säurezentren aufweist. H-ZSM-5-80 und H-ZSM-5-280 weisen eine ähnliche Verteilung der NH_3 -Aufnahme auf, nämlich ein Viertel im Bereich der ersten Desorptionsbande und drei Viertel im Bereich der zweiten Desorptionsbande. Diese beiden Zeolithe weisen aber aufgrund ihrer niedrigen Gesamt NH_3 Aufnahme genau wie der H-Y-30 Zeolith nur eine niedrige Anzahl an Säurezentren auf. Außer für den Ru-M und den Ru-F Katalysator nimmt durch die Imprägnierung die Gesamt NH_3 Aufnahme zu. Dies kann dadurch begründet werden, dass nach der Imprägnierung NH_3 ebenfalls mit dem Ruthenium interagiert und dort adsorbiert. Bei der Desorption wird hierfür ebenfalls ein Signal detektiert, welches zur Gesamt Ammoniak Aufnahme der Katalysatoren beiträgt. Die Resultate zeigen somit, dass bei den Ru-F und Ru-M Katalysatoren die Ruthenium Spezies, welche NH_3 adsorbiert die geringste Relevanz an der Gesamtbeladung aufweist. Der größte absolute Anstieg in der Gesamtaufnahme wird beim Ru-Z-30 Katalysator beobachtet (von 608.91 auf $1473.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). Dies spricht dafür, dass die äußerst aktive Ruthenium Spezies, welche NH_3 adsorbiert beim Ru-Z-30 Katalysator die größte Konzentration aufweist. Für den Ru-Y, den Ru-B und den Ru-Z-80 Katalysator wird eine nahezu Verdopplung der NH_3 Gesamtaufnahme nach der Imprägnierung beobachtet. Somit ist die Konzentration der aktiven Ruthenium Spezies in diesen Zeolithen vergleichbar. Der Ru-Z-280 weist die größte relative Zunahme der NH_3 Gesamtaufnahme nach der Imprägnierung auf, ist jedoch aufgrund seiner ohnehin sehr niedrigen Gesamtaufnahme im reinen Zustand schwer mit den anderen Zeolithen zu vergleichen.

6.2 Untersuchung der direkten DMM Synthese in DME

Tabelle 16: Auswertung der Thermogramme aus den NH₃-TPD Messungen. Die Desorptionsbanden sind nach ihrer Position von niedriger zu hoher Temperatur angeordnet. Desorptionsbanden, welche als Schultern auftauchen sind mit "s" markiert. In Klammern ist der prozentuale Anteil der NH₃ Aufnahme gezeigt, welcher auf die jeweilige Desorptionsband entfällt.

Katalysator	1. NH ₃ -Desorption [°C]	2. NH ₃ -Desorption [°C]	3. NH ₃ -Desorption [°C]	NH ₃ Aufnahme [μmol·g ⁻¹]
H-BEA-25	199 (23%)	326 ^s (77%)	-	596.6
Ru-B	114 (10%)	158 (48%)	280 (42%)	1065.5
H-Y-30	211 ^s (14%)	347 (86%)	-	320.0
Ru-Y	102 (18%)	134 (49%)	279 (40%)	661.13
H-FER-20	197 (44%)	427 (56%)	-	1065.8
Ru-F	144 (3%)	239 ^s (43%)	311 (55%)	582.0
H-MOR-20	196 (23%)	482 (77%)	-	836.2
Ru-M	143 (4%)	231 ^s (49%)	319 (47%)	461.1
H-ZSM-5-30	189 (65%)	393 (35%)	-	608.9
Ru-Z-30	102 (12%)	169 (56%)	313 (32%)	1473.3
H-ZSM-5-80	210 (28%)	393 (72%)	-	317.1
Ru-Z-80	88 (12%)	145 (56%)	303 (32%)	684.6
H-ZSM-5-280	212 (25%)	382 (75%)	-	65.7
Ru-Z-280	68 (11%)	128 (56%)	282 (33%)	212.4

6.2.2 Testungen der bifunktionellen Katalysatoren in der DME medierten CO-Hydrierung zu DMM

Die Testung der vorgestellten imprägnierten Zeolithe wurde in der in Kapitel 3.2 vorgestellten PASCAR Anlage durchgeführt. Nach Inertisieren und Befüllen des Katalysators wurden 25 ml Dodecan und der Katalysator vorgelegt. Nach Verschließen wurden 18.4 g DME über einen Cori-Flow-Meter (CFM) in den Reaktor dosiert (Details siehe Experimenteller Teil). Die automatisierte Anlage dosierte neben DME eine 1:1 Gasmischung aus CO und H₂ und regelte die Innentemperaturen der Reaktoren auf den gewünschten Wert ein. Der Startpunkt der Reaktion wurde auf den Zeitpunkt festgelegt, als die Innentemperatur den gewünschten Wert erreichte. Wie die thermodynamischen Berechnungen aus Kapitel 4 zeigen ist es für das Vorschreiten der Reaktion förderlich, wenn niedrige Temperaturen und hohe Drücke angelegt werden. So wurde ein Temperaturfenster zwischen 90 und 110 °C untersucht. Dieser Temperaturbereich wurde sowohl in den CO-Hydrierungen in Gegenwart eines protischen Lösungsmittel als auch in der trockenen OME Synthese aus DME und Trioxan verwendet.^[42, 45] Nach 3 h wurde eine deutlich erhöhte Konzentration von DMM beim 90 °C Versuch im Vergleich zu den 100 und 110 °C Versuchen gemessen. Der Trend wurde auch nach 21 und 24 h beobachtet, was die thermodynamischen Berechnungen bestätigt (siehe Abbildung 33). Für das Screening der weiteren Katalysatoren wurde 90 °C als Vergleichstemperatur ausgewählt. Diese milde Reaktionsführung führt auch zu keiner Nebenproduktbildung, aufgrund der geringen Konzentration an freiem Formaldehyd ist die Tishchenko Reaktion von Formaldehyd zu Methylformiat unterbunden. Bei der trockenen OME-Synthese wird Methylformiat neben höheren OMEs als

einziges Nebenprodukt beobachtet.^[45] Die Autoren verweisen bei der Bildung von MeFo auf Stofftransportlimitierungen, welche eine erhöhte lokale Konzentration an Formaldehyd erzeugt. In diesen Bereichen können Zeolithen die Disproportionierung von Formaldehyd zu MeFo katalysieren.^[42, 45] Nebenprodukte aus der Überreduktion von Kohlenstoffmonoxid zu Methanol, Methan oder Fischer-Tropsch Produkten wurden bei diesen milden Temperaturen nicht beobachtet. Die säurekatalysierte Carbonylierung von DME zu Methylacetat wurde in Spuren bei 110 °C beobachtet.

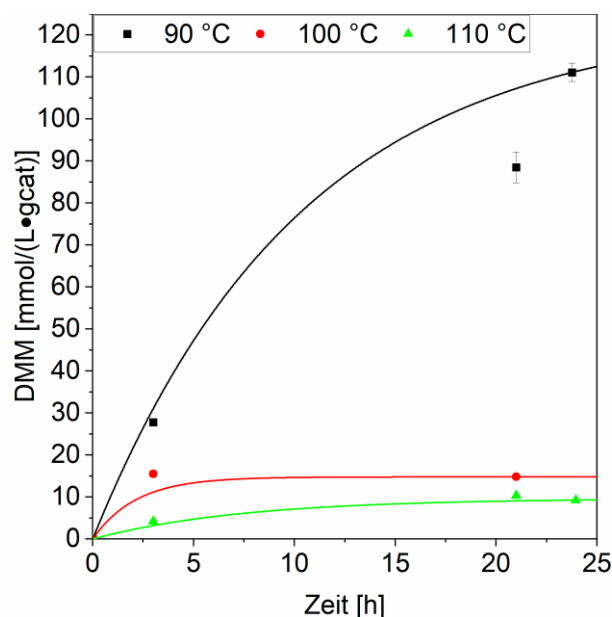


Abbildung 33: Effekt der Temperatur auf die Aktivität des Ru-Z-30 Katalysators in der direkten DMM Synthese aus DME und Synthesegas. Die Experimente wurden durchgeführt bei 80 bar, CO:H₂ 1:3 mit 0.5 g Katalysator und in 25 ml DME und 25 ml Dodecan. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

Das Screening aller sieben Katalysatoren zeigte einen deutlichen Effekt der Zeolith Struktur auf die Aktivität in der direkten DMM Synthese. Bei bifunktionellen Katalysatoren spielt neben der Hydrierfunktion, welche vom Ruthenium erfüllt wird, auch die Säurefunktion eine tragende Rolle in der Aktivität des gesamten Katalysatorsystems.^[183-184] Von allen getesteten Zeolithen erwies sich das Strukturmerkmal der ZSM-5 Zeolithen am aktivsten. Hierbei spielte auch das SiO₂/Al₂O₃ Verhältnis eine große Rolle. Der Ru-Z-30 Katalysator zeigte die höchste Aktivität von $88 \pm 4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ nach 21 h. Durch Erhöhen des SiO₂/Al₂O₃ Verhältnisses auf 80 beim Ru-Z-80 Katalysator wurde diese Konzentration auf $11.54 \pm 0.01 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ reduziert. Wird das Verhältnis auf 280 erhöht wird nach 21 h lediglich $7.4 \pm 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ DMM nachgewiesen. Die BEA, Y, FER und MOR basierten Zeolithe scheinen durch ihre Strukturmerkmale die Diffusion der Reaktanden zu behindern. Die durchschnittliche Kristallitgröße für diese Art von Katalysatoren lag niedriger als der Ruthenium Kristallite auf den ZSM-5 Trägermaterialien. Dies verursacht, dass eine größere Ruthenium Beladung an äußeren, für die Reaktanden besser erreichbaren Bereichen, der ZSM-5 Trägermaterialien liegt. Im Gegensatz dazu liegt bei den Ru-B, Ru-Y, Ru-F, Ru-M Katalysatoren das Ruthenium in einer durchschnittlich geringeren

Kristallitgröße vor, welches aufgrund der geringeren Größe in Nanoporen eingelagert wird und dadurch für die Reaktanden schlechter erreichbar ist. Die deutlich erhöhte Aktivität des Ru-Z-30 Katalysators lässt sich mit dem Auftauchen einer Hochtemperatur reduzierbaren Ruthenium Spezies im TPR Thermogramm erklären. Diese Spezies ist für gasförmige Edukte schlecht erreichbar, könnte jedoch bei der Hydrierung von CO in DME eine entscheidende Rolle spielen, um Säurezentren und Hydrierzentren in idealer Position zu bringen, um eine solche DME Aktivierung und CO Hydrierung in räumlich eingeschränkten Bereichen des H-ZSM-5-30 Zeolithen zu realisieren. Diese räumliche Anordnung ist bei den anderen in dieser Studie genutzten Zeolithen nicht gegeben, weil dort dieses Hochtemperatur Signal im TPR Thermogramm nicht beobachtet wurde. Die Bildung von DMM auf diesen bifunktionellen Katalysatoren in einer dreiphasigen Reaktionsumgebung ist ein komplexer Prozess, der von vielen verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Die Gaslöslichkeiten von CO und H₂ haben einen großen Einfluss auf die Verfügbarkeit von gelösten Edukten aus der Gasphase. Die Löslichkeit von Wasserstoff in apolaren Medien wie Dodecan ist deutlich erhöht im Gegensatz zu polaren Medien wie Methanol oder Wasser. Der Einfluss liegt hierbei hauptsächlich in der Löslichkeit von Wasserstoff, da CO eine gute Löslichkeit sowohl in polaren als auch apolaren Lösungsmitteln aufweist. Außerdem liegt das Gleichgewicht zwischen gelöstem CO und auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiertem CO stark auf der Seite des adsorbierten Kohlenstoffmonoxids. Neben diesem Faktor spielen die Diffusionskoeffizienten der Edukte und Produkte in den Poren der Zeolithe ebenfalls eine Rolle. Sie entscheiden über die Erreichbarkeit der Säurezentren des Zeolithen und die Erreichbarkeit der Ruthenium Kristallite für die gelösten Gase.

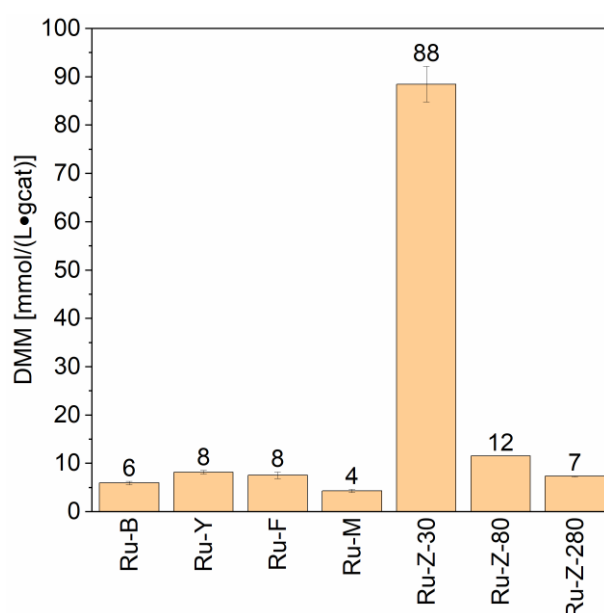


Abbildung 34: Effekt der Zeolith Struktur auf die Aktivität der bifunktionellen Ruthenium Katalysatoren in der direkten DMM Synthese aus DME und Synthesegas nach 21 h. Die Experimente wurden durchgeführt bei 90 °C, 80 bar, CO:H₂ 1:3 mit 0.5 g Katalysator und in 25 ml DME und 25 ml Dodecan. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

Ein Screening der metallischen Komponente wurde ebenfalls durchgeführt. Dabei wurden Metalle aus der Gruppe der Platinmetalle und ebenfalls Gold als Vertreter der Münzmetalle getestet. Die Metalle wurden auf den aktivsten Träger dem H-ZSM-5-30 imprägniert. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Werte für die tatsächliche Beladung von der theoretischen Beladung von ca. 1 wt% teilweise stark abweichen. Bei Ruthenium ist die Abweichung am größten. Jedoch zeigt Ruthenium nach Platin die zweithöchste Aktivität. Wird dies nun mit der Beladung korreliert kann gesagt werden, dass Ruthenium eine deutlich höhere Aktivität aufweist als Platin. Die Beladung von Platin lag bei 1.05 wt%. Palladium zeigt eine deutlich geringere Aktivität als alle anderen Metalle und die Produktivität vom Au-Z-30 Katalysator liegt nach 3 h im Bereich des Ru-Z-1-30 Katalysators. Jedoch wird beim Au-Z-30 Katalysator eine Beladung von fast 0.7 wt% benötigt, um diese Konzentration an DMM zu erzeugen, wohingegen beim Ru-Z-1-30 Katalysator diese Produktivität schon mit 0.3 wt% des Edelmetalls erreicht wird.

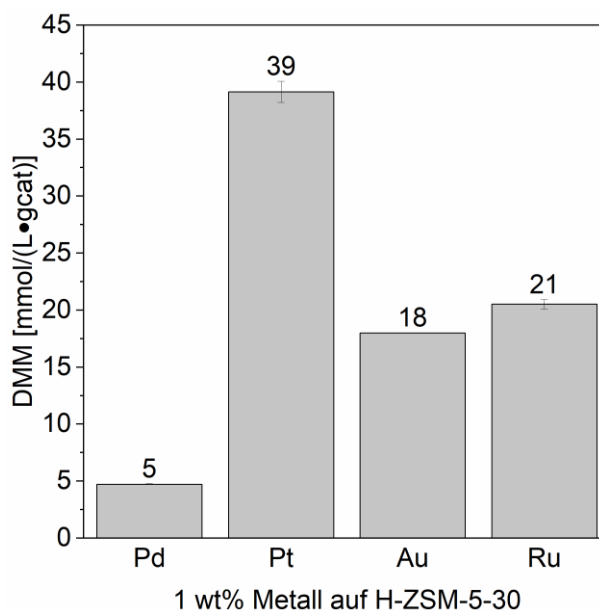


Abbildung 35: Effekt des Edelmetalls auf die Aktivität der bifunktionellen Katalysatoren in der direkten DMM Synthese aus DME und Synthesegas nach 3 h. Die Experimente wurden durchgeführt bei 90 °C, 80 bar, CO:H₂ 1:3 mit 0.5 g Katalysator und in 25 ml DME und 25 ml Dodecan. Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

Mit Hilfe der Resultate soll im Folgenden ein Reaktionsmechanismus für die beobachtete Reaktion postuliert werden. Ein besonderes Augenmerk soll hierbei auf die bifunktionelle Struktur des Katalysators liegen, welche laut den Resultaten eine erhöhte Produktivität liefert, wenn die räumliche Nähe zwischen Säure- und Hydrierzentren gegeben ist. Nach Einlösen und Diffusion der Edukte in die flüssige Phase (Dodecan/DME) wird das Kohlenstoffmonoxid ähnlich dem Mechanismus, der ebenfalls von Tanksale et al. postuliert wurde zu Formaldehyd reduziert. Diese Reduktion findet auf den metallischen Partikeln statt (in Abbildung 36 als schwarze Kreise gezeigt). Aufgrund der räumlichen Nähe und der hohen Reaktivität von Formaldehyd wird es schnell an den sauren Zentren des Zeolithen gebunden. Dort findet dann die Folgereaktion statt. Das DME, welches ebenfalls an sauren Zentren gebunden wird kann nun aktiviert werden. Die Aktivierung des DMEs führt zur Insertion von Formaldehyd und anschließend findet ein Transfer der Methyl Endgruppe statt, welcher erst adsorbiertes DMM erzeugt. Dieses DMM desorbiert und gibt das aktive Zentrum für den nächsten Katalyse Zyklus frei (siehe Abbildung 36). Mechanismen mit ähnlichen oder gleichen Intermediaten wurden für die DMM Dekomposition, Trioxan Aktivierung, OME-Kettenverlängerung, Insertion von FA in DMM und MeFo Synthese postuliert. [49, 68, 185]

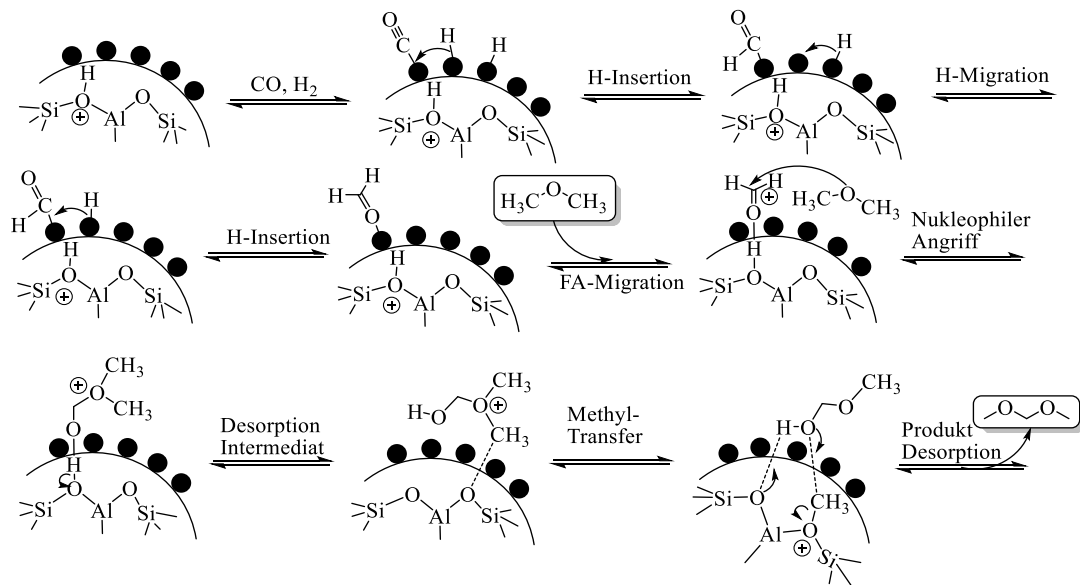


Abbildung 36: möglicher Reaktionsmechanismus zur Synthese von DMM aus DME und Synthesegas auf einen mit Metall imprägnierten Zeolith Katalysator.^[68] Abbildung wurde adaptiert aus Literaturstelle, auf der dieses Kapitel basiert.

7 Cobalt katalysierte Homologisierung von Methanol¹

7.1 Synthese & Charakterisierung der Cobalt Katalysatoren

Die Synthese geträgerter Cobalt Katalysatoren wurde wie schon in anderen Kapiteln anlehnend an die Literatur mit Hilfe der wässrigen Imprägnierung durchgeführt.^[64] Als Promotormetalle wurden neben Palladium und Ruthenium auch Gold und Platin ausgewählt und zusammen mit Cobalt Ko-imprägniert. So wurden vier Katalysatoren der Form X/Co/Al₂O₃ und vier Katalysatoren mit der Form X/Co/CeO₂ erhalten (X steht für das Promotormetall, siehe Tabelle 17). Nach erfolgreicher Präparation der verschiedenen Katalysatoren wurden diese mittels der RFA und der ICP-OES Methode auf ihre Metallbeladungen hin untersucht. Als Trägermaterial wurde amorphes Aluminiumoxid und nanokristallines Cer(IV)oxid genutzt. Die Resultate der Quantifizierung der Metallbeladungen mit beiden Methoden sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Sie zeigen zum Teil Unterschiede zwischen der Quantifizierung mittels RFA oder ICP Methode. Dies liegt vor allem an der unterschiedlichen Probenvorbereitung.^[186-187] Größere Abweichung von den angestrebten 1 wt% ist für Ruthenium zu erkennen. Der Verlust von Ruthenium während der Präparation solcher Katalysatoren wurde in Kapitel 5.1.1 thematisiert und erklärt auch für diese Art von Katalysatoren die Diskrepanz zu den angestrebten Werten.^[90]

Tabelle 17: Bestimmung der Metallbeladungen auf den verschiedenen Cobalt Katalysatoren.

Katalysator	X-Beladung (wt%)		Co-Beladung (wt%)	
	RFA	ICP	RFA	ICP
Co/Al ₂ O ₃	-	-	11.6	9.6
Ru/Co/Al ₂ O ₃	0.34	0.33	9.4	9.4
Pd/Co/Al ₂ O ₃	0.57	0.89	12.4	11.2
Pt/Co/Al ₂ O ₃	1.12	0.93	11.5	8.9
Au/Co/Al ₂ O ₃	0.73	0.80	11.5	9.0
Ru/Co/CeO ₂	0.56	0.61	9.8	9.2
Pd/Co/CeO ₂	0.80	0.86	10.4	9.6
Pt/Co/CeO ₂	0.97	0.97	11.0	9.1
Au/Co/CeO ₂	0.77	0.96	9.3	10.2

Die XRD-Diffraktogramme der verschiedenen Katalysatoren im kalzinierten als auch im reduzierten Zustand tragen dazu bei, das Verständnis für die Struktur des Katalysators zu verbessern. Dazu wurden 18 Diffraktogramme aufgenommen. Die neun Proben im kalzinierten Zustand wurden für die Bestimmung der Cobalt Kristallitgröße mittels Scherrer Gleichung

¹ Teile dieses Kapitels basieren auf der Publikation: Sheikh, K.A.; Zevaco, T.A.; Jelic, J.; Studt, F.; Bender, M. Efficient noble metal promoted bimetallic cobalt catalysts in the selective synthesis of acetaldehyde dimethyl acetal. RSC Adv., 2023,13, 22698-22709.

genutzt.^[124-125] Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden nur die Reflexe im AuCo Katalysator nummeriert, die Positionen der Cobalt Reflexe in den anderen Katalysatoren sind dazu äquivalent (siehe Abbildung 37). Der erste offensichtliche Unterschied zwischen den Aluminiumoxid- und Ceroxid geträgerten Katalysatoren ist der Unterschied in der Kristallinität der Trägermaterialien. Das Ceroxid zeigt eine nanokristalline Phase, im Gegensatz dazu ist das Aluminiumoxid amorph. Die Amorphizität des Aluminiumoxids führt zu breiten Reflexen, wobei die Kristallinität des Ceroxids zu scharfen Reflexen führt. In den Diffraktogrammen der reduzierten Katalysatoren ist ein messbarer Intensitätsunterschied der Reflexe für das metallische Cobalt zu sehen. Dieser lässt sich auf den Einfluss der Promoter Metalle zurückführen, da gewisse Promotor Metalle die Reduktion der Cobaltoxide vereinfachen, wodurch die Reduktion vollständiger abläuft (siehe Abbildung 37).^[95, 188-189]

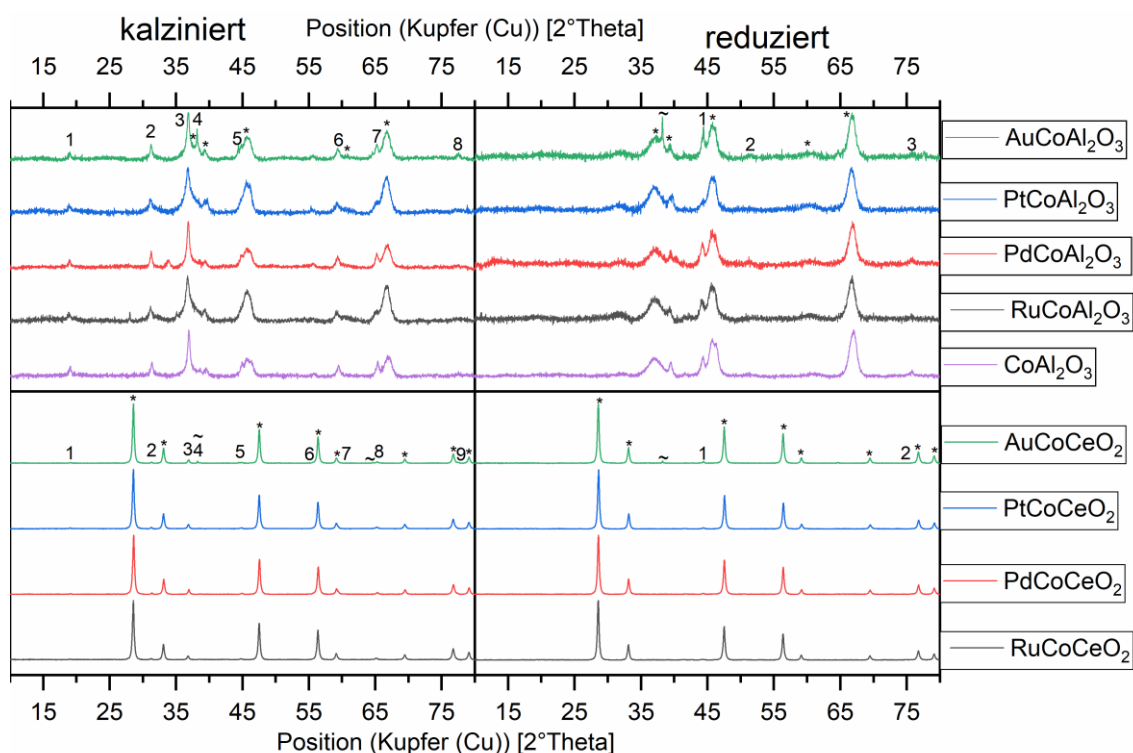


Abbildung 37: Normalisierte XRD-Diffraktogramme der 18 synthetisierten Cobalt Katalysatoren im kalzinierten (links) und reduzierten (rechts) Zustand. Die oberen Diffraktogramme zeigen die auf Al_2O_3 geträgerten Katalysatoren und die unteren Diffraktogramme zeigen die auf CeO_2 geträgerten Katalysatoren. Die Ziffern zeigen die Reflexe für Co_2O_3 und metallischem Cobalt. * = $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ~ = Au. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

Aus den oben gezeigten XRD-Diffraktogrammen wurde mit Hilfe der Scherrer Gleichung die durchschnittliche Kristallitgröße der Cobalt Kristallite bestimmt.^[124-125] Dazu wurde ein Fit an die Reflexe für die (311)- Co_3O_4 und die (220)- Co_3O_4 Phase angelegt (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Für die auf Al_2O_3 geträgerten Katalysatoren wurde eine deutliche Abnahme der mittleren Kristallitgröße durch Ko-Imprägnierung mit Pt, Au oder Ru gemessen. Jedoch wurde bei der Ko-Imprägnierung von Pd eine Vergrößerung der Cobalt Kristallitgröße im Vergleich zum reinen Cobalt Katalysator gemessen. Der Grund hierfür liegt in

7.2 Testungen der heterogenen Cobalt Katalysatoren

der Fähigkeit des Palladiums mit Cobalt eine Legierung einzugehen, wozu die anderen, hier in der Studie genutzten Edelmetalle, nicht in der Lage sind.^[191] Durch die teilweise Bildung von PdCo Legierungen vergrößert sich die mittlere Kristallitgröße von Cobalt. Für die auf CeO₂ geträgerten Katalysatoren wurde generell eine größere Kristallitgröße, verglichen mit den Katalysatoren, welche auf Al₂O₃ geträgert wurden, gemessen. Auch hier waren die mittleren Kristallitgrößen für die Ru, Pt und Au Katalysatoren geringer als beim Pd/Co/CeO₂ Katalysator. Die generell höheren Kristallitgrößen auf den CeO₂ geträgerten Katalysatoren hängen mit der stärkeren Metall-Trägermaterial Interaktion bei CeO₂ gegenüber dem Al₂O₃ zusammen.^[188, 192-193]

Tabelle 18: Mittels Scherrer Gleichung berechnete Cobalt Kristallitgröße aus den zwei Co₃O₄ Phasen.

Katalysator	d (Co ⁰) [nm]	
	(311)-Phase	(220)-Phase
Co/Al ₂ O ₃	14	20
Ru/Co/Al ₂ O ₃	7	6
Pd/Co/Al ₂ O ₃	22	26
Pt/Co/Al ₂ O ₃	7	7
Au/Co/Al ₂ O ₃	9	11
Ru/Co/CeO ₂	45	82
Pd/Co/CeO ₂	72	92
Pt/Co/CeO ₂	42	69
Au/Co/CeO ₂	37	14

7.2 Testungen der heterogenen Cobalt Katalysatoren

Alle in Kapitel 7.1 präsentierten Katalysatoren wurden in der Methanol-vermittelten Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid getestet. Für das erste Screening wurden die gleichen Bedingungen wie für die in Kapitel 5 getesteten Katalysatoren genutzt. Bei 80 bar Startdruck und dem Einsatz von 1 g des jeweiligen Katalysators, welcher in 50 ml Methanol suspendiert wurde, wurden die Reaktionsmischungen mehrere Stunden einer 1:3 Synthesegasmischung aus CO und H₂ bei 90 °C ausgesetzt.^[64] Das stellen milde Bedingungen dar und das Ziel dieser Experimente war es wie schon in Kapitel 5 beschrieben einen Katalysator für die Reduktion von CO zur Formaldehyd Oxidationsstufe zu finden. Im Gegensatz zum angestrebten Reaktionsweg wurde eine völlig veränderte Reaktivität festgestellt. Es wurden einige C₂ Komponenten unter anderem Methylformiat, Methylacetate (MeOAc) und Acetaldehyd (AA und sein Dimethylacetal das Acetaldehydedimethylacetal AADMA) nachgewiesen, wobei bei den Katalysatoren mit erhöhter Aktivität hauptsächlich AADMA und MeOAc nachgewiesen wurden. Auch die Gesamtproduktivität lag bei diesen Katalysatoren höher. Bei den Ruthenium- oder Ruthenium-Nickel Katalysatoren wurde ausschließlich ein CO Umsatz von maximal 1.3% erreicht und eine niedrige Selektivität zur Formaldehyd Oxidationsstufe von 2%, das restliche CO wurde in einer reinen Carbonylierung zu MeFo umgesetzt. Diese Reaktion wurde im Detail in Kapitel 5.2 vorgestellt. Im Gegensatz dazu zeigen die Cobalt Katalysatoren einen höheren CO Umsatz und eine umgekehrte Selektivität. Bei gleichen Bedingungen wurde mit den Cobalt Katalysatoren

ein CO Umsatz von fast 9% und eine Selektivität zur Aldehyd Oxidationsstufe von 69% erreicht. Das Produkt der reinen Carbonylierung MeOAc wurde nur in einer Selektivität von 31% gebildet (siehe Abbildung 38). Die Bildung von Produkten mit der Formaldehyd Oxidationsstufe wurde in diesen Experimenten nur in Spuren beobachtet. Diese umgekehrte Selektivität und erhöhte Produktivität lässt auf einen anderen Reaktionsmechanismus schließen, welcher von den reinen Ruthenium- bzw. Ruthenium-Nickel Katalysatoren variiert.

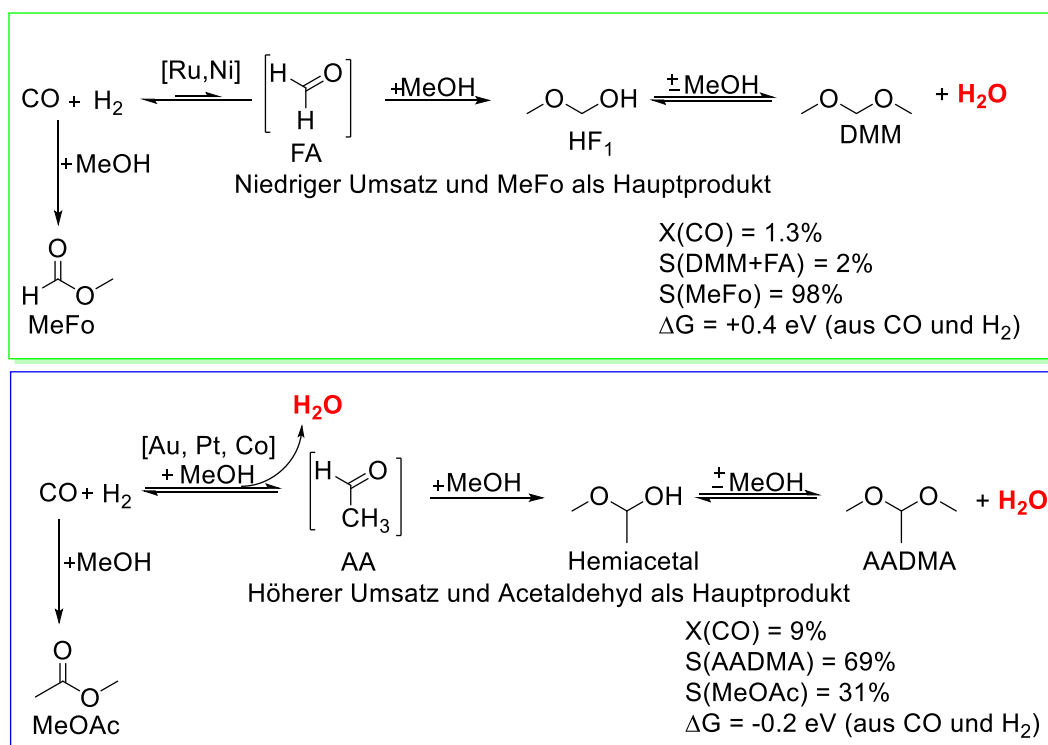


Abbildung 38: Vergleich der zwei Reaktionswege bei der Nutzung von verschiedenen geträgerten Edelmetallkatalysatoren in der Methanol-mediierten CO-Hydrierung. Die Experimente, die hier verglichen werden, wurden bei 90 °C, 80 bar, CO:H₂ 1:3 und in 50 ml Methanol durchgeführt.

Auch der Vergleich der verschiedenen Promotor Metalle, welche mit Cobalt Ko-imprägniert wurden, zeigt einen großen Effekt auf die Produktivität dieser Katalysatoren. Wie in Kapitel 7.1 diskutiert führt die Variation oder das Weglassen des Promotors zu verschiedenen Strukturen der Cobalt Katalysatoren. Der größte Hebel, welcher sich durch die Variation des Promotors einstellen lässt, ist die Reduzierbarkeit der Cobaltoxide. Nach der Ko-Imprägnierung und Trocknung findet eine Kalzinierung der Katalysatorpulver bei erhöhter Temperatur und in einer Luftatmosphäre statt. Dieser Schritt dient dazu die Bindung der schwach koordinierten Metalle mit dem Trägermaterial zu verstärken, die Vorläufermoleküle zu oxidischen Materialien zu zersetzen und die Beladung der Anionen wie Nitrat und Chlorid zu reduzieren und ist deshalb wichtig für die Synthese dieser Art von Katalysatoren.^[175, 193-194] Im Anschluss werden die Katalysatoren durch eine ex-situ Reduktion unter Formiergas reduziert. Gold und Platin dienen als Reduktionspromotoren, sie helfen die starke homonukleare Einfachbindung der H₂ Moleküle zu spalten und bilden unter milden Bedingungen Oberflächenhydride. Diese Hydride sind

starke Reduktionsmittel und können vom Platin und Gold schnell zu den Cobaltoxiden übergehen und diese zu metallischem Cobalt reduzieren.^[195] Diese unterschiedliche Reduzierbarkeit hat einen direkten Einfluss auf die Produktivität dieser Katalysatoren. Aufgrund der unterschiedlichen Promotor wird der Wasserstoff aus dem Formiergas besser bzw. schlechter durch den Katalysator aufgenommen. Der Pd/Co Katalysator zeigt eine geringere Aktivität als Pt und Au Ko-imprägnierte Cobalt Katalysatoren (siehe Abbildung 39). Ebenfalls ist zu erkennen, dass die Produktivität zwischen 24 und 45 h noch für alle Katalysatoren deutlich zunimmt. Dies hängt damit zusammen, dass bei der Reaktionstemperatur von 90 °C das Gleichgewicht nur langsam erreicht wird. Aus diesen Resultaten lässt sich nicht sagen, wann dies der Fall ist. Ebenfalls ist zu erkennen, dass der Katalysator mit Ruthenium als Promotormetall eine ähnliche Produktivität nach 45 h liefert, wie der Katalysator ohne Promotormetall jedoch wird eine höhere Produktivität beim RuCo Katalysator schon nach 24 h Reaktionszeit erreicht. Neben den Produktivitäten wurden die relativen Konzentrationen aller Produkte bestimmt. Aufgrund der niedrigen Temperaturen wurden kaum Nebenprodukte gemessen. Es wurde bei 90 °C keine Methanisierung, keine Fischer-Tropsch Reaktion oder andere CO-Hydrierungsreaktionen wie die Bildung von länger-kettigen Aldehyden beobachtet. Die Bildung von AADMA anstatt von AA impliziert, dass ein saurer Katalysator in der Reaktion aktiv ist. Neben AADMA als Indiz dafür wurden auch Spuren an DME beobachtet, welches jedoch aufgrund seiner Eigenschaften, die den Flüssiggasen ähneln mit der in dieser Arbeit genutzten Analytik nicht quantifiziert werden konnte. Neben der Bildung von AADMA wurden zwei reine Carbonylierungsreaktionen als einzige Nebenreaktionen beobachtet. Als erstes die Bildung von MeOAc und die Bildung von MeFo. Die Bildung von MeFo wurde nur in Spuren beobachtet, welche bei Reaktionen mit erhöhter Produktivität nicht mehr ins Gewicht fiel. MeOAc oder AADMA hingegen wurden in vorangehenden Experimenten nicht beobachtet, deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die Bildung dieser Produkte auf eine rein Cobalt-katalysierte Reaktion zurückzuführen ist.

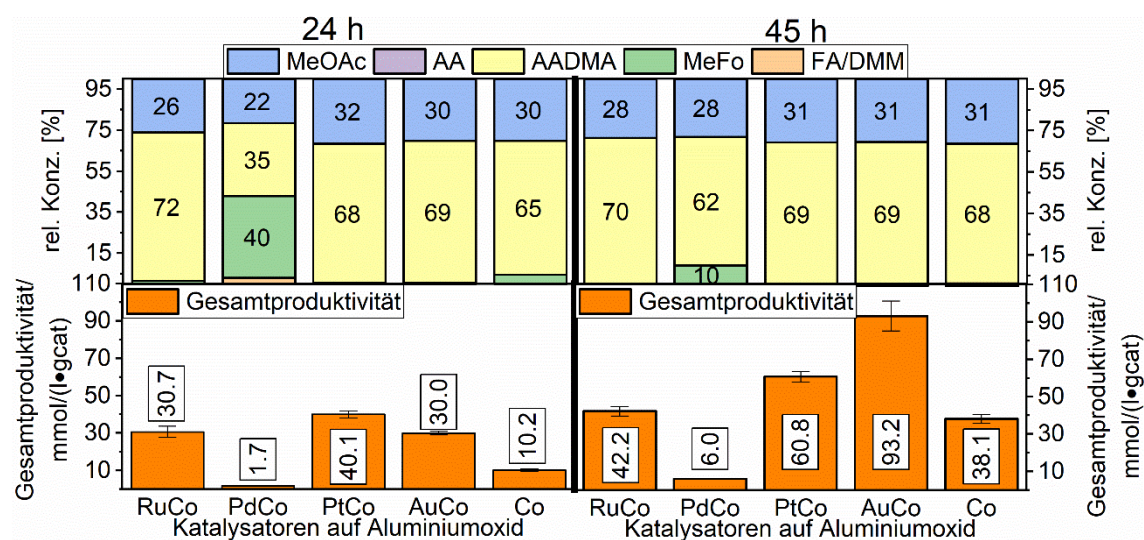


Abbildung 39: Vergleich des Effekts der verschiedenen Promotor-Metalle auf die Aktivität des Co auf Al_2O_3 Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 90 °C, 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:3 mit 1 g Katalysator und in 50 ml Methanol. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

7.2.1 Recycling Experiment mit dem Gold-Cobalt Katalysator

Eine intensive Untersuchung eines „recyclten“ Cobalt Katalysators bestätigte, dass Cobalt aus oben gezeigten Katalysatoren auslaugt und in Lösung geht. In der Lösung herrscht ein Gleichgewicht zwischen den heterogenen, geträgerten Cobalt Nanopartikeln und dem ausgelaugten Cobalt, vor. Das gelöste Cobalt liegt in diesem Fall als Carbonyl Komplex vor. Diese Beobachtung wurde sowohl mit dem Nachweis von Cobalt in Lösung als auch dem Verringern der Cobalt Beladung auf dem recyclten Katalysator nachgewiesen. Dies erklärte ebenfalls die im Vergleich zu reinen heterogenen Systemen höhere Produktivität und die umgekehrte Selektivität. Dazu wurden die recyclten Katalysatoren untersucht, welche zuvor aus der methanolischen Suspension durch Zentrifugieren abgetrennt und gewaschen wurden. Die Menge an Cobalt wurde bei diesen Katalysatoren untersucht. Es wurde ein Recyclingstudie nach dem in Abbildung 40 gezeigten Schema durchgeführt und die gezeigten Ergebnisse erhalten. Die Menge des ausgelaugten Cobalts wurde sowohl durch die Bestimmung des Cobalts in der methanolischen Lösung als auch durch das Auflösen des recyclten „heterogenen“ Katalysators bestimmt, beide Werte sind für jeden Ansatz gezeigt. Ebenfalls wurde das Recyclingexperiment mit dem recyclten Katalysator wiederholt, sodass der ursprüngliche Startkatalysator drei Zyklen durchlief. Es ist eine stetige Abnahme des Cobalt Gehalts auf dem „heterogenen“ recyclten Katalysator zu erkennen. Beginnend bei 9.59 wt% sinkt der Massenanteil des Cobalts am „heterogenen“ Katalysator nach der ersten Katalyse auf ca. 7.6 – 8.3 wt% ebenfalls ist eine Abnahme des Gold Gehaltes zu erkennen, welche sich jedoch nur minimal verändert. Der Einsatz der schon ausgelaugten Katalysatoren in einer weiteren Katalyse zeigte einen Abfall des Massenanteils des Cobalts auf 5.9 bis 6.9 wt%. Dieser stärkere Abfall als beim Startkatalysator zeigt, dass eine deutliche Veränderung der Struktur des heterogenen Katalysators statt-

7.2 Testungen der heterogenen Cobalt Katalysatoren

gefunden hat, welche ein weiteres Auslaugen beschleunigt. Offensichtlich geht der Katalysator nach der ersten Katalyse in einem solchen Zustand der Struktur über, dass das weitere Auslaugen beschleunigt wird. Nach der dritten Katalyse sinkt der Massenanteils des Cobalts auf dem Gesamtkatalysator auf 4.77 wt%. Der Massenanteil des Golds pendelt sich nach drei Katalysen bei 0.53 wt% ein. Die Gesamtproduktivitäten der Katalysatoren wurden über das Durchlaufen der Katalysezyklen geringer. Dies könnte an der niedrigeren Menge an gelöstem Cobalt liegen, welche in Abbildung 40 gezeigt ist. Die relativen Konzentrationen änderten sich nicht maßgeblich. Es wurde nur eine Reduzierung der Selektivität zu AA beobachtet, welche mit der geringeren Gesamtproduktivität der Homologisierung zu erklären ist (siehe Anhang Abbildung 90).

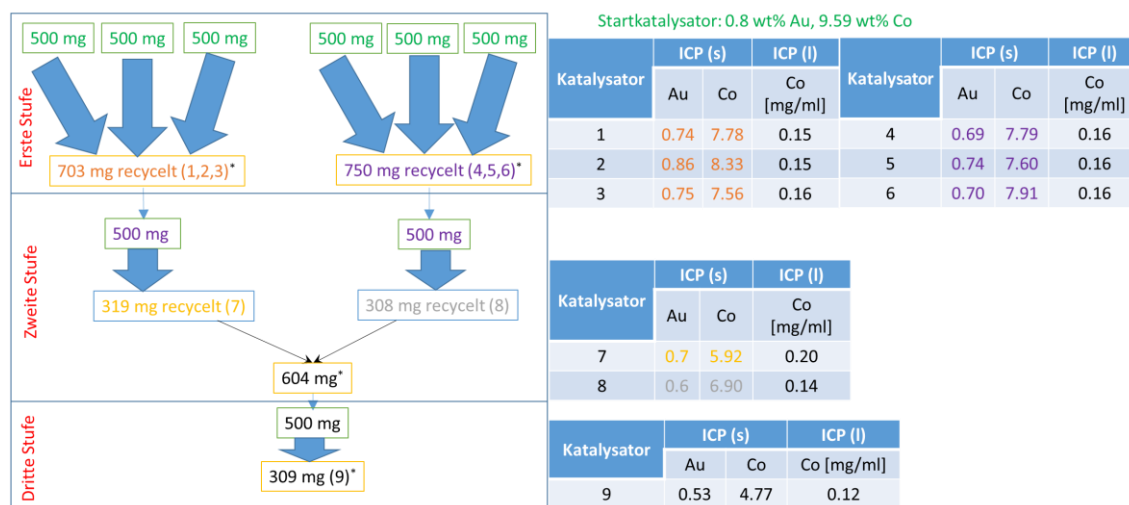


Abbildung 40: Recyclingexperimente, welche mit dem AuCo Katalysator durchgeführt wurden. * = Diese Menge wurde erhalten nach zentrifugieren, ICP Analyse und Reduktion. Dünne Pfeile stellen ein Zusammenfügen der Proben dar. Dicke Pfeile stellen ein Durchlaufen eines Katalyse Experiments bei 150 °C und 80 bar dar (CO:H₂ 1:1, 24 h, 500 mg des Katalysatorpulvers in 50 ml MeOH).

Ein leichter optischer Unterschied ist zwischen dem Start- und den Katalysatoren aus der 2. und 3. Recyclingstufe zu erkennen. Aufgrund des Verlusts der Cobalt-Beladung wird das Katalysatorpulver heller (siehe Abbildung 41).

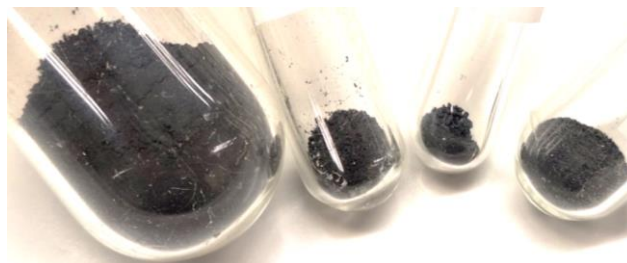


Abbildung 41: Fotografie der Katalysatoren aus der Recyclingstudie im gewaschenen und frisch reduzierten Zustand. Von links: Startkatalysator, 1. Recyclingstufe, 2. Recyclingstufe und dritte Recyclingstufe.

Neben der ICP-OES Methode wurden die mehrfach in der CO-Hydrierung eingesetzten Katalysatoren auch mittels XRD und REM-EDS charakterisiert. Die Diffraktogramme zeigen, dass sich

das amorphe Trägermaterial Al_2O_3 durch das Durchlaufen der drei Recyclingstufen nicht verändert (siehe Abbildung 42). Sowohl die Reflexpositionen als auch die Reflexbreite bleibt gleich. Die deutliche Abnahme des Massenanteils des Cobalts hat einen verminderten Effekt auf die Intensität der Reflexe, die dem Cobalt zugeordnet werden können. Die Reflexintensität nimmt nach jeder Recyclingstufe ab und erreicht das Minimum beim Diffraktogramm d). Der Katalysator, welcher beim Diffraktogramm d) gemessen wurden weist ca. die Hälfte der Cobalt Beladung auf wie der Startkatalysator. Eine Anreicherung einer Phase des Cobalts ist nicht zu erkennen, weil das Auslaugen von allen Cobalt Phasen gleichzeitig abläuft.

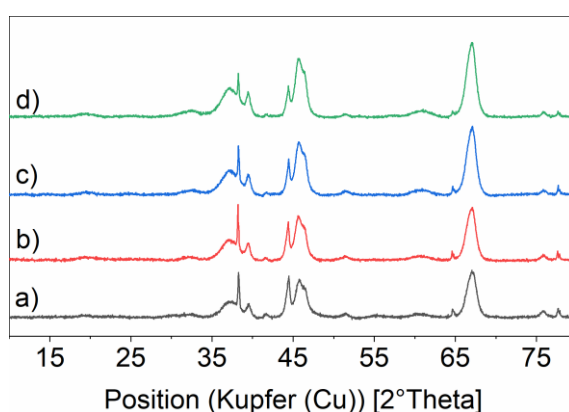


Abbildung 42: normierte XRD-Diffraktogramme der verschiedenen Katalysatoren aus dem oben beschriebenen Recyclingexperiment im reduzierten Zustand. Die Diffraktogramme der jeweiligen Katalysatoren sind markiert: a) Startkatalysator, b) 1. Katalyseschritt, c) 2. Katalyseschritt und d) 3. Katalyseschritt.

Mittels der Scherrer Gleichung wurde aus den Diffraktogrammen die mittlere Kristallitgröße der Cobalt Partikel bestimmt (siehe Tabelle 19). Es wurde ein Anstieg der mittleren Kristallitgröße schon nach der ersten Katalyse festgestellt. Jede weitere Katalyse hatte keinen Einfluss auf die Kristallitgröße. Nach der ersten Katalyse ist die hoch dynamische Mobilisierung von Cobalt von staten gegangen. Dadurch stellt sich ein Gleichgewicht zwischen in Methanol gelöstem Cobalt und dem auf der Oberfläche des Aluminiumoxids verbleibenden Cobalts ein. Dieses Gleichgewicht sorgt dafür, dass die thermodynamisch stabilste Partikelgröße an Cobalt entsteht, da diese die kleinste Oberflächenenergie aufweist. In den darauffolgenden Katalyse Zyklen ist der Prozess des Auslaugens deshalb beschleunigt. Dieser Trend wurde ebenfalls mit REM Aufnahmen bestätigt (siehe Abbildung 43).

Tabelle 19: Mittels Scherrer Gleichung aus dem Reflex der 220 Kristallphase bestimmte mittlere Kristallitgröße des metallischen Cobalts nach jedem Recyclingschritt.

Katalysator	Co Partikelgröße [nm]
Startkatalysator	6.6
1. Recyclingstufe	19.4
2. Recyclingstufe	21.5
3. Recyclingstufe	17.0

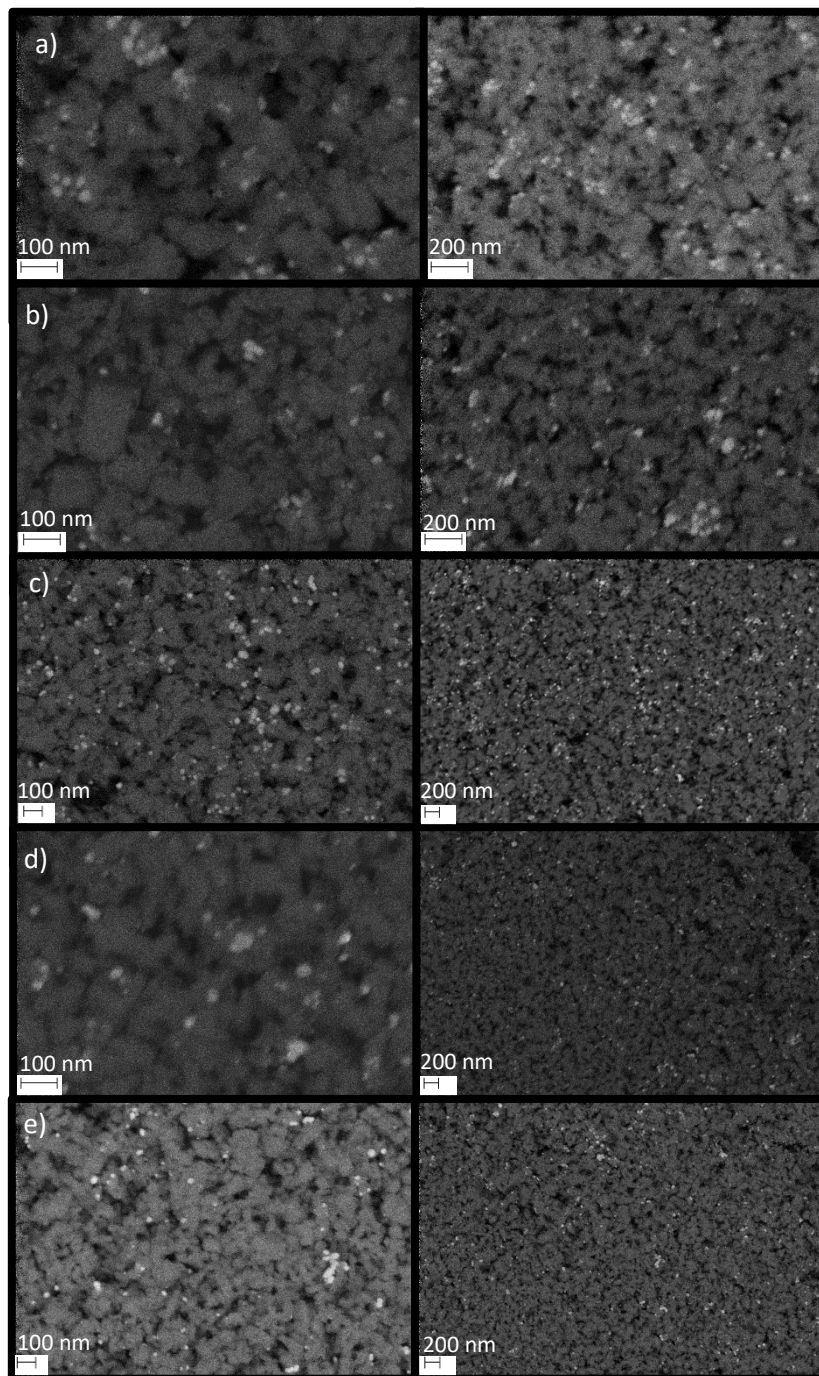


Abbildung 43: REM-Aufnahmen der Katalysatoren aus dem Recyclingexperiment nach den verschiedenen Recycling-Stufen in zwei Auflösungen. a) zeigt Aufnahmen des Startkatalysators, b) zeigt den Katalysator aus der ersten Recyclingstufe c) zeigt den Katalysator aus der zweiten Recyclingstufe und d) den Katalysator aus der dritten Recyclingstufe.

7.2.2 Testungen der auf Ceroxid geträgerten Katalysatoren

Die Aktivitäten der verschiedenen auf CeO_2 geträgerten Katalysatoren sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Testung der auf CeO_2 geträgerten Katalysatoren zeigte eine geringere Aktivität der Katalysatoren im Vergleich zu den Al_2O_3 Katalysatoren. Die RuCo und AuCo Katalysatoren zeigen die größte Produktivität. Pd und Pt als Promotoren liefern eine ähnliche Produktivität. Die relativen Konzentrationen der Produkte variieren nur minimal und sind gut vergleichbar mit den auf Al_2O_3 geträgerten Katalysatoren. Aufgrund der Redoxchemie von Ce, werden Metallnanopartikel auf CeO_2 stärker gebunden als zum Beispiel auf Al_2O_3 .^[188, 192-193] Dies führt in der CO-Hydrierung in flüssiger Phase dazu, dass das Auslaugen des Cobalts im Vergleich zu Al_2O_3 gehemmt ist. Dadurch gelangt weniger Cobalt in die methanolische Lösung als zum Beispiel bei der Nutzung von Aluminiumoxid als Trägermaterial. Die Menge des Cobalts konnte durch die Messung der Cobalt Konzentration in der Lösung nach der Reaktion nachgewiesen und mit den Versuchen der Cobalt Katalysatoren auf Aluminiumoxid verglichen werden (siehe Experimenteller Teil Kapitel 9.1.4). Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen ternären auf CeO_2 geträgerten Systeme in der Methanol-medierten CO-Hydrierung kann mit Hilfe von drei Effekten erklärt werden. Der erste große Effekt ist die stärkere Metall-Trägermaterial Interaktion, welche nicht nur vom Trägermaterial abhängt, sondern für manche Metalle stärker und manche Metalle schwächer sein kann. Ebenfalls spielt bei der Metall-Trägermaterial Interaktion die Oxidationsstufe des Metalls eine große Rolle. Der zweite Effekt, nämlich die Reduzierbarkeit der verschiedenen Katalysatorsysteme spielt ebenfalls eine große Rolle. Der dritte Effekt, welcher direkten Einfluss auf die Produktivität dieser Art von Katalysatoren hat ist die Bildung von Legierungen. All diese Effekte führen zu den unterschiedlichen Produktivitäten. Der größte Unterschied zwischen den Al_2O_3 und CeO_2 geträgerten Katalysatoren liegt beim PdCo System. Dieses zeigt bei der Verwendung von Al_2O_3 als Trägermaterial nahezu keine Produktivität in der Homologisierung von Methanol. Im Gegensatz dazu ist das PdCo System bei der Verwendung von CeO_2 als Katalysator aktiv und zeigt eine Produktivität von $13.1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Diese verschiedene Produktivität könnte an der Bildung von stabilen Cobalt Spinellen liegen, welche im Fall von CeO_2 nicht entstehen können.^[196] Dadurch ist das Auslaugen des Cobalts vom PdCo/ Al_2O_3 System eingeschränkt, da ein Einbau von Metalloxiden in das Gitter des Trägers einer der stärksten Formen von Metall-Trägermaterial Interaktionen darstellt.^[90, 121, 196]

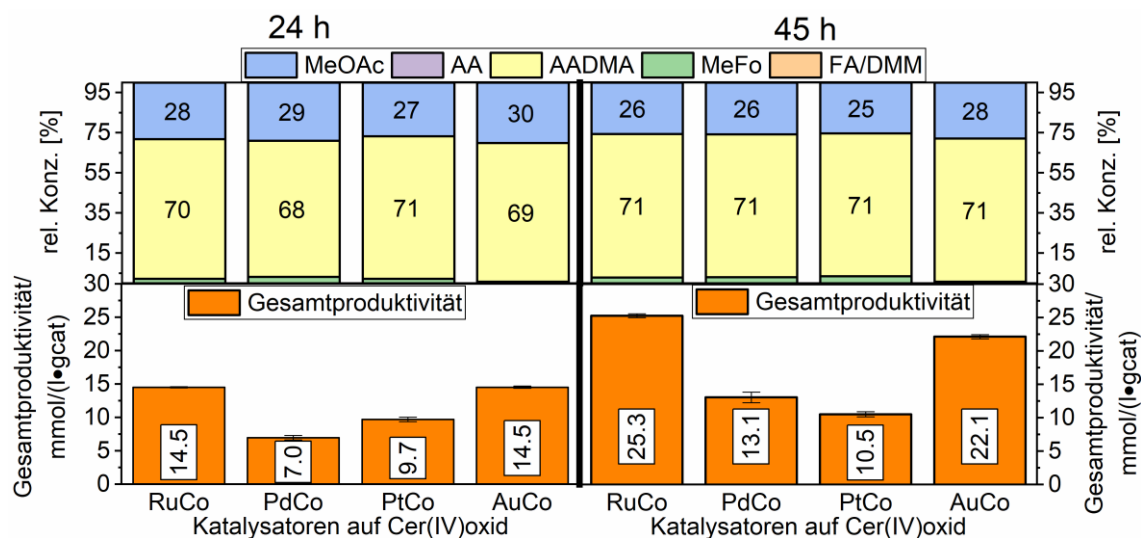


Abbildung 44: Vergleich des Effekts der verschiedenen Promotor-Metalle auf die Aktivität des Co auf CeO_2 Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 90 °C, 80 bar, CO:H_2 1:3 mit 1 g Katalysator und in 50 ml Methanol. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

Im nächsten Kapitel soll auf Parameterstudien der zwei aktivsten Katalysatoren nämlich den Gold und den Platin Katalysatoren auf Aluminiumoxid eingegangen werden. Dabei wird sowohl der Druck als auch die Temperatur der Katalysator variiert, um mehr Verständnis für die bei der Reaktion ablaufenden Prozesse zu gewinnen.

7.2.3 Parameterstudien an Gold- und Platin Cobalt Katalysatoren

Die Temperaturvariation wurde sowohl für das PtCo als auch für das AuCo auf Al_2O_3 System durchgeführt. AADMA, MeOAc und AA sind die Hauptprodukte in dieser Synthese. In Spuren wurden auch die Dimethylacetale höherer Aldehyde wie Propionaldehyd, so wie Methan bei erhöhten Temperaturen nachgewiesen. Ein Anstieg der Produktivität bei Erhöhung der Temperatur wurde festgestellt. Durch die vermehrte Bildung von DME durch die Dehydratisierungsreaktion von Methanol erhöht sich bei den Reaktionen bei höheren Temperaturen die Wasserkonzentration. Die Wasserkonzentration steigt auch aufgrund der erhöhten Produktivität der Homologisierung, welche für die Bildung von einem Molekül AADMA, MeOAc oder Methan jeweils ein 1 mol Wasser als Koppelprodukt erzeugt. Beides führt dazu, dass Hydrolyseprodukte, welche bei den Screening Experimenten bei 90 °C nicht nachgewiesen wurden, bei höheren Temperaturen nachzuweisen sind. Dazu zählt vor allem das Acetaldehyd, welches das Produkt der Hydrolyse von AADMA ist. Thermodynamisch ist die Hydrolyse von Acetalen wie das AADMA einfacher als die Hydrolyse von Ethern wie das DME. Die Katalyse verläuft beim Einsatz der beiden „heterogenen“ Katalysatoren unterschiedlich schnell. Aufgrund der gleichen aktiven Spezies, welche in der methanolischen Lösung durch das Auslaugen entsteht, kann das schnelle Erreichen des Gleichgewichtszustands (ca. 24 h) beim PtCo System nur mit dem schnelleren Auslaugen des Cobalts zusammenhängen. Im Gegensatz dazu erreicht das AuCo System die

höchste Produktivität, die nahezu identisch mit der höchsten Produktivität des PtCo Systems ist, erst nach 45 h. Beide Produktivitäten wurden bei 150 °C erreicht und liegen bei ca. $0.6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Der CO-Umsatz liegt hier bei 32%. Der Vergleich zu den Screening Versuchen, welche bei 90 °C durchgeführt wurden zeigt fast einen linearen Anstieg der Produktivität mit Erhöhung der Temperatur. Die Abnahme der Produktivität beim PtCo Katalysator vom Übergang von 24 auf 45 h könnte mit der Zersetzung der Produkte und Bildung höhermolekularer Produkte zusammenhängen. Aufgrund dessen wurde für weitere Parameterstudien ausschließlich das AuCo System genutzt.

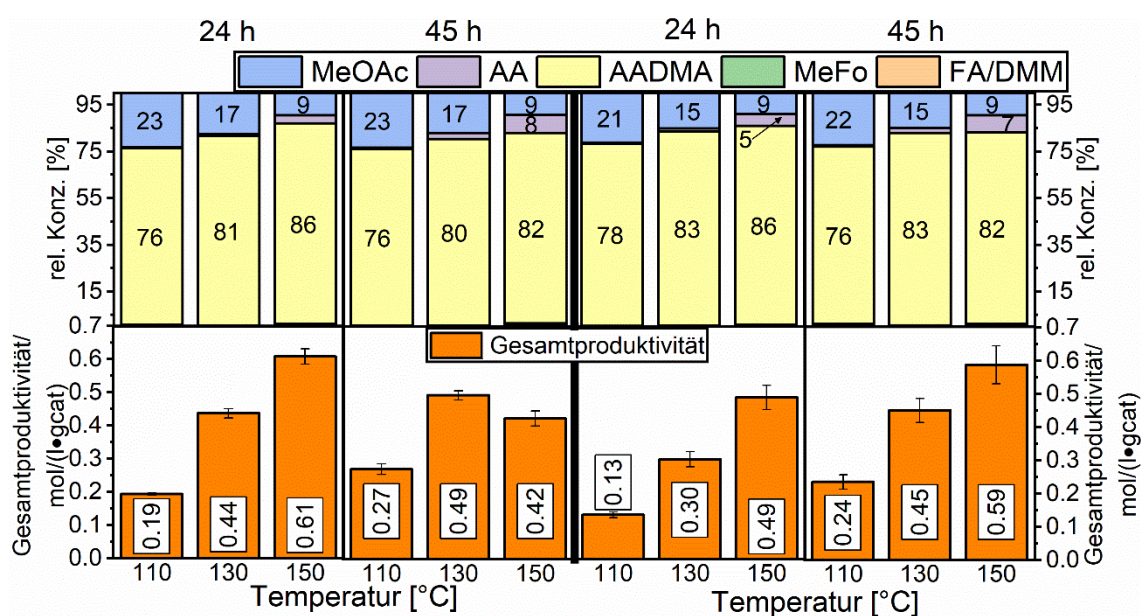


Abbildung 45: Vergleich des Effekts der Temperatur auf die Aktivität des PtCo (links) und AuCo auf Al_2O_3 Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:3 mit 0.5 g Katalysator und in 50 ml Methanol. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

Die Druckvariation wurde für das AuCo System durchgeführt. Aufgrund des Einflusses der Gaslöslichkeiten, Temperatureffekte, Aktivitätsunterschiede und weiteren Effekten ist eine reine Druckvariation in einem Batch-Autoklav schwierig zu realisieren. So wurde eine Startdruckvariation mit Verdünnung durchgeführt, um einen Eindruck über den Effekt des Startdruckes auf die Reaktionskinetik und dem Einstellen des Gleichgewichts hat. Zuerst wurden alle drei Reaktoren mit 50 ml Methanol, dem AuCo Katalysator und mit 40 bar eines 1:1 $\text{CO}:\text{H}_2$ Gemisches befüllt. Der Startdruck wurde im zweiten Reaktor auf 50 bar angehoben mit Argon und im dritten Reaktor auf 60 bar. Dies beeinflusst direkt die Kinetik der Reaktion und liefert eine Grundlage für den Vergleich der Experimente. Außerdem wurde in allen Reaktoren die gleiche Menge an Eduktgas vorgelegt. Die Variation des Drucks hat auf die relativen Konzentrationen der Produkte keinen großen Einfluss. Mit Voranschreiten der Reaktion wird mehr Acetaldehyd als Hydrolyseprodukt des AADMA nachgewiesen. Die Gründe hierfür wurden schon erläutert. Die Produktivität nimmt ebenfalls mit Voranschreiten der Reaktion zu und erreicht ihr Maximum bei dem Versuch mit 60 bar Startdruck von $0.9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Der Effekt des Startdruckes auf die Produktivität ist jedoch schon nach 3 h sichtbar.

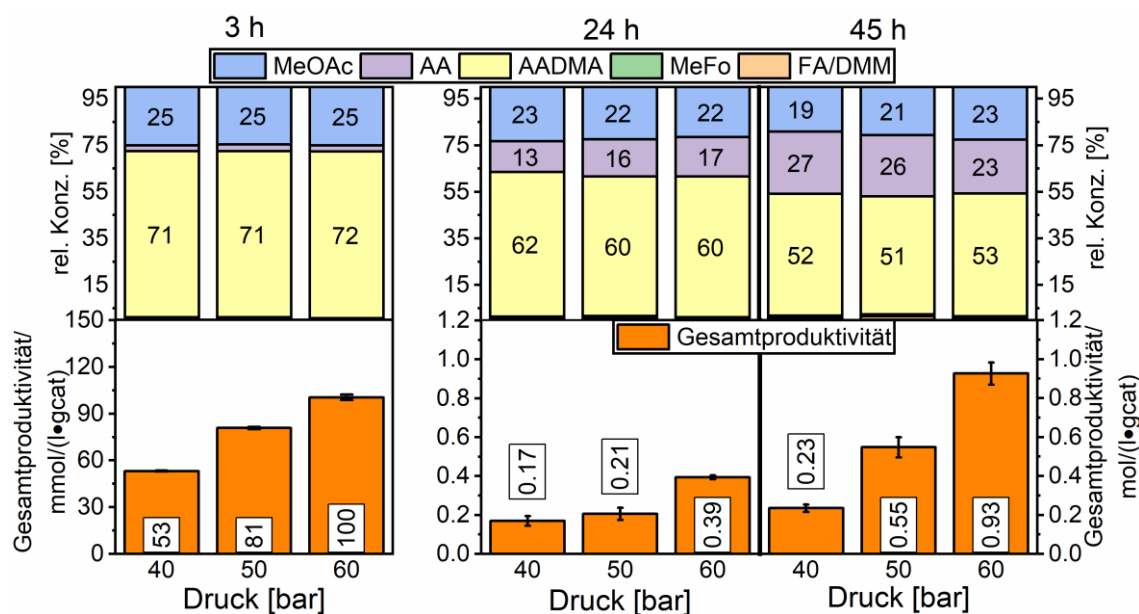


Abbildung 46: Vergleich des Effekts des Drucks auf die Aktivität AuCo auf Al_2O_3 Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1 mit 0.5 g Katalysator und in 50 ml Methanol. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

Da die Reaktion bewiesenermaßen in der homogenen Phase abläuft und das Nutzen eines „heterogenen“ Katalysators, welcher nur als Cobalt Reservoir dient, das System verkompliziert, wurde für weitere Untersuchungen der Reaktion ein Modellsystem genutzt. Es ist bekannt, dass unter bestimmten Synthesegas Atmosphären Carbonylhydride des Cobalts entstehen können.^[197-198] Um zu untersuchen, ob diese Hydride auch beim Leaching entstehen, wurde Dicobaltoctacarbonyl als Modellkatalysator ausgewählt. Dieser zweikernige Komplex kann über verschiedene Wege zu Cobaltaten oder Hydriden aktiviert werden. Ebenfalls lässt sich mit Hilfe des Modellkatalysators unter den Reaktionsbedingungen eine genau definierte Cobaltkonzentration in der methanolischen Lösung erzeugen.

7.3 Testungen am Dicobaltoctacarbonyl

Aus den Experimenten mit dem „heterogenen“ Katalysator wird ersichtlich, dass eine gewisse Menge an Cobalt in Lösung vonnöten ist, um die Homologisierung effizient zu katalysieren. Durch Bestimmung der ausgelaugten Menge konnte die Konzentration an Cobalt in der Lösung bestimmt werden. Daraus wurde ein Bereich eingegrenzt in dem die notwendige Menge an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eine ähnliche Aktivität ergeben würde. Dieser Bereich wird in den ersten Experimenten untersucht, um eine Einwaage für weitere Experimente zu bestimmen. Der Bereich umfasste 30-300 mg des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Einwaage, welcher im Folgenden untersucht wird. Dazu wurden 30, 60, 150 und 300 mg des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eingewogen und in der Homologisierung von Methanol getestet. Die Produktivitäten dieser Versuche werden nach 3 h, 24 h und 44 h in Abbildung 47 verglichen. Die Erhöhung der Katalysatormenge führt zu einer Verbreiterung des Produktspektrums hin zu höheren Aldehyden, Fischer-Tropsch Produkten und weiteren nicht nachweisbaren Produkten womit die Produktivität zu den Produkten der Methanol Homologi-

sierung sinkt. Die größte Produktivität zu den Hauptprodukten wird im Falle von 30 mg erzielt. Die relative Konzentration von Acetaldehyd nimmt mit der Zugabe von größeren Mengen an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu. Aufgrund der hohen Aktivität zur Bildung von Fischer-Tropsch Produkten und von höheren Aldehyden ist die Bildung von Wasser im Falle der 150 und 300 mg Ansätze am größten. Wasser wiederum hydrolysiert das AADMA und bildet AA und Methanol. Für weitere Untersuchungen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden 30 mg als ideale Katalysatormenge definiert, da bei dem 30 mg Versuch die höchste Produktivität und die höchste Selektivität zu den Produkten der Homologisierung gemessen wurde.

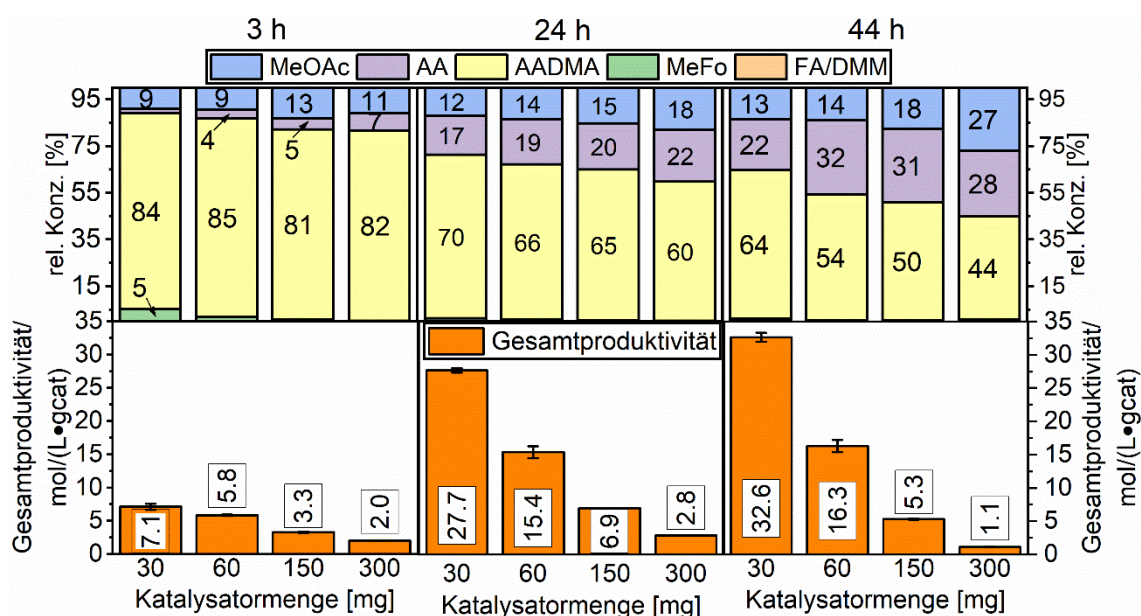


Abbildung 47: Vergleich des Effekts der Katalysatormenge des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1 in 50 ml Methanol.

Neben dem Effekt der Einwaage auf die Homologisierung von Methanol treten ebenfalls interessante komplexbildende Reaktionen auf. Das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ist in Methanol nur schlecht löslich, erst durch Hydrierung zum Hydrid $\text{HCo}(\text{CO})_4$ entsteht ein polarer azider Komplex, welcher in Methanol löslich ist.^[199] Beim Versuch mit 300 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde ein unvollständig aufgelöster Feststoff am Ende der Reaktion im Reaktor und am Rührer beobachtet. Die bläulich violette Farbe deutet auf eine $\text{Co}(\text{II})$ Spezies hin, welche durch Disproportionierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entsteht (siehe Abbildung 48). Dazu werden jedoch basische Liganden benötigt um die Lewis-Säure $\text{Co}(\text{II})$ in Lösung zu stabilisieren. Diese Disproportionierung spielt eine große Rolle in der Aktivierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in protischen Lösungsmitteln wie Methanol und ist in der Literatur mit spektroskopischen Methoden schon untersucht.^[197-198] Im Zusammenhang mit der Diskussion des Reaktionsmechanismus wird nochmal genauer auf diese Reaktion eingegangen.

7.3 Testungen am Dicobaltoctacarbonyl



Abbildung 48: Fotografie des Rührers nach 44 h im Versuch mit 300 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Um die beiden völlig verschiedenen Katalysatoren besser zu vergleichen, wurden die Experimente mit dem „homogenen“ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und „heterogenen“ PtCo Katalysator gegenübergestellt (siehe Abbildung 49). Zwei offensichtliche Unterschiede sind zu erkennen. Erstens die Produktivität des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ist größer als die Produktivität des PtCo Systems. Um diesen Effekt besser zu erklären, wurden die Cobalt Konzentrationen in den methanolischen Lösungen nach 46 h in beiden Fällen mittels ICP-OES bestimmt. Beim PtCo System wurde eine niedrigere Cobalt Konzentration von $178 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ im Vergleich zum $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Versuch von ca. $252 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ gemessen. Dies erklärt die niedrigere Aktivität des „heterogenen“ Systems im Vergleich zum homogenen Katalysator.

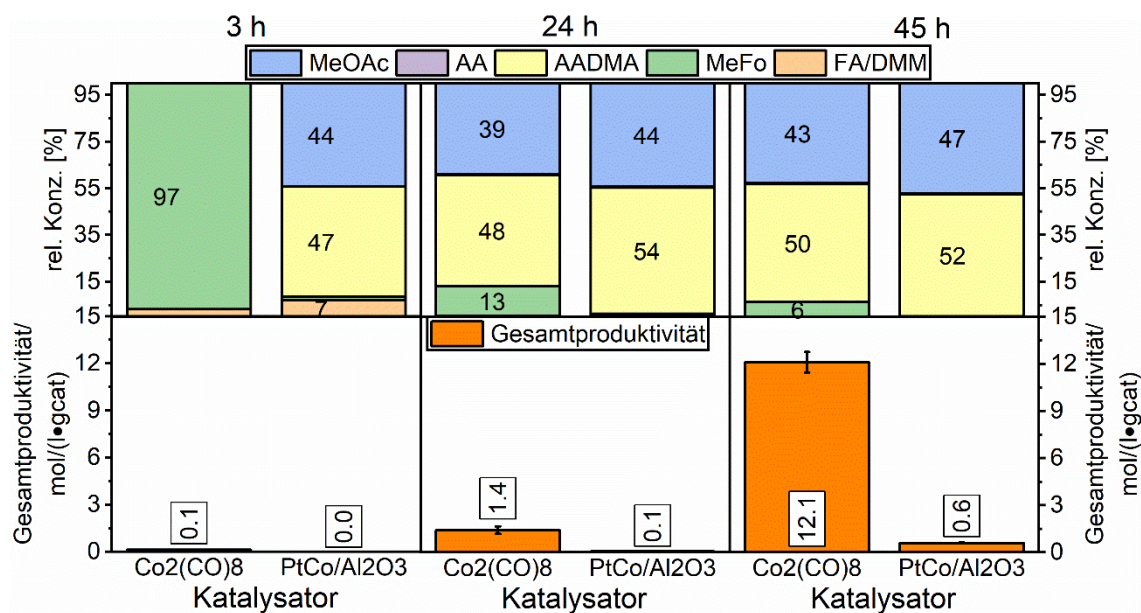
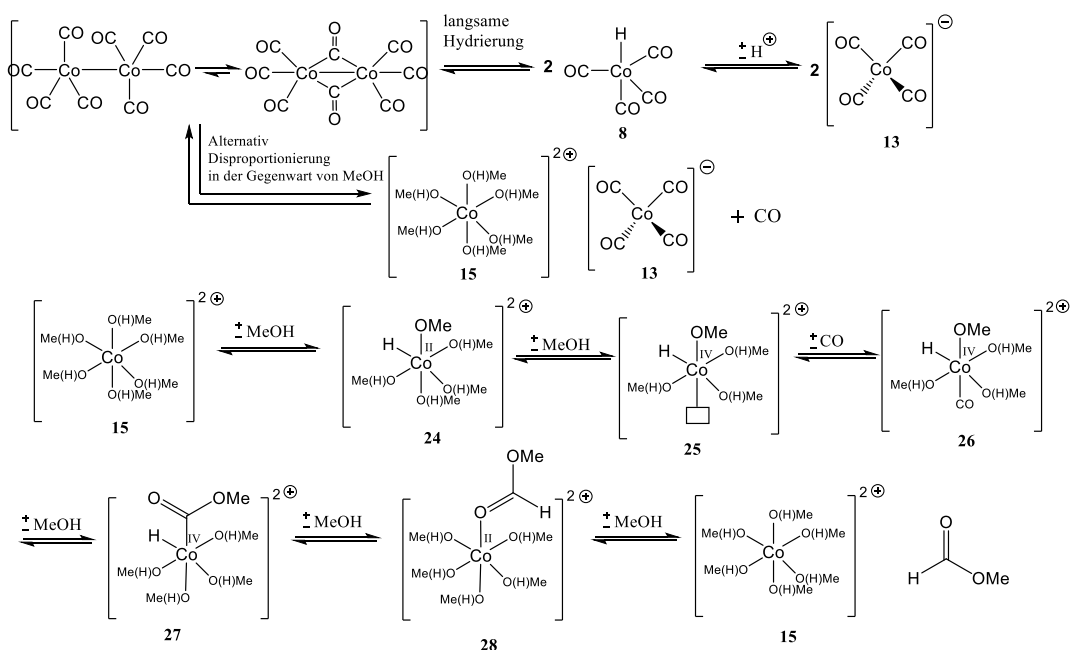


Abbildung 49: Vergleich des Effekts der Katalysatorart in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 110 °C, 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1 in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 0.5 g PtCo auf Al_2O_3 und 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Der zweite Unterschied zwischen dem homogenen und heterogenen System ist die Bildung von Methylformiat (MeFo) im Falle des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, welches beim „heterogenen“ Katalysator nicht beobachtet wird. Die Bildung dieses Produkts aus der reinen Carbonylierungsreaktion von Methanol wird nur im Anfangsstadium der Homologisierung von Methanol mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ beobachtet. Es ist also ein Effekt, welcher während der Initiierungsphase des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ auftritt. Es wurden Versuche durchgeführt, um dieses Verhalten des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ besser zu verstehen. Die erste These, die geprüft wurde, war dass der Einsatz von Al_2O_3 als Trägermaterial beim „heterogenen“ Katalysator die Bildung von MeFo inhibiert. So wurde $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einer vergleichba-

ren Menge von Al_2O_3 in der Homologisierung von Methanol eingesetzt und es wurde keine Veränderung in diesem Verhalten festgestellt (siehe Anhang Abbildung 89). Der Katalysator produzierte im Anfangsstadium weiterhin MeFo. Die zweite Annahme war, dass durch das Auslaugen von Cobalt von der Oberfläche des „heterogenen“ Katalysators direkt das Hydrid $\text{HCo}(\text{CO})_4$ entsteht, welches die aktive Spezies in der Reaktion darstellt.^[199-200] Im Gegensatz dazu muss das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ noch aktiviert werden. In Schema 23 ist ein möglicher Reaktionspfad zur Erklärung der initialen Bildung von MeFo gezeigt. Die Hydrierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Bildung der aktiven Spezies $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ist eine langsame Reaktion, weil ein thermodynamisch stabiler Komplex hydriert werden muss, dazu muss sich eine genügend hohe Konzentration an gelöstem Wasserstoff im protischen Lösungsmittel Methanol befinden. Schneller dahingegen ist die Disproportionierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ diese führt wie oben beschrieben zur Bildung einer $\text{Co}(\text{II})$ Spezies. Das $\text{Co}(\text{II})$ wird im Verlauf der Reaktion ebenfalls zu Cobaltate(-I) reduziert. Diese Spezies kann aber solange die Konzentration hoch genug ist die Bildung von MeFo nach gezeigtem Mechanismus katalysieren (siehe Schema 23). Nach der Disproportionierung entsteht der Hexamethanalcobalt(II) Komplex (**15**). Dieser kann durch Aktivierung von Methanol in Form einer Methoxyspezies und Anlagerung von CO den Komplex **26** erzeugen. Nach Insertion von CO und einer reduktiven Eliminierung wird wieder der Komplex **15** generiert. Über den Verlauf der Reaktion wird der Komplex **15** ebenfalls zu Cobaltat **13** reduziert, wodurch die Bildung von MeFo zum Erliegen kommt.^[197-198]



Schema 23: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Erklärung der initialen Bildung von MeFo bei der Nutzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Um den Unterschied zwischen dem „heterogenen“ und homogenen Katalysator besser zu verstehen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen das Triphenylphosphin (PPh_3) eingesetzt wurde. Dieser sollte aufgrund seiner Sterik die Homologisierung von Methanol deutlich verlangsamen. In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der vier Experimente zusammengefasst. Es

7.3 Testungen am Dicobaltoctacarbonyl

werden Experimente des „heterogenen“ Katalysators und des homogenen Katalysators verglichen mit und ohne Zugabe von Triphenylphosphin. Die Zugabe des Liganden zeigt erwartungsgemäß eine Verlangsamung der Reaktion durch Einsatz des Liganden. Dies spricht für eine rein homogen katalysierte Reaktion. Triphenylphosphin bindet an die molekularen Cobalt Zentren und verhindert so das Voranschreiten der Katalyse. Interessant ist ebenfalls der Vergleich des Einflusses des Liganden auf das homogene und „heterogene“ System. Nach 46 h wird beim „heterogenen“ System die gleiche Produktivität, egal ob mit oder ohne Liganden gemessen. Im Gegensatz dazu wird die Homologisierung von Methanol im Falle des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ fast vollständig inhibiert. Dadurch wird deutlich, dass das Triphenylphosphin die Aktivierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ inhibiert und jegliche katalytische Aktivität gehemmt wird. Im Gegensatz dazu findet trotz des Einsatzes des Triphenylphosphin ein Auslaugen des heterogenen Katalysators statt. Dieses Auslaugen gibt weiterhin die katalytisch aktive Substanz in die Lösung ab, aber das ausgelaugte Cobalt wird wie beim $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vom PPh_3 blockiert bzw. für die Homologisierung inhibiert. Das Triphenylphosphin ist in der Lage das ausgelaugte Cobalt aus dem Gleichgewicht in einen gut löslichen Komplex zu binden. Dadurch laugt immer mehr Cobalt aus dem heterogenen Katalysator aus, sodass sich wieder ein Gleichgewicht zwischen dem ausgelaugten Cobalt und dem geträgerten Cobalt einstellt. So wird ständig neues Cobalt in die Lösung ausgelaugt, welches schließlich eine höhere Konzentration erreicht als das Triphenylphosphin und somit vom Triphenylphosphin nicht mehr inhibiert werden kann.

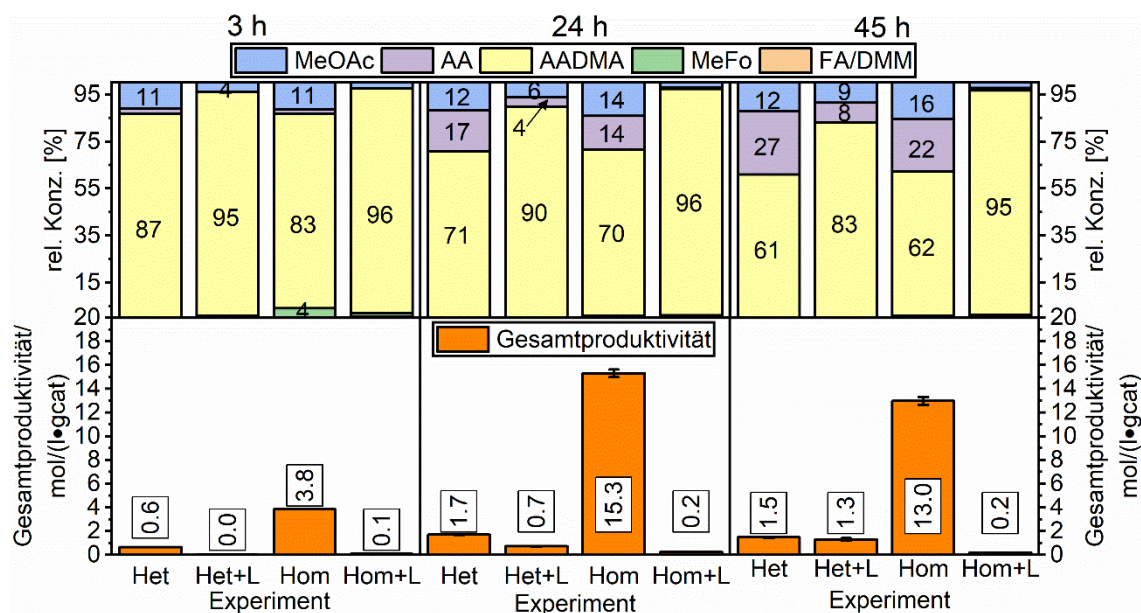


Abbildung 50: Vergleich des Effekts von Triphenylphosphin auf den homogenen und „heterogenen“ Katalysator in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1 in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 0.5 g AuCo auf Al_2O_3 und 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und in den Experimenten welche mit +L markiert sind wurde 175 mg PPh_3 hinzugefügt.

Die Variation der Temperatur am $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Katalysator zeigte weitere interessante Details, die zum Verständnis des Reaktionsmechanismus beitragen (siehe Abbildung 51). Zuallererst ist wie bei den „heterogenen“ Katalysatoren ein linearer Anstieg der Produktivität mit Zunahme der

Temperatur zu erkennen. Außerdem ist zu erkennen, dass in den initialen 3 h bei allen hier getesteten Temperaturen ausschließlich MeFo gebildet wird. Der Versuch bei 90 °C zeigt auch nach 45 h fast ausschließlich MeFo bei einer vernachlässigbaren Produktivität. Nach Beenden des Versuches wurde festgestellt, dass noch ungelöstes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ am Boden des Reaktors vorhanden war. Dies spricht dafür, dass die Hydrierreaktion zur Bildung der aktiven Spezies $\text{HCo}(\text{CO})_4$ bei 90 °C sehr langsam ist. Erst bei 110 °C wird genug des Hydrids erzeugt, um die Katalyse der Reaktion zwischen 3 und 24 h zu starten. Diese unterschiedlich lange Initiierungsphase bei verschiedenen Temperaturen lässt sich mit dem Einsatz von Trimethylorthoformiat genauer bestimmen (siehe Kapitel 7.3.2). Der Vergleich zur Temperaturvariation am „heterogenen“ Katalysator zeigt, dass bei 90 °C und dem Einsatz von „heterogenen“ Katalysatoren eine höhere Produktivität in der Homologisierung gemessen wurde. Im Gegensatz dazu wird für das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ keine Produktivität gemessen. Das Auslaugen von Cobalt ist demnach bei 90 °C aktiv, wobei die Aktivierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei dieser Temperatur keine Rolle spielt. Durch einfache thermodynamische Approximationen kann diese Beobachtung zum Teil erklärt werden (siehe Kapitel 7.3.1).

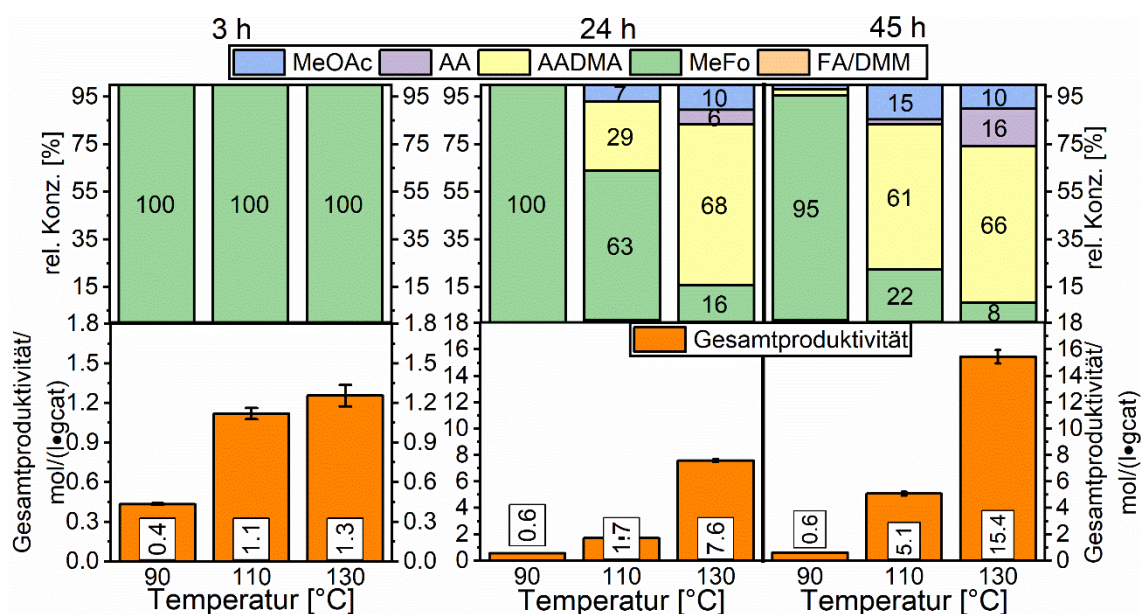
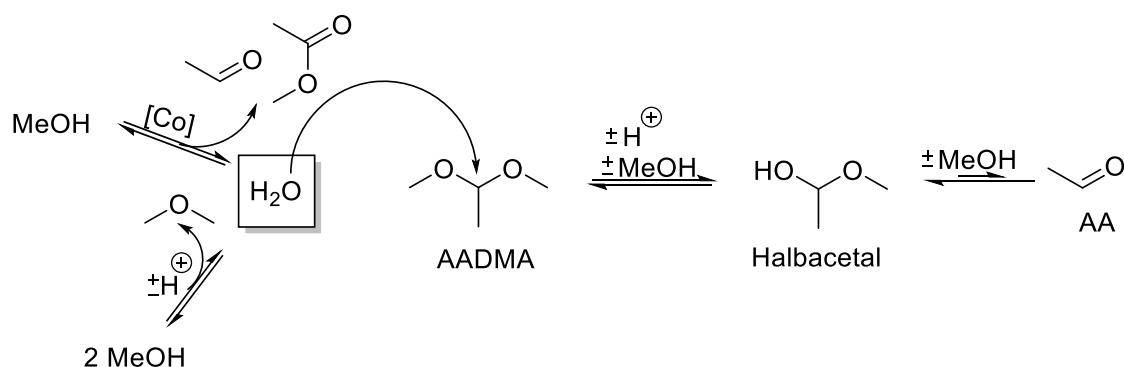


Abbildung 51: Vergleich des Effekts der Temperatur auf den homogenen Katalysator in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1 in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

Weiterhin kann das Auftauchen von AA bei höheren Temperaturen beobachtet werden, welches bei den Versuchen bei 90 und 110 °C nur in Spuren nachzuweisen ist. Dies hängt mit der erhöhten Produktivität zusammen, welche eine erhöhte Konzentration des Wassers zur Folge hat. Die erhöhte Konzentration an Wasser fördert die Rückreaktion der Acetalisierung des AADMA zum Halbacetal. Dieses zerfällt im Injektor des Gaschromatographen zu AA und MeOH, welche aufgrund ihrer unterschiedlichen Polaritäten und Siedepunkte auf der Chromatographie Säule voneinander getrennt werden können (siehe Schema 24).



Schema 24: Die Wasser bildenden Reaktionen und der Einfluss des Wassers auf die Verteilung zwischen AADMA und AA. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

In Abbildung 52 ist der Einfluss des Drucks auf die Homologisierung von Methanol gezeigt, welche mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysiert wird. Aufgrund des Umsatzes von gasförmigen Stoffen in der Homologisierung von Methanol zu Acetaldehyd und Methylacetat wird eine Erhöhung der Reaktionsrate mit Erhöhung des Druckes erwartet. Die Produktivitäten zeigen den erwarteten Trend, jedoch ist der Trend weniger deutlich. Nach etwa 24 h liegen die Produktivitäten nahe beieinander. Die relativen Konzentrationen spiegeln den Trend der Produktivitäten wider. Nach 3 h ist nahezu ausschließlich die Bildung von MeFo zu beobachten. Jedoch ist zu erkennen, dass bei der Reaktion bei 60 bar die Produkte der Homologisierung schon nach 3 h nachgewiesen werden können, welche bei den Versuchen bei 40 und 50 bar nach 3 h nicht nachgewiesen wurden. Nach 24 h ist aufgrund der nahezu identischen Produktivitäten auch nahezu die gleichen relativen Konzentrationen der Produkte gemessen worden. Nach 47 h ist der Unterschied in den relativen Konzentrationen mit dem steigenden Wassergehalt im Reaktor zu erklären. Aufgrund der erhöhten H_2 -Gaslöslichkeit bei höheren Drücken kann davon ausgegangen werden, dass die Hydrierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu zwei Molekülen $\text{HCo}(\text{CO})_4$ bei erhöhten Drücken schneller abläuft. Dies liegt daran, dass die Konzentration von H_2 im Methanol durch Erhöhung des Gesamtdruckes im System ansteigt und so das Gleichgewicht der Reaktion beeinflusst wird.

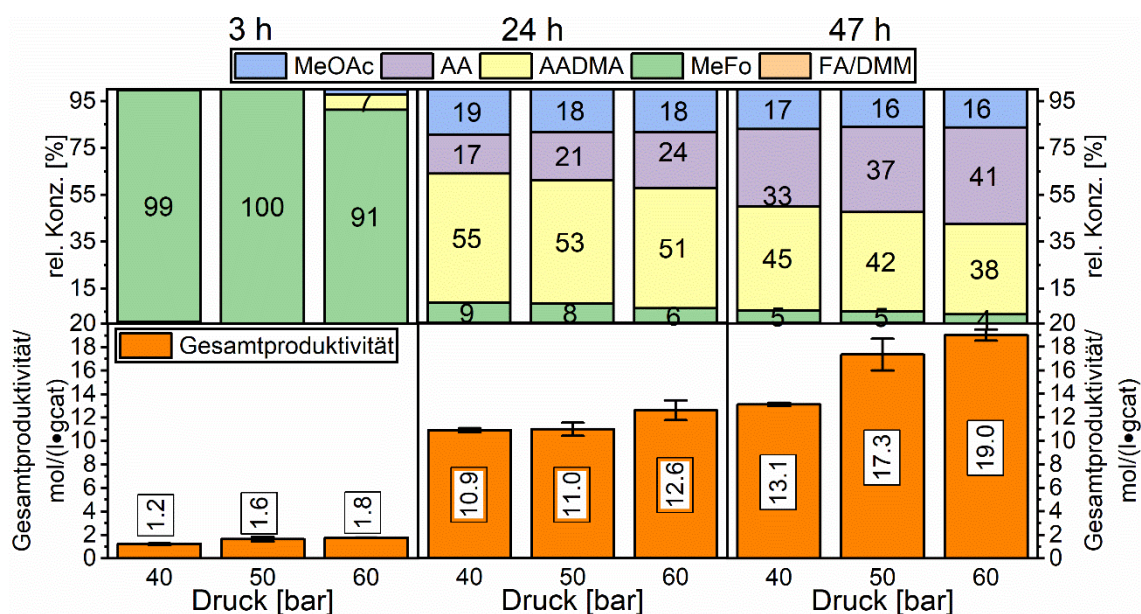


Abbildung 52: Vergleich des Effekts des Drucks auf den homogenen Katalysator in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, CO:H₂ 1:1 in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 30 mg Co₂(CO)₈.

Die Variation des Partialdruckes von CO hatte deutliche Einflüsse auf sowohl die relativen Konzentrationen der Produkte als auch auf die Gesamtproduktivitäten der Reaktion (siehe Abbildung 53). Beginnend beim Versuch ohne den Zusatz von H₂ ist die zweitniedrigste Produktivität nach 45 h gemessen worden. Die Produktverteilung verschiebt sich zu den Produkten, die nur aus Methanol und CO erzeugt werden. Darunter MeFo und MeOAc, Spuren an AADMA konnten ebenfalls nach 45 h nachgewiesen werden. Das AADMA entsteht durch Nebenreaktionen, die Wasserstoff erzeugen, wie zum Beispiel die Dehydrierung von MeOH zu FA. Diese Spuren an H₂ können am Ende der Reaktion in der Gasphase nachgewiesen werden und sind der Grund für die Bildung von AADMA im Falle der Dosierung von reinem Kohlenstoffmonoxid. Eine 9% Zugabe von H₂ erhöht die relative Konzentration von AADMA deutlich auf 23%. Das Hauptprodukt ist weiterhin das MeOAc. Durch eine weitere Erhöhung des H₂ Partialdruckes auf 20% wurde die höchste Gesamtproduktivität dieser Versuchsreihe nach 45 h gemessen. Jedoch ist dieser Versuch gleichzeitig der Versuch mit der gleichmäßig verteiltesten relativen Konzentrationen für die Produkte MeOAc und AADMA/AA. Nach 3 h bietet sich ein anderes Bild, dort zeigt der Versuch mit der 50% Mischung die höchste Produktivität, jedoch sind die Differenzen der Produktivitäten zwischen den Versuchen mit 80%, 75% und 50% CO Anteil klein. Eine weitere Erhöhung des H₂ Partialdruckes auf 25, 50 und schließlich auf 75% zeigt eine deutliche Erhöhung der relativen Konzentrationen des AADMA. Diese Erhöhung der relativen Konzentration geht mit dem Verlust der sehr hohen Produktivität einher. Zum Beispiel zeigt der Versuch mit 75% H₂ Anteil nach 45 h die höchste relative Konzentration zu Acetaldehyd Produkten von ca. 96% jedoch nur eine Gesamtproduktivität von 17.1 mol·l⁻¹·g_{cat}⁻¹. Bei einer weiteren Erhöhung des H₂ Partialdruckes auf 91% kommt die Homologisierung vollständig zum Erliegen und nur MeFo konnte in Spuren nachgewiesen werden. Bei diesem Versuch zeigte die Untersuchung der flüssigen und gasförmigen Phase keine weiteren Reaktionen. Bei Versuchen mit

niedrigem CO-Partialdruck (25 und 9%) wurden nach Beenden der Reaktion an den Reaktorwänden und Rührern ein Niederschlag aus Cobalt Nanopartikel nachgewiesen, aufgrund der niedrigen Gesamtproduktivität bei diesen Versuchen kann davon ausgegangen werden, dass dies eine Form der Katalysator Deaktivierung darstellt und bei den gezeigten Temperaturen die Cobalt Nanopartikel nicht an der Homologisierung von Methanol oder anderen Reaktionen teilnehmen.

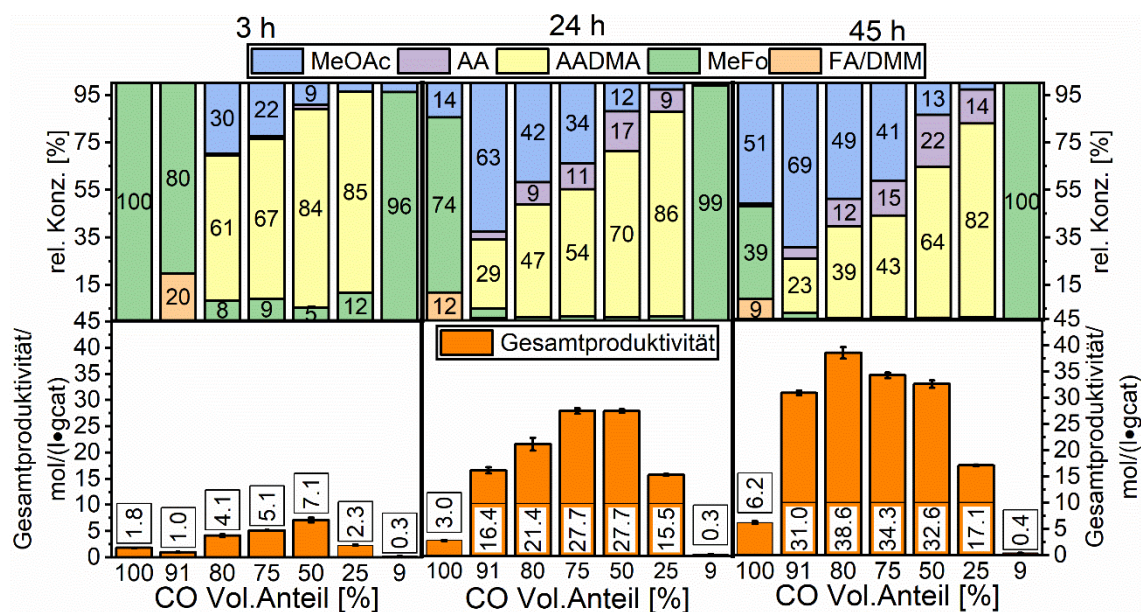


Abbildung 53: Vergleich des Effekts des CO Partialdruckes auf den homogenen Katalysator in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar in 50 ml Methanol mit dem Einsatz von 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

7.3.1 Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen und Erklärung der experimentellen Resultate²

In diesem Kapitel sollen mit Hilfe der Dichtefunktional Theorie (DFT) experimentelle Beobachtungen erklärt und ein Reaktionsmechanismus aufgestellt werden. Die experimentelle Beobachtung, dass die Produktivität von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 90 °C nicht gegeben ist, jedoch aber geträgerte Cobalt Katalysatoren wie das PtCo oder das AuCo System Aktivität in der Methanol Homologisierung zeigen, wurde durch eine thermodynamische Approximation untersucht. Diese Methode bietet sich als erste Annäherung gut an, da die genaue Modellierung des Prozesses des Auslaugens mittels DFT mit vielen Hürden verbunden ist. Die Approximation mittels thermodynamischer Berechnung zeigte, dass die Enthalpie für die Hydrierung also die Aktivierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei gleichen Bedingungen schwieriger ist als das Auslaugen eines Cobalt

² Dieses Kapitel basiert auf dem DFT-Teil, dessen Berechnungen von Jelena Jelic durchgeführt wurden, der Publikation: Sheikh, K.A.; Zevaco, T.A.; Jelic, J.; Studt, F.; Bender, M. Efficient noble metal promoted bimetallic cobalt catalysts in the selective synthesis of acetaldehyde dimethyl acetal. RSC Adv., 2023,13, 22698-22709.

Atoms von einer Ecke eines Nanopartikels unter Einfluss von CO, H₂ und Bildung von HCo(CO)₄ (siehe Abbildung 54). Die Bestimmung der Barriere der Hydrierung von Co₂(CO)₈ wurde mit 26.1 kJ·mol⁻¹ bestimmt, eine experimentelle Bestimmung dieser Barriere ergab den Wert von 27.6 kJ·mol⁻¹.^[201]

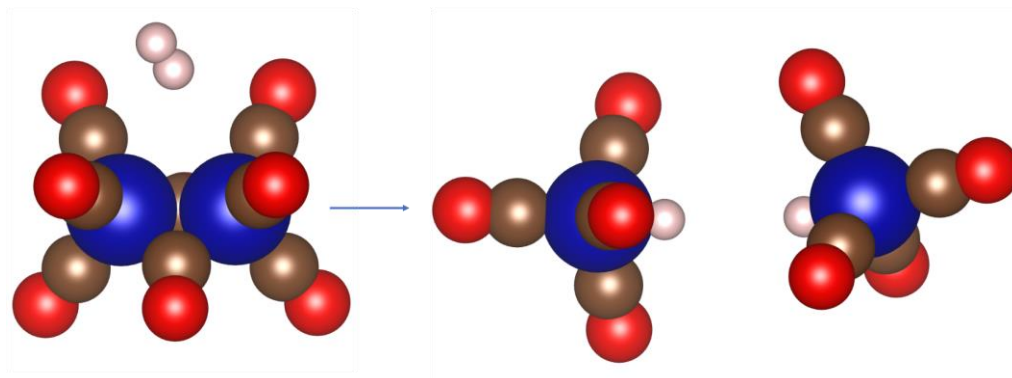
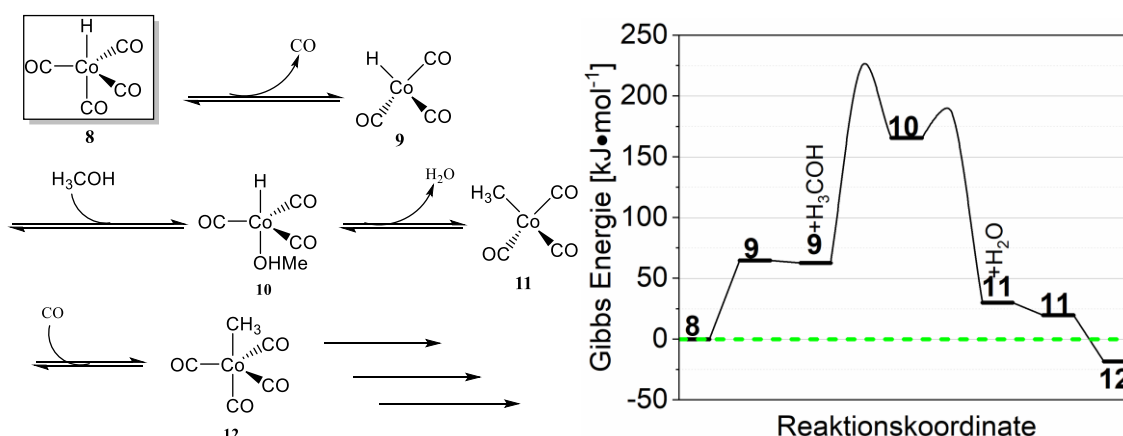


Abbildung 54: Kugelmodell des Hydrierprozesses des Co₂(CO)₈ Komplexes als eine Möglichkeit das in der Homologisierung inaktive Co₂(CO)₈ in das aktive Hydrid HCo(CO)₄ zu überführen. Abbildung adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

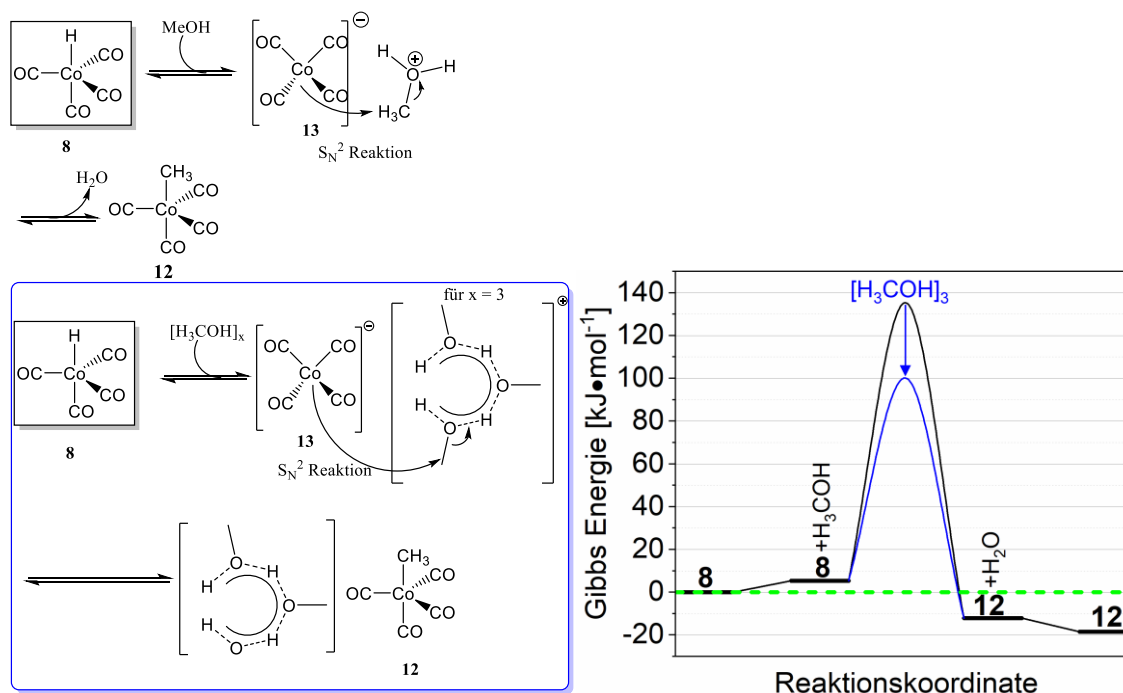
Mit Hilfe von DFT Berechnungen wurde der Reaktionsmechanismus näher untersucht. Eine Literaturrecherche ergab, dass bei der Hydroformylierung ebenfalls ähnliche Cobalt basierte Katalysatorsysteme zum Einsatz kommen. HCo(CO)₄ wird auch dort als aktive Spezies postuliert. Der Reaktionsmechanismus beginnt mit der Abstraktion eines CO Liganden und Bildung eines tetraedrischen HCo(CO)₃ Komplexes, welcher durch Anlagerung des Olefins, anschließender oxidativer Addition und Hydrid Übertragung als Alkyl ligand am Cobalt Zentrum bindet. Nach Insertion von CO und reduktiver Eliminierung des Aldehyds entsteht aus einem Olefin ein Aldehyd, mit einer verlängerten Kohlenstoffkette. Hierbei wird zwischen dem Markownikov und Anti-Markownikov Isomer des Aldehyds unterschieden.^[202-204] Nach der Abstraktion des CO Liganden, welcher der energieaufwendigste Schritt bei der Hydroformylierung ist, sind alle darauffolgende Schritte spontan ablaufende Schritte. Wird für die Homologisierung von Methanol von der gleichen Initiierung ausgegangen und der Mechanismus vervollständigt wird sichtbar, dass nicht nur die die Abstraktion des CO Liganden ein energieintensiver Schritt ist, sondern auch der direkt darauffolgende Schritt. Dies macht den Mechanismus der Hydroformylierung für die Homologisierung von Methanol unwahrscheinlich.^[202, 204]



Schema 25: Darstellung des Mechanismus der Hydroformylierung zur Bildung der Methyl-Cobalt Spezies **12** und das dazugehörige Gibbs Energie Diagramm.^[79, 205-206] Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

Ein wichtiger Aspekt, welcher in den einleitenden Kapiteln immer wieder auftritt, ist das Hinzufügen von Halogeniden, welche die Homologisierung von Methanol beschleunigen. Hierbei ist das Iodid als Promotor am besten geeignet.^[205] Basierend auf dieser Information kann ein Reaktionsmechanismus für die Homologisierung von Methanol ohne den Einsatz von Halogeniden aufgestellt werden. Da Iodid auch beim Cativa Prozess ein wichtiger Promotor ist, und dort die gleichen Edukte eingesetzt werden (ohne Wasserstoff), kann davon ausgegangen werden, dass die Initiierung der Methanol Homologisierung dem Start des Cativa Prozesses ähnelt.^[207] Die Katalysatorsysteme, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, zeigten auch ohne den Einsatz von Halogeniden als Ko-Katalysatoren eine Aktivität in der Homologisierung. Mit diesen Informationen wurde bei der Initiierung der Homologisierung von einer Protonierung des Methanols ausgegangen, dass so entstandene Oxonium-Ion, kann aufgrund der protischen Umgebung und der vorhandenen Wasserstoff-Brücken-Bindungen die Ladung delokalisieren und ist dadurch stabilisiert.^[199] Mittels DFT wurde die Barriere der Protonierung eines Methanol Moleküls in der Gasphase berechnet. Diese lag bei 135 kJ·mol⁻¹. Wird nun statt einem Methanol Molekül mit drei Methanol Molekülen, in der Umgebung des Oxonium-Ions ausgegangen, sinkt die Barriere schon auf 100 kJ·mol⁻¹. Hierbei sollte jedoch erwähnt werden, dass nur eine molekulardynamische Berechnung den vollständigen Einfluss des Lösungsmittels auf diese Barriere wiedergeben kann. Nach Bildung des Oxonium-Ions durchläuft der Mechanismus eine S_N2 Reaktion durch den nukleophilen Angriff des [Co(CO)₄]⁻ an der Methylgruppe des Oxonium-Ions unter Bildung des neutralen trigonal bipyramidalen Komplexes H₃C-Co(CO)₄. Bei diesem Schritt sind zwei wichtige Eigenschaften des HCo(CO)₄ bzw. der korrespondierenden Base [Co(CO)₄]⁻ wichtig. Die Azidität des Hydrids spielt eine entscheidende Rolle bei der Protonierung des Methanol Moleküls. In der Literatur wird das Hydrid HCo(CO)₄ in organischen protischen Lösungsmitteln wie Methanol als äußerst azide diskutiert, dessen Azidität sich in der gleichen Region wie konzentrierte Salpetersäure in Methanol abspielt.^[199] Der zweite wichtige Aspekt ist die Nukleophilie des [Co(CO)₄]⁻, welche wichtig für die Geschwindigkeit des nukleophilen Angriffs ist. Hierbei sollte erwähnt werden, dass es sich bei dem Anion ebenfalls um einen 18 Valenzelektronen Komplex handelt. Trotz dieser stabilen Konfiguration macht die

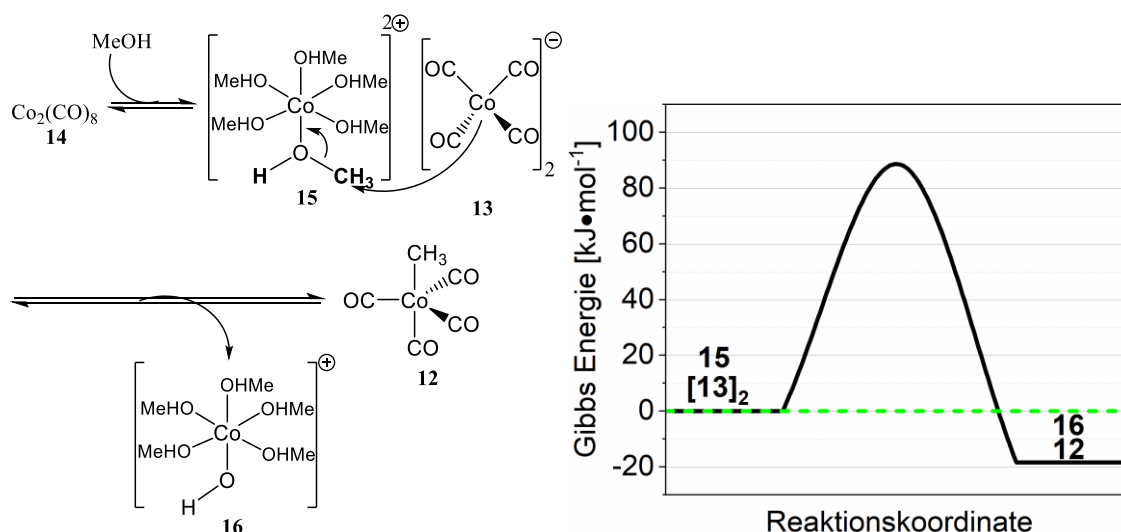
erhöhte Elektronendichte am Cobalt Atom das Anion zu einem guten Nukleophil aber zu einer schwachen Base.^[199]



Schema 26: Darstellung des Protonentransfer Mechanismus zur Bildung der Methyl-Cobalt Spezies **12** und das Gibbs-Energie Diagramm. Zum Vergleich sind die Mechanismen mit einem und mit drei Methanol Molekülen gezeigt, welche ebenfalls bei den DFT-Berechnungen berücksichtigt wurden. Eine molekulardynamische Berechnung wurde nicht durchgeführt. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

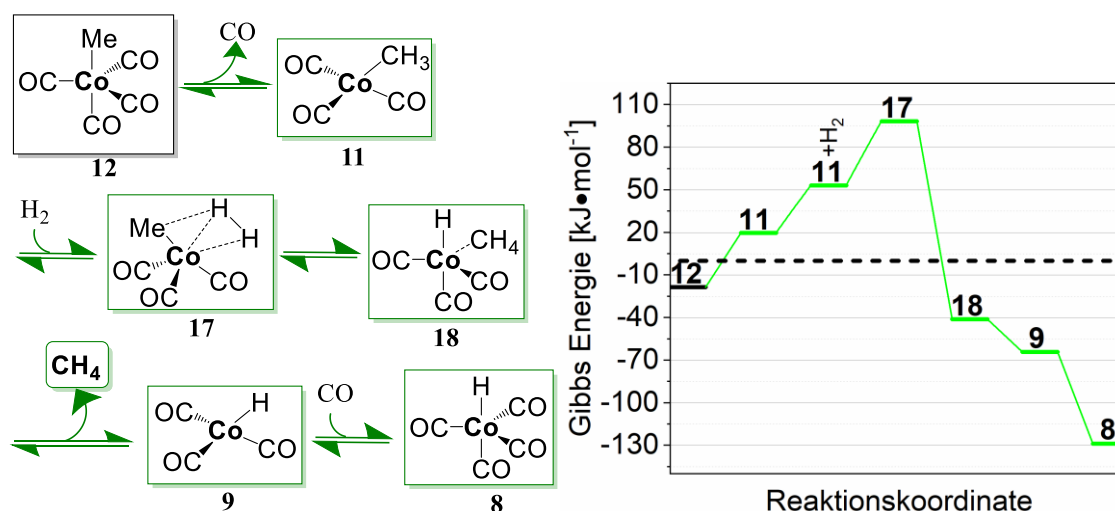
Die Initiierung der Homologisierung und Bildung einer Methyl-Cobalt Spezies wurde mit einem vollständig davon abweichenden Ansatz untersucht, welcher beim Einsatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ der wahrscheinlichere Weg für die Aktivierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ist. In der Literatur wurde die Disproportionierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in protischen Lösungsmitteln spektroskopisch untersucht.^[197-199] Sie ist im Vergleich zur Hydrierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die deutlich schnellere Reaktion.^[197-198] Dabei entsteht eine $\text{Co}(+II)$ Spezies und zwei Cobaltate(-I) $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ Anionen. Das Lösungsmittel dient der Stabilisierung der $\text{Co}(+II)$ Spezies in Lösung und es entsteht $[\text{Co}(\text{O}(\text{H})\text{CH}_3)_6]^{2+}$.^[199] Dieses richtet die Methylgruppen ideal für den nukleophilen Angriff des Cobaltats aus. Die DFT Berechnungen ergaben für diesen Schritt eine Barriere von unter $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ somit weist dieser Weg eine geringere Barriere auf als der Protonentransfer Mechanismus, der im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde. Als Koppelprodukt entsteht der Hydroxid Komplex $[\text{Co}(\text{OH})(\text{O}(\text{H})\text{CH}_3)_5]^+$, dieser wird im Verlauf der Reaktion durch Reaktion mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ in einer Säure-Base Reaktion unter Freisetzung von Wasser und erneuter Anlagerung von Methanol wieder zum $[\text{Co}(\text{O}(\text{H})\text{CH}_3)_6]^{2+}$ umgesetzt. Hierbei sollte jedoch erwähnt werden, dass die $\text{Co}(+II)$ Spezies unter einem hohen CO und H_2 Druck schnell reduziert wird und somit im Verlauf der Reaktion der Protonentransfer Mechanismus überwiegt. Der Mechanismus über die Disproportionierung ist eine mögliche Alternative zur Aktivierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Bildung der Methyl-Cobalt Spezies. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden, welcher der beiden

Mechanismen überwiegt bzw. ob beide Mechanismen parallel ablaufen und eine Rolle in der Aktivierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ spielen. Die initiale Bildung von MeFo, welche in Kapitel 7.3 thematisiert wird, deutet aber auf folgenden Ablauf hin. Bei der Nutzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wird im Dosiervorgang die Aktivierung mittels Disproportionierung gestartet und im Laufe der Reaktion das Co(II) vollständig zu Cobaltaten reduziert. Das Co(II) ist als einziges in der Lage die Bildung von Methylformiat unter Bildung eines Methoxy-Cobalt Intermediats zu katalysieren. Sobald das Co(II) vollständig zu Cobaltat reduziert wurde, kommt die Bildung von Methylformiat zum Erliegen. Bei der Nutzung der „heterogenen“ Katalysatoren, welche als Cobalt Reservoir dienen wurde keine MeFo Bildung beobachtet. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass das Auslaugen des Cobalts von den „heterogenen“ Katalysatoren direkt $\text{HCo}(\text{CO})_4$ als katalytisch aktives Hydrid erzeugt. In diesem Fall findet die Bildung der Methyl-Cobalt Spezies ausschließlich über den Protonentransfer Mechanismus statt, welcher in Schema 26 gezeigt ist.



Schema 27: Darstellung des Mechanismus nach der Disproportionierungsreaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Bildung der Methyl-Cobalt Spezies **12** und des Hydroxid-Komplexes **16** und das Gibbs-Energie Diagramm.^[199] Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

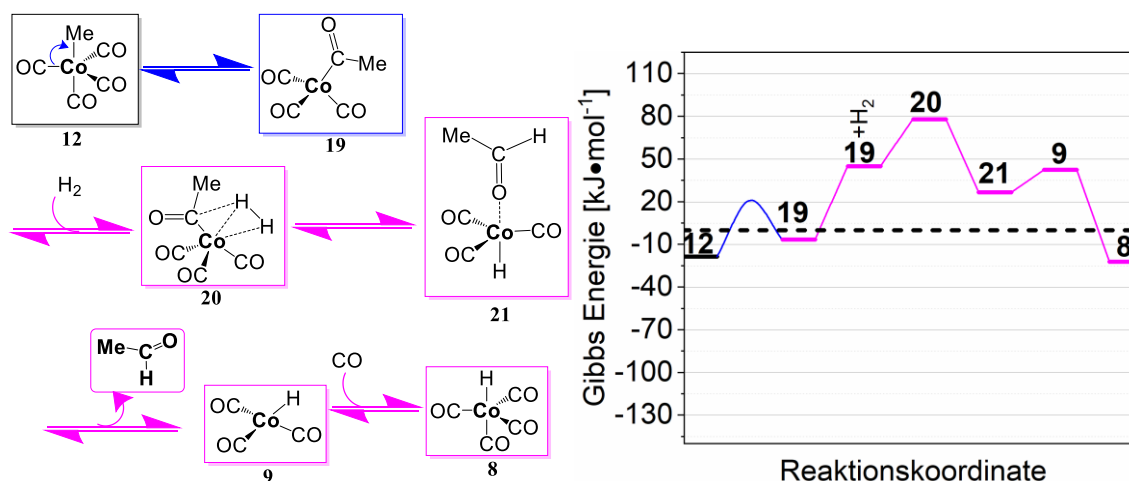
Nach Bildung der Methyl-Cobalt Spezies müssen zwei mögliche Reaktionswege berücksichtigt werden. Der erste (in grün dargestellt) Reaktionsweg startet mit dem Verlust eines CO Liganden vom trigonal-bipyramidalen Komplex **12**, wodurch der tetraedrische Komplex **11** entsteht. Dieser kann unter Anlagerung eines H_2 Liganden über eine konzertierte Reaktion zu Methan und dem Hydrid **8** abreagieren. Der konzertierte Mechanismus erwies sich laut den DFT Berechnungen als der günstigste, um eine Bildung eines sechsfach koordinierten Cobalt(+III)-Zentrums zu umgehen. Die oktaedrische Anordnung um das Co(+III) Zentrum ist energetisch ungünstig und wird durch den hier gezeigten konzertierten Mechanismus unter Bildung eines Dihydrid-Intermediats umgangen.



Schema 28: Darstellung des Mechanismus zur Bildung von Methan und das dazugehörige Gibbs-Energie Diagramm. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

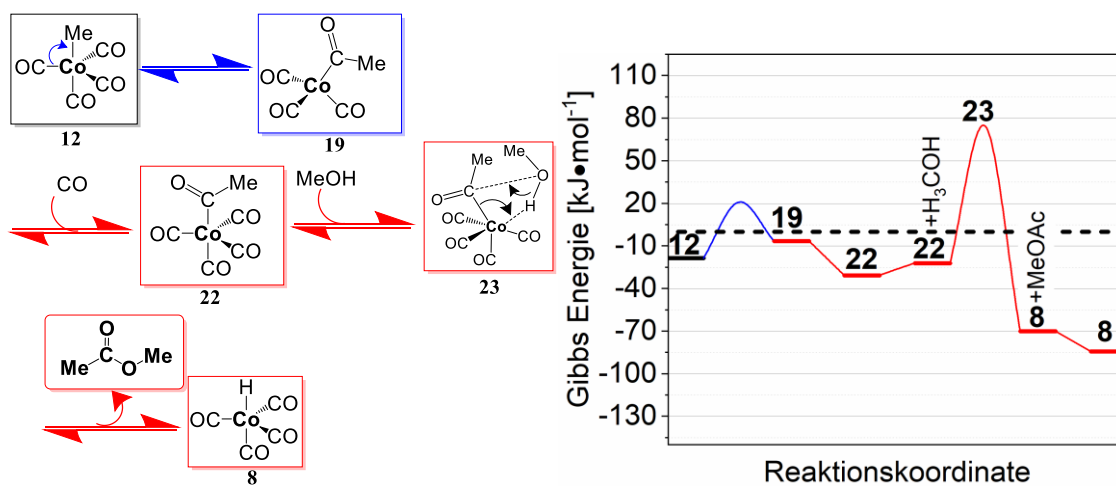
Neben der Abstraktion eines CO Liganden ist die Insertion von CO in die Methyl-Cobalt Bindung ein weiterer möglicher Reaktionspfad (blau dargestellt). Diese Insertion ist schnell und weist laut den DFT-Berechnungen nur eine kleine Barriere auf. Durch die Insertion bildet sich ein Acetyliligand. Dieser kann wiederum zwei weitere Reaktionspfade durchlaufen. Beim ersten Reaktionspfade wird durch Anlagerung eines H₂ Liganden und anschließender konzertierter Aktivierung des H₂ Liganden (analog zu Schema 28) Acetaldehyd erzeugt. Durch eine Drehung des Acetaldehyd Moleküls in der Koordinationssphäre des Cobalts entsteht der Komplex **21** als Intermediat. Die Bildung der Folgeprodukte aus Acetaldehyd wie das 1-Methoxyethan-1-ol oder das Acetaldehyddimethylacetal wurden in dieser Studie nicht untersucht. Es ist also unklar, ob diese innerhalb der Koordinationssphäre des Cobalts (*engl. inner-sphere*) oder in der flüssigen Phasen durch Säure-Base Reaktionen (*engl. outer-sphere*) entstehen.

7.3 Testungen am Dicobaltoctacarbonyl



Schema 29: Darstellung des Mechanismus zur Bildung von Acetaldehyd und das Gibbs-Energie Diagramm. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

Nach Bildung des Acetylkomplexes **19** kann neben der Anlagerung von H_2 auch ein CO Ligand angelagert werden. Nach dessen Migration entsteht der trigonal-bipyramidale Komplex **22**. Eine konzertierte Reaktion mit Methanol führt zur Bildung von Methylacetat und dem Hydrid **8**. So wird der katalytische Zyklus geschlossen.

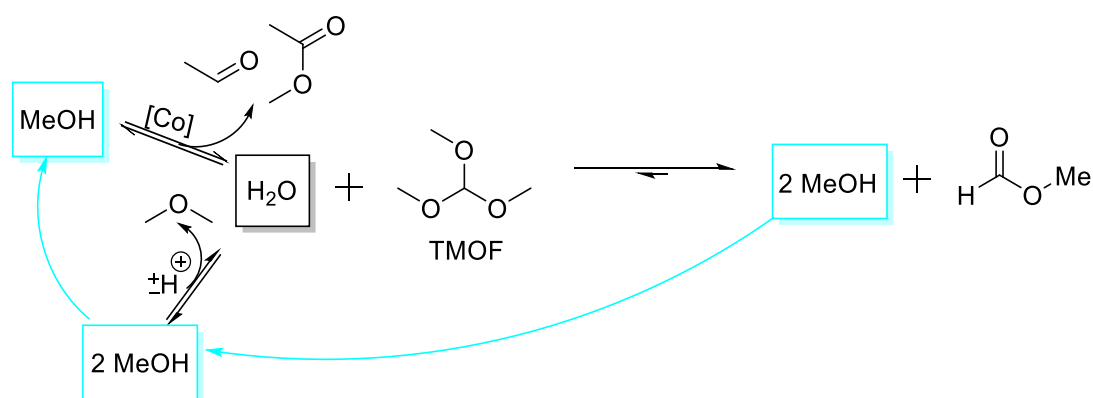


Schema 30: Darstellung des Mechanismus zur Bildung von Methylacetat und das Gibbs-Energie Diagramm. Schema adaptiert aus Literaturstelle.^[190]

Wie bei der mechanistischen Aufklärung zu erkennen ist, dass der Methyl-Cobalt Komplex ein wichtiges Intermediat zur Bildung aller drei Produkte darstellt. Da mit der Bildung des Komplexes **12** die gekoppelte Bildung von Wasser einhergeht wurde im folgenden Kapitel der Effekt eines Wasserquenchers auf die Reaktion untersucht.

7.3.2 Einfluss des Wasserquenchers Trimethylorthoformiat

Trimethylorthoformiat (TMOF) ist ein Vertreter der ortho-Ester, welche in speziellen Bereichen der Industrie Anwendung finden.^[208-210] Durch Hydrolyse eines ortho-Esters entsteht der zugehörige Ester und der Alkohol, im Falle von TMOF entsteht bei der Hydrolyse MeFo und Methanol (siehe Schema 31).



Schema 31: Reaktionsschema zur Beschreibung der Hydrolyse von TMOF zu Methanol, dem Edukt der Homologisierung.

Zuallererst wird der Einfluss des TMOF Gehaltes auf die Produktivität und die relativen Konzentrationen der Produkte getestet. Hierbei wurde eine interessante Verteilung der Produkte gemessen (siehe Abbildung 55). Beginnend bei niedrigen Anteilen von TMOF wurde eine fast konstante Abnahme der Produktivität der Synthesegasprodukte (AA, AADMA, MeOAc) gemessen. Bei 6 Vol% wurde jedoch ein Anstieg der Produktivität festgestellt. Zwischen 6 und 10 Vol% sinkt die Produktivität jedoch wieder und steigt danach stetig bis 36 Vol%. Dort wird ein Plateau der Produktivität erreicht, welches bei 50 Vol% wieder weiter steigt. Die Produktivität steigt dann weiter bis das Maximum der Produktivität beim 100 Vol% Versuch erreicht wird. Es muss jedoch beachtet werden, dass alle Versuche mit mehr als 30 Vol% TMOF keinen quantitativen Umsatz des TMOFs erreichen. Die Reaktionen wurden bei konstantem Druck durchgeführt. Dazu wurde der abfallende Reaktordruck mit Argon kompensiert. Der Druckabfall war am stärksten so lange TMOF im Reaktor vorhanden ist. Bei den Versuchen mit nicht vollständigem TMOF Umsatz wurde die Reaktion nach 24 h abgebrochen. Bei Versuchen mit vollständigem TMOF Umsatz wurde dieser in allen Fällen unter 3 h erreicht. Neben den Unterschieden in der Produktivität ist ein großer Unterschied die Bildung von AA als Hauptprodukt im Gegensatz zu AADMA wenn der TMOF Volumenanteil größer als 90% ist. Der Hauptanteil der Lösung ist auch nach 24 h noch TMOF. Der Grund für den Unterschied in der relativen Konzentration ist der große Unterschied in der Methanol Konzentration. Durch die vollständige Ersetzung des Methanols durch TMOF liegt zu Beginn der Reaktion kein Methanol vor. Dadurch muss erst durch den Umsatz von Synthesegas Wasser erzeugt und durch Hydrolyse von TMOF, Methanol erzeugt werden. So entsteht für 1 mol Synthesegasprodukt (in diesem Fall reines Acetaldehyd) auch 2 mol Methanol und 1 mol MeFo. Aufgrund des Gleichgewichtscharakters der Reaktion,

7.3 Testungen am Dicobaltoctacarbonyl

welche aufgrund der nicht mehr vorhandenen Verdünnung mit Methanol deutlich geringere Mengen an Methanol enthält, ist die Gleichgewichtslage von AADMA zu AA verschoben.

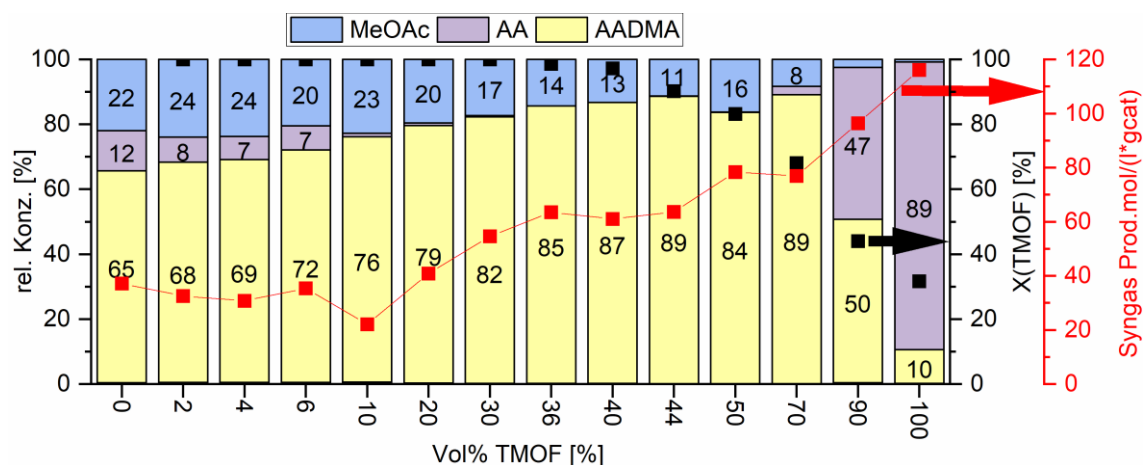


Abbildung 55: Effekt des Volumenanteils an TMOF auf die Produktverteilung in der Homologisierung von Methanol mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1, in 50 ml Lösungsmittel mit dem Einsatz von 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Neben den Unterschieden, die im vorherigen Abschnitt beschrieben wurden, wurde ebenfalls eine Abhängigkeit der Initiierung der Reaktion festgestellt, welche sowohl vom Druck, der Temperatur als auch vom TMOF Gehalt abhängt. Die Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur besteht auch in den Versuchen mit reinem Methanol, konnte aber aufgrund der schnellen Initiierung in protischen Lösungsmitteln nicht quantifiziert werden. TMOF erlaubt es genau den Punkt mit der kritischen Konzentration an gelöstem Cobalt zu finden, da es die Reaktion durch das ständige Umsetzen des Wassers stark beschleunigt. Anknüpfend an Abbildung 55 sollen die Experimente diskutiert werden, bei denen der Gehalt an TMOF variiert wurde. Der Punkt der Initiierung der Reaktion lässt sich mit Hilfe der Messung des Drucks innerhalb des Reaktors messen. Zur genauen Bestimmung des Startpunkts der Reaktion wurde die Rezeptsteuerung für diese Versuche angepasst. Aufgrund der schnellen Initiierung wurde erst das Lösungsmittel mit dem Katalysator vorgelegt woraufhin erst reines CO dosiert wird und gleichzeitig der Reaktor auf Reaktionstemperatur erhitzt wurde. Nach Beenden der CO Dosierung wird die H_2 Dosierung gestartet, das Beenden der H_2 Dosierung wurde als Startpunkt der Reaktion definiert. Es gab klare Unterschiede in der Reaktionsrate durch Variation zwischen geringen und hohen TMOF Gehältern. Ein nahezu linearer CO -Umsatz wurde für den Versuch ohne TMOF gemessen. Wird nun 2 - 6 Vol% TMOF zugesetzt ist ebenfalls eine lineare Reaktionsrate zu Beginn der Reaktion zu erkennen, dessen linearer Fit eine höhere Steigung aufweist. Der lineare Fit nach diesem anfänglichen Anstieg zeigt eine vergleichbare Steigung zum Versuch ohne TMOF. Das heißt, dass TMOF die Reaktion zu Beginn beschleunigt, jedoch nachdem es aufgebraucht ist die Reaktion mit normaler Reaktionsgeschwindigkeit voranschreitet, welche sich von der Reaktionsrate in reinem Methanol nicht unterscheidet. Dies gilt jedoch nur für die Experimente, welche bei geringen TMOF Gehältern durchgeführt worden sind. Bei den Versuchen mit hohen TMOF Gehältern wird das TMOF nicht vollständig aufgebraucht und der Gleichgewichtsumsatz von CO schnell erreicht. Das Voranschreiten der Reaktion ist deshalb

nicht möglich, weil der Partialdruck von CO und H₂ zu diesem Zeitpunkt zu niedrig ist. Außerdem wird die Initiierungszeit für die Reaktion verlängert. Die größte Verlängerung der Initiierungszeit wird zwischen dem 60 Vol% und 70 Vol% Experiment beobachtet. Sowohl die Abnahme der Reaktionsrate als auch die Erhöhung der Initiierungszeit hängen mit der geringen Konzentration an Methanol zusammen. Offensichtlich ist, dass die Konzentration von Methanol die Initiierungszeit maßgeblich beeinflusst. Wie im vorangegangenen Kapitel schon diskutiert wurde, ist Methanol für die Aktivierung von Co₂(CO)₈ wichtig. Die Reaktionsrate nimmt stark zu, sobald eine gewisse Konzentration an Cobalt in Lösung vorhanden ist. Methanol ist für das Lösen und somit Aktivieren des Co₂(CO)₈ verantwortlich. Dies spricht für die Aktivierung des Co₂(CO)₈ über die Disproportionierungsrouten, welcher von den DFT Berechnungen als energiegunstigster Reaktionspfad zur Bildung des Methyl-Cobalt Komplexes **12** identifiziert wurde.

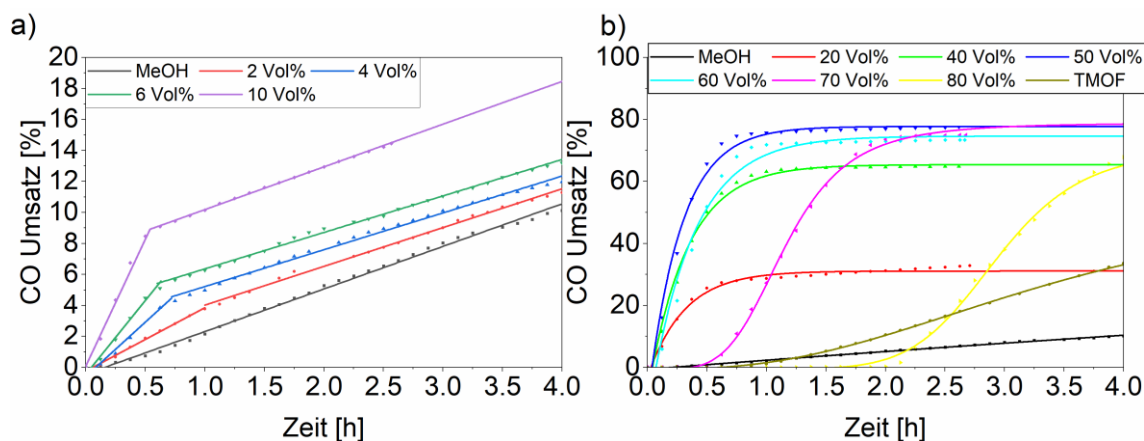


Abbildung 56: Effekt des Volumenanteils an TMOF auf die Initiierungszeit und den CO-Umsatz bei der Nutzung von Co₂(CO)₈. Abbildung a) zeigt den Effekt für geringe Volumenanteile und Abbildung b) für große Volumenanteile an TMOF. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, CO:H₂ 1:1, in 50 ml Lösungsmittel mit dem Einsatz von 30 mg Co₂(CO)₈.

Wird die maximale Steigung aller CO-Umsatz Kurven gegen den TMOF-Gehalt aufgetragen werden interessante Aspekte über den Charakter der Reaktion sichtbar (siehe Abbildung 57). Die Zunahme der Steigung ist exponentiell, dadurch kann von einem autokatalytischen Charakter der Reaktion ausgegangen werden. Bei 50 Vol% ist die größte Steigung bei der initialen Umsetzung von CO aus den Kurven bestimmt worden. Dazu wurde der Wert der Steigung am Wendepunkt der CO-Umsatz Kurven bestimmt. Aufgrund der direkten Korrelation zwischen der Steigung und der Reaktionsrate kann gesagt werden, dass bei 50 Vol% TMOF die Reaktion am schnellsten abläuft. Die Zugabe von größeren Mengen TMOF verursacht durch die Hydrolyse des TMOFs die Bildung von Methanol, welches ein Edukt ist. So wird die Reaktion nicht nur durch das Entfernen des Wassers aus dem Reaktionsgemisch beschleunigt, sondern durch das ständige Nachbilden der Edukte aus dem TMOF. Außerdem verursacht die steigende Konzentration von Methanol, welches durch Hydrolyse von TMOF entsteht, die schnellere Aktivierung des noch nicht aktivierten Co₂(CO)₈. So entsteht eine positive Rückkopplung die charakteristisch für autokatalytische Reaktionen ist (siehe Schema 31). Wird mehr als 50 Vol% TMOF

genutzt, fällt die Kurve ebenso schnell wieder ab und die Reaktionsrate nimmt wieder ab. Der Grund hierfür ist die Reduktion der Methanol Konzentration und die damit einhergehende Entschleunigung der Reaktion.

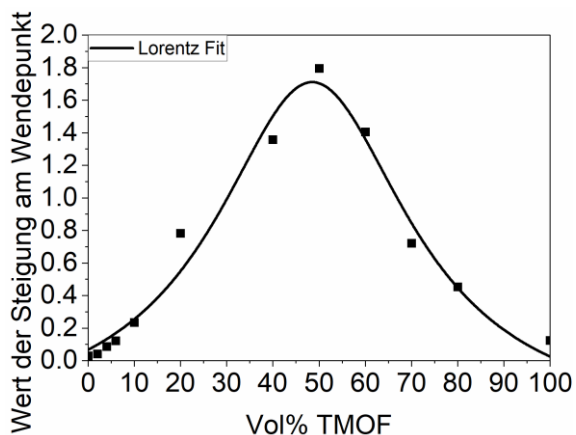


Abbildung 57: Der Zusammenhang zwischen der maximalen Steigung, welche analytisch aus den logistischen Fits an den CO-Umsatz Kurven bestimmt wurde, und dem TMOF-Gehalt.

Neben dem Effekt des TMOF Gehaltes auf die Initiierungszeit und Reaktionsrate hat ebenfalls die Temperatur einen Effekt auf beide Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Variation der Temperatur bei 34 Vol% TMOF erlaubt es den genauen Punkt zu bestimmen, bei dem die kritische Cobalt Konzentration erreicht wird. Ab diesem Punkt startet die Reaktion aufgrund des autokatalytischen Charakters sehr schnell. Bei den Versuchen ohne TMOF wurde bei 110 °C nach 24 h nur eine niedrige Produktivität gemessen (siehe Abbildung 51). Dieser Versuch zeigt, dass die Aktivierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 110 °C sehr langsam ist und die kritische Cobalt Konzentration erst nach 17 h erreicht wird. Dieser Versuch ist jedoch nur bedingt mit dem Versuch ohne TMOF zu vergleichen. In reinem Methanol ist die Aktivierung deutlich beschleunigt, jedoch die Reaktionsrate an sich aufgrund des fehlenden Wasserquenchers verlangsamt (siehe Abbildung 51). Bei 150 °C wird die kritische Cobalt Konzentration schon während des H_2 -Dosiervorgangs überschritten, was zu einem geringeren CO-Gleichgewichtsumsatz führt, da während der H_2 Dosierung kein Druckabfall aufgezeichnet werden kann und somit die Reaktion „blind“ verläuft. Bei 130 °C wird die Konzentration schon nach 12 min erreicht. Beim Vergleich der Initiierungszeiten ist der große Effekt der Temperatur auf die Reaktionsrate der Aktivierung zu sehen. Wird nun die Steigung am Wendepunkt aus den CO-Umsatz Kurven bestimmt wird deutlich, dass die Reaktionsrate der Homologisierung durch die Temperatur beschleunigt wird. Für die Homologisierung wird ein langsamerer Anstieg der Reaktionsrate in Abhängigkeit der Temperatur gemessen, im Gegensatz dazu wird für die Initiierungszeit ein deutlicher Effekt in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Somit ist die Initiierung bzw. die Aktivierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der hier beschriebenen Reaktion.

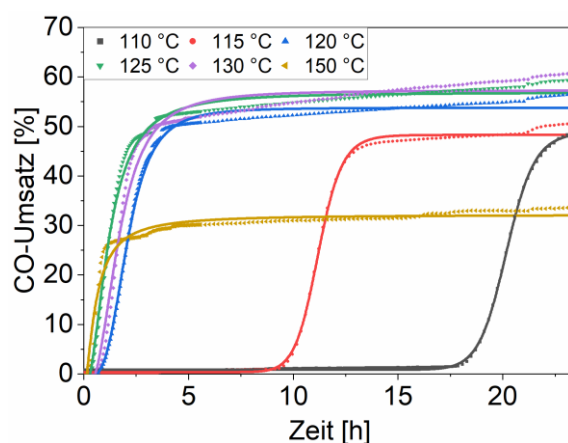


Abbildung 58: Effekt der Temperatur auf die die Initiierungszeit und den CO-Umsatz bei der Nutzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Die Experimente wurden durchgeführt bei 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1, in 50 ml Lösungsmittel (34 Vol% TMOF) mit dem Einsatz von 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Für die Homologisierung konnte ebenfalls eine Energiebarriere mit den vorhandenen Daten bestimmt werden. Diese gilt als mittlerer Wert der Energiebarrieren der CO verbrauchenden Reaktionen. Darunter fallen die Methylacetat-, Acetaldehyd-, und Methanbildung. Aufgrund der hohen Selektivität zu Acetaldehyd und seinen Folgeprodukten kann diese Barriere jedoch hauptsächlich der Bildung von AA zugeschrieben werden. Durch die Bestimmung der maximalen Steigung im Wendepunkt und der Auftragung in einem Arrhenius Plot wurde eine Aktivierungsenergie von $67 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt, welche niedriger als die errechneten Werte mittels Dichtefunktionaltheorie liegt. Dies ergibt Sinn, wenn davon ausgegangen wird, dass keinerlei Effekt der flüssigen Phase in den DFT Berechnungen berücksichtigt wurde. Wie schon im DFT-Teil erwähnt, können molekulardynamische Berechnungen solche zwei-Phasen Reaktionen besser beschreiben.

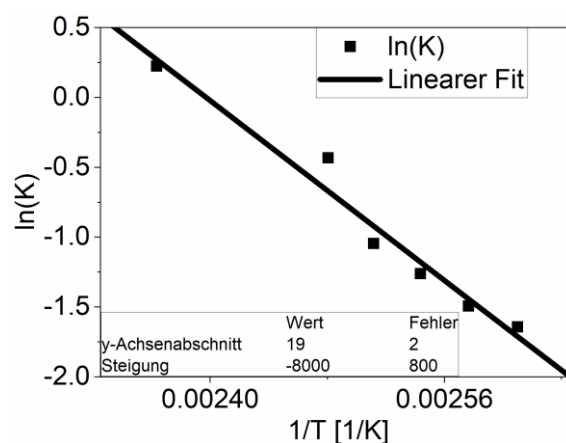


Abbildung 59: Arrhenius Diagramm für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Cobalt katalysierten Homologisierung von Methanol zu Acetaldehyd.

Ein weiterer Faktor der die Initiierungszeit stark beeinflusst ist die Verdünnung des Synthesegases mit Argon. Sowohl die Reaktionsrate der Aktivierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als auch die Homolo-

7.3 Testungen am Dicobaltoctacarbonyl

gisierung werden durch die Verdünnung des Synthesegases beeinflusst. Dies spricht dafür, dass die Aktivierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nicht ausschließlich über den Disproportionierungsmechanismus abläuft. Unter dem erhöhtem H_2 Partialdruck kann $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hydriert werden. So bilden sich zwei Moleküle $\text{HCo}(\text{CO})_4$, welche über einen Protonentransfer Mechanismus den Katalysezyklus der Homologisierung starten können. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Aktivierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sowohl über den Disproportionierungsmechanismus als auch über die Hydrierung stattfindet.

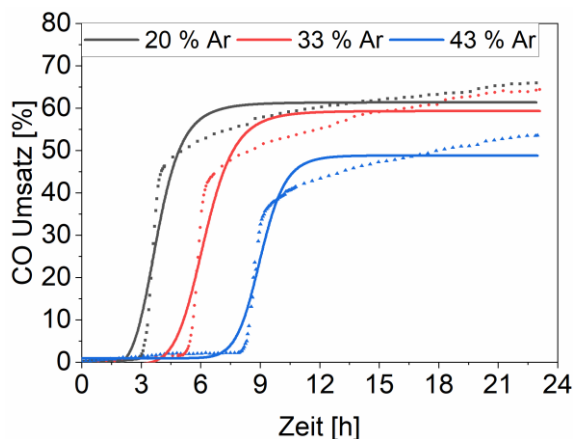


Abbildung 60: Effekt der Verdünnung des Synthesegases auf die Initiierungszeit und den CO-Umsatz bei der Nutzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1, in 50 ml Lösungsmittel (34 Vol% TMOF) mit dem Einsatz von 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Die Reaktordrücke zu Beginn der H_2 Dosierung betrugen: 58 bar (20% Ar), 63 bar (33% Ar) und 72 bar (43% Ar).

8 Zusammenfassung und Ausblick

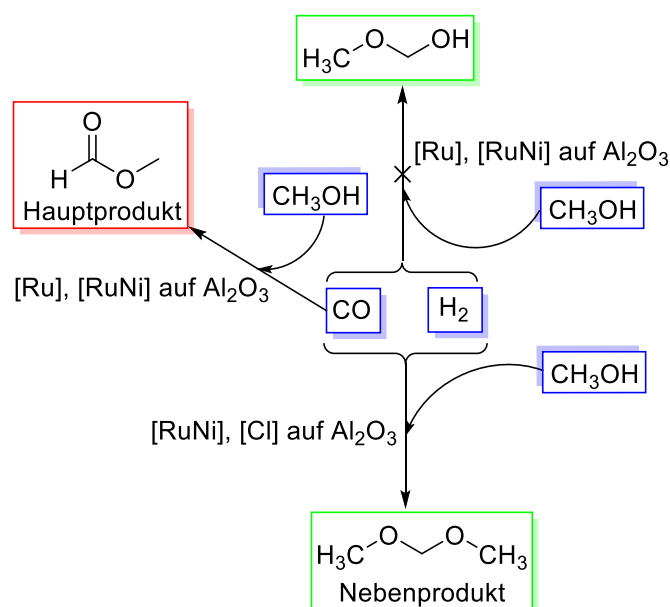
Es konnten erfolgreich 33 heterogene Katalysatoren verschiedenster Ausführungen synthetisiert, charakterisiert und in einer Flüssigphasen Hydrierung in Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Lösungsmittels getestet werden.

Nach erfolgreichem Umbau der PASCAR-Anlage und Optimierung einer Analytik konnten erste Versuche in der Flüssigphasen Hydrierung von CO durchgeführt werden. Den Versuchen wurden thermodynamische Berechnungen vorangestellt, die in den meisten Fällen eine Begünstigung der Bildung von Produkten, wie Formaldehyd, in der Gegenwart einer flüssigen Phase vorhersagten. Ebenfalls wurde berechnet, dass die Reaktionen durch hohe Drücke und niedrige Temperaturen auf die Seite der Produkte verschoben werden können.

Beginnend mit Kapitel 5.1 wurden kommerziell erhältliche Edelmetallpulver charakterisiert und in der Methanol mediierten CO-Hydrierung getestet. Die Ergebnisse zeigten, dass Methylformiat ein Hauptprodukt dieser Reaktion beim Einsatz von Edelmetallpulvern ist. Dies stellte im Vergleich zur Literatur einen Widerspruch dar. Im Gegensatz zu Tanksale et al. konnte in unseren Versuchen in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung auch Methylformiat nachgewiesen werden. Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, sprechen für den Mechanismus, der von der Gruppe Klankermayer et al. vorgestellt wurde. Sie postulierten im Gegensatz zu Tanksale et al., dass Methylformiat ein Intermediat während der CO-Hydrierung zur Formaldehyd Oxidationsstufe ist. Tanksale et al. konnten Methylformiat in der Methanol-mediierten CO-Hydrierungen nicht nachweisen.

Aus den Versuchen mit den Edelmetallpulvern und einer breiten Literaturrecherche wurde Ruthenium als vielversprechendes Metall ausgewählt und breite Untersuchungen an Ruthenium und Ruthenium und Nickel haltigen Katalysatoren durchgeführt und in Kapitel 5.2 vorgestellt. Es wurde eine umfangreiche Studie zu Katalysatoren, die auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgert waren, durchgeführt. Dabei wurden interessante Zusammenhänge zwischen den Syntheseparametern, den resultierenden Materialstrukturen und der beobachteten katalytischen Aktivität bei der CO-Hydrierung in Methanol festgestellt. Die Ergebnisse zeigten deutlich den Zusammenhang zwischen den Syntheseparametern, einschließlich der Variation der Beladung, des Vorläufers oder der Ko-Imprägnierung von Nickel. Diese Zusammenhänge waren auch in den Charakterisierungstechniken erkennbar, wie z. B. den temperaturprogrammierten Reaktionen, Röntgendiffraktionsmessungen oder Rasterelektronenmikroskopie. Darüber hinaus hatten die Unterschiede in der Katalysatorstruktur auch Auswirkungen auf die katalytische Aktivität. Alle hergestellten Katalysatoren waren bei der Carbonylierung von Methanol zu Methylformiat aktiv. Die Ru/Al₂O₃ Katalysatoren zeigten eine höhere Produktivität für Methylformiat bei höheren Beladungen. Die Variation des Vorläufers hatte keinen großen Einfluss auf die Produktivität von Methylformiat. Es wurde nur eine geringfügig erhöhte Produktivität von Methylformiat bei den Ruthenium Katalysatoren, welche mit dem Chlorid-haltigen Vorläufer synthetisiert wurden, im Vergleich zu den Ruthenium Katalysatoren, welche mit dem Nitrosylnitrat

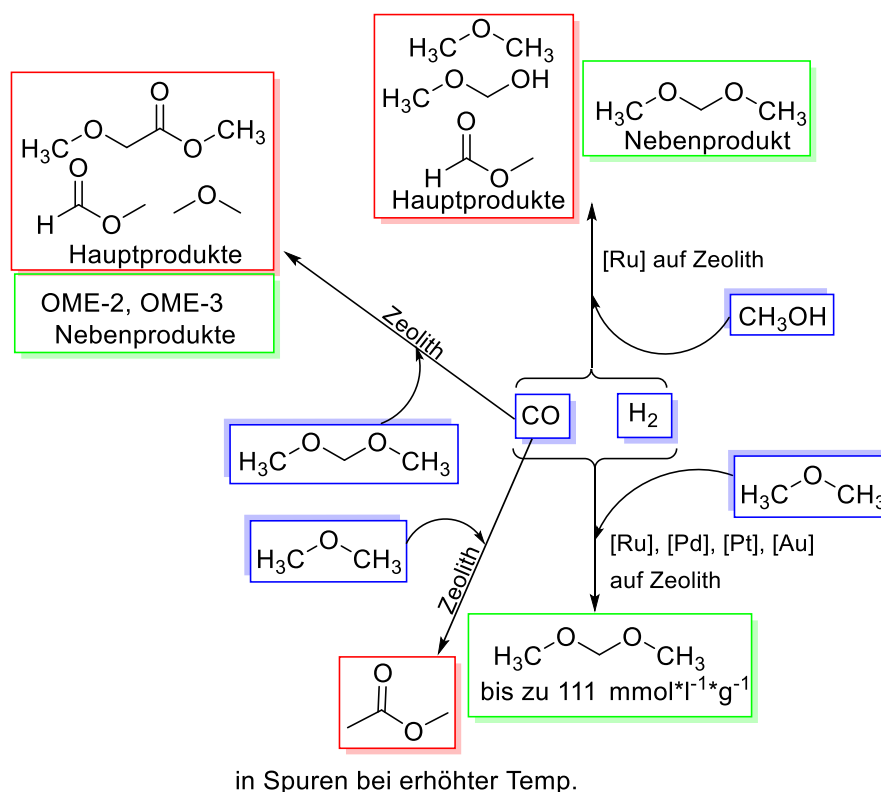
Vorläufer imprägniert wurden, bei 90 °C beobachtet. Bei höheren Temperaturen zeigte der Ruthenium Katalysator mit der höchsten Beladung und der mit dem Nitrosylnitrat Vorläufer imprägniert wurde, eine höhere Produktivität als der jeweilige Ruthenium Katalysator mit dem Chlorid Vorläufer, wobei der Wechsel in den Produktivitäten zwischen 110 und 130 °C erfolgte. Generell kann gesagt werden, dass höhere Temperaturen und höhere Partialdrücke von Kohlenstoffmonoxid die Produktivität von Methylformiat erhöhen. Dies führte zu der höchsten Reaktionsrate, die während dieser Studie erreicht wurde von $0.142 \pm 0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (90% CO, 10% H₂, 150 °C). Generell führte die Ko-Imprägnierung von Nickel zu einer Hemmung der Carbonylierungsreaktion von Methanol. Die Methanol-medierte CO-Hydrierung an Katalysatoren mit hoher Chloridbeladung zeigte eine Aktivität zur Bildung von Dimethoxymethan. Daraus lässt sich schließen, dass bifunktionale Katalysatoren mit sowohl sauren als auch hydrierenden Komponenten benötigt werden, um Kohlenstoffmonoxid direkt in die Formaldehyd-Oxidationsstufe zu reduzieren. Das Vorhandensein eines protischen Lösungsmittels stabilisiert Formaldehyd in seiner Halbacetal-Form, diese Stabilisierung ist jedoch nicht ausreichend, um eine weitere säurekatalysierte Reaktion zu verhindern, was schließlich zur vollständigen Acetalbildung führt. Diese Studie ermöglichte es, wertvolle Informationen über die Bildung von Formaldehyd durch die Methanol medierte CO-Hydrierung zu gewinnen.



Schema 32: schematische Zusammenfassung der Resultate aus Kapitel 5. In blauen Rahmen sind die Edukte dargestellt und in grünen Rahmen die angestrebten Produkte und in roten Rahmen die Hauptprodukte.

Weiterhin wurden bifunktionelle Systeme in der gleichen Reaktion und in der Reaktion in Dimethylether untersucht. In der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung mit bifunktionellen Katalysatoren wurden drei Ruthenium auf BEA Katalysatoren analog zur Literatur synthetisiert und charakterisiert. Sie zeigten interessantes, vom SiO₂/Al₂O₃ Verhältnis abhängiges, Verhalten auf die Ruthenium Beladung. Diese wiederum hatte einen direkten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung. Es konnte im Gegensatz zur

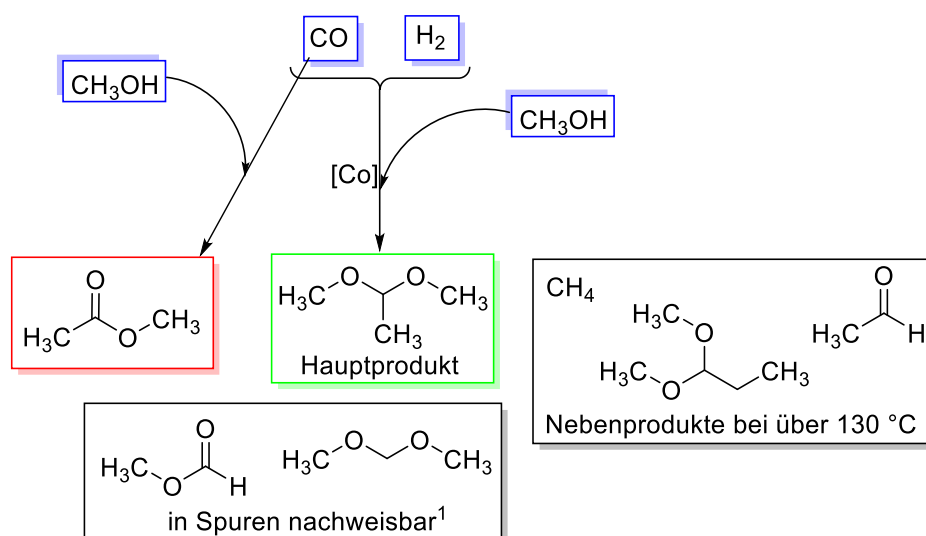
Literatur neben DMM auch Formaldehyd nachgewiesen werden, was auf die optimierte Analytik zurückzuführen ist. Außerdem wurde Methylformiat ebenfalls als eines der Hauptprodukte nachgewiesen. Die Produktivität dieser Katalysatoren war deutlich gegenüber den Ruthenium auf Al_2O_3 Katalysatoren herabgesetzt. Der Säurecharakter des Trägermaterials führte dazu, dass DME aus der Dehydratisierungsreaktion aus Methanol gebildet wurde und die Konzentration an Wasser immer weiter stieg. Da diese Reaktion eine maßgebliche Nebenreaktion war, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt und das Lösungsmittel ausgetauscht. Neben Methanol wurden ähnliche Katalysatoren auch in DMM eingesetzt. Aufgrund der völlig veränderten Reaktivität und der Tatsache, dass die Reaktion, die beobachtet wurde, eine reine Carbonylierungsreaktion von DMM ist, wurden diese Versuche in dieser Arbeit nicht vorgestellt (siehe Schema 33). Da sowohl die Methanol-medierte als auch die DMM unterstützte CO-Hydrierung nicht die gewünschte Reaktivität erbrachten und Nebenprodukte überwiegen, wurde die DME medierte CO-Hydrierung ins Auge gefasst. Diese stellt eine interessante und elegante Methode dar, um wasserfrei DMM reaktiv zu synthetisieren. Für diese Reaktion wurden sieben verschiedene Trägermaterialien basierend auf Zeolithe mit Ruthenium dotiert, um den Säurecharakter des bifunktionellen Katalysators besser zu untersuchen. Eine breite Charakterisierung lieferte interessante Beziehungen zwischen der Struktur des Zeoliths und der daraus folgenden Dispersion des Rutheniums. So zeigten der Beta- und der Faujasit Zeolith, welche eine deutlich größere externe Oberfläche als die anderen getesteten Zeolithe aufwiesen, die geringste Ruthenium Kristallitgröße. Zeolithe mit mittlerer Porengröße zeigten mittelgroße Ruthenium Kristallite und Zeolithe mit der ZSM-5 Struktur zeigten aufgrund ihrer nanoporösen Struktur die größten Ruthenium Kristallite. Generell kann jedoch gesagt werden, dass die Einlagerung von Ruthenium in nanoporösen Strukturen erfolgreich war und für den H-ZSM-5-30 Zeolithen wurde Ruthenium in Poren eingelagert, welche für gasförmigen H_2 erst bei Temperaturen über 220°C zu erreichen ist. Dieses Reduktionssignal in der temperaturprogrammierten Reduktion wurde bei keinem anderen dotierten Zeolithen beobachtet. Die Zeolithe mit der ZSM-5 Struktur erwiesen sich interessanterweise auch als die aktivste Zeolithe in der CO-Hydrierung in DME. Die poröse Struktur der ZSM-5 Trägermaterialien bietet ideale räumliche Bedingungen mit der sterischen Nähe von Ruthenium Kristalliten und Säurezentren, welche für den erfolgreichen Einsatz eines bifunktionellen Katalysators essenziell sind. So sind Nebenreaktionen aufgrund der Tatsache, dass Intermediate nicht durch die Poren diffundieren müssen, unterbunden. Die Intermediate in dieser Reaktion stellen vor allem das Formaldehyd dar, welches äußerst reaktiv ist und in der Gegenwart von Säurezentren zur Disproportionierung neigt. Wird dieses durch aktiviertes DME am Säurezentrum aufgefangen werden Nebenreaktionen verhindert. Von allen hier getesteten Zeolithen zeigte der mit Ruthenium dotierte H-ZSM-5-30 Zeolith die größte Produktivität von $111 \pm 2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ nach 24 h bei 90°C und 80 bar. Bei der Temperaturvariation wurde bei 110°C die Carbonylierung von DME als einzige Nebenreaktion beobachtet. Als Produkt dieser Nebenreaktion wurde MeOAc in Spuren nachgewiesen. Durch die direkte Insertion von Formaldehyd und die Abwesenheit von Halbacetalen wird weder MeFo noch Wasser als Koppelprodukt nachgewiesen.



Schema 33: schematische Zusammenfassung der in Kapitel 6 erwähnten und untersuchten Reaktionen mit Haupt- und Nebenprodukten.

Die in Kapitel 7 vorgestellten Resultate zeigen, dass die Nutzung von geträgerten Cobalt Katalysatoren in der Methanol-vermittelten CO-Hydrierung zu einer ebenfalls veränderten Reaktivität führen. Im Gegensatz zu den Ruthenium- oder Ruthenium-Nickel Katalysatoren zeigten die neun Cobalt basierten Katalysatoren eine bei gleichbleibenden Bedingungen um eine Größenordnung höhere Produktivität und eine umgedrehte Selektivität. Das heißt die reine Carbonylierungsreaktion war bei den Cobalt Katalysatoren im Gegensatz zu den Ruthenium- und Ruthenium-Nickel Katalysatoren eine Nebenreaktion, wobei die Bildung des Acetals die Hauptreaktion war. Die Bildung von C₂ Molekülen wie Acetaldehyd und Methylacetat war die Triebkraft der Homologisierung. Diese veränderte Reaktivität kommt von der Tatsache, dass die Cobalt-katalysierte CO-Hydrierung in Methanol eine homogen katalysierte Reaktion ist. Dabei verlässt das Cobalt den geträgerten Katalysator und es entstehen Carbonylhydride des Cobalts, die in Methanol gelöst katalytisch aktiv sind. Die in dieser Arbeit genutzten Bedingungen für die katalytischen Tests erwiesen sich ideal für die Bildung solcher Carbonyle. Da die aufwendig hergestellten heterogenen Cobalt Katalysatoren dadurch nur als Cobalt Reservoir dienten, wurde, um die Reaktion besser zu verstehen, auf die Nutzung eines reinen homogenen Modellkatalysators zurückgegriffen. Der Vergleich der beiden Systeme erhöhte das Verständnis für die Reaktion und es konnte, mit Hilfe von Dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen herausgearbeitet werden, dass beim Auslaugen das aktive Hydrid HCo(CO)₄ direkt entstehen muss, welches beim Einsatz des homogenen Modellkatalysators Co₂(CO)₈ erst durch Aktivierung erzeugt werden muss. Dies zeigte sich unter anderem dadurch, dass bei der Nut-

zung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 90 °C keine Aktivität in der Homologisierung beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu zeigten die „heterogenen“ Cobalt Reservoir Katalysatoren bei diesen Temperaturen schon eine Aktivität in der Homologisierung. Ebenfalls wurde während der Initiierungsphase der Reaktion Methylformiat gemessen, welches beim „heterogenen“ Katalysator nicht nachgewiesen wurde. Dies spricht ebenfalls dafür, dass eine Spezies ungleich der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ während der Initiierungsphase des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vorhanden ist, welche die Bildung von Methylformiat katalysiert und diese Spezies im Falle der Nutzung eines „heterogenen“ Katalysators nicht nachzuweisen ist.



Schema 34: schematische Zusammenfassung der in Kapitel 7 erwähnten und untersuchten Reaktionen mit Haupt- und Nebenprodukten.¹ MeFo konnte beim Einsatz von heterogenen Katalysatoren nur in Spuren nachgewiesen werden. Beim Einsatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ handelt es sich um ein Hauptprodukt während der Initiierungsphase der Reaktion.

Weitere Untersuchungen am $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gaben interessante Details über den Reaktionsmechanismus preis. So konnte gezeigt werden, dass die Bildung einer Methyl-Cobalt Spezies ein wichtiger Schritt während der Initiierung des katalytischen Zykluses ist. Für die Bildung dieser Methyl-Cobalt Spezies wurden mit Hilfe von DFT-Berechnungen mehrere Reaktionspfade untersucht und teilweise ausgeschlossen. Es ergaben sich jedoch zwei mögliche Reaktionswege zur Bildung der Methyl-Cobalt Spezies, welche laut DFT-Berechnungen eine Rolle spielen können. Der erste Mechanismus geht mit der Bildung via des Protonentransfer Mechanismus einher und der zweite Mechanismus über die Disproportionierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in der Gegenwart von einem protischen Lösungsmittel wie Methanol. Die DFT-Berechnungen zeigten, dass die Disproportionierung eine deutlich energie günstigere Alternative darstellt, aber nicht erklärt, wie es zur Aktivität bei der Nutzung des heterogenen Katalysators kommt. Dies wird durch den Protonentransfermechanismus erklärt und gezeigt, sodass bei einer Erhöhung der Anzahl der Methanol Moleküle die Energiebarriere auch in diesem Fall noch weiter gesenkt werden und in einer ähnlichen Größenordnung liegen kann.

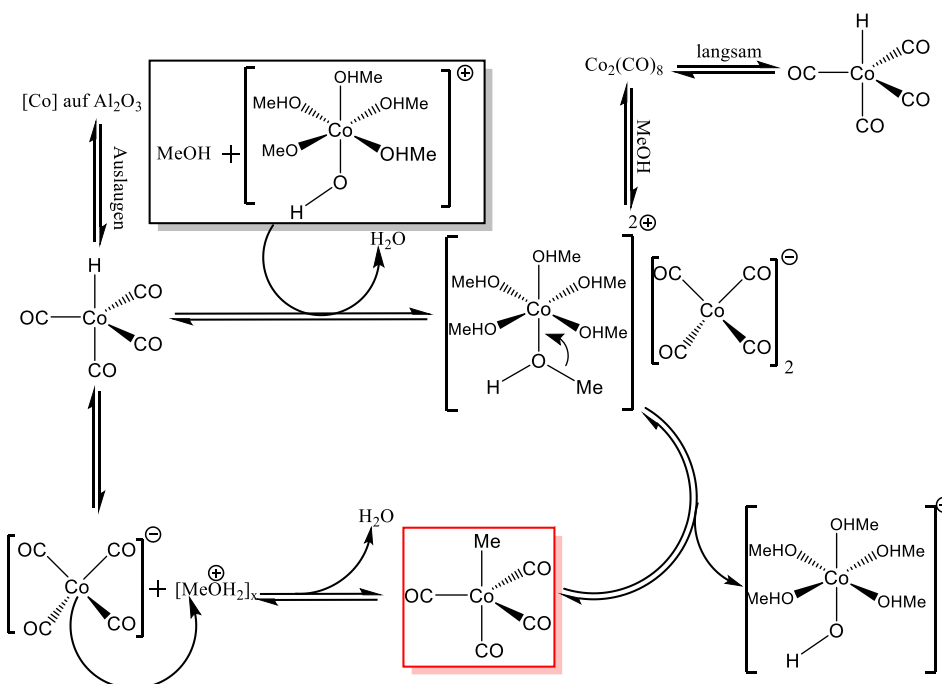


Abbildung 61: Zusammenfassung der zwei möglichen Pfade zur Bildung der Methyl-Cobalt Spezies (roter Rahmen).

Beim Einsatz des Wasserquenchers Trimethylorthoformiat (TMOF) wurden weitere Details der Initiierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ besser verstanden. Die Initiierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ konnte bei der Nutzung von Mischungen aus TMOF und Methanol in der Homologisierung über drei verschiedene Parameter gesteuert werden. Erstens: Der Volumenanteil an TMOF an der Gesamtlösung, Zweitens: Die Temperatur, Drittens: Die Verdünnung des Synthesegases. All diese Faktoren wurden untersucht und es konnte festgestellt werden, dass beim Einsatz von TMOF die Reaktion maßgeblich beschleunigt wird, da das TMOF das entstehende Wasser schnell dem Gleichgewicht entzieht. Weiterhin konnte ein autokatalytischer Charakter der Reaktion nachgewiesen werden, da sich die Reaktion durch Hydrolyse von TMOF selbst beschleunigt. Dies liegt daran, dass sowohl die Eduktkonzentration steigt als auch die Aktivierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ beschleunigt wird, so entsteht eine positive Rückkopplung. Bei großem Überschuss an Methanol ist die Initiierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nicht verzögert. Die größte Verzögerung der Initiierung wurde zwischen 60 und 70 Vol% TMOF festgestellt. Im Gegensatz dazu wurde die größte Reaktionsrate für die Homologisierung bei 50 Vol% TMOF gemessen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Anwesenheit von Methanol die Initiierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ maßgeblich beschleunigt, aber die Homologisierung nur bis zu einem Gehalt von 50 Vol% TMOF beschleunigt wird und darüber hinaus aufgrund der abnehmenden Konzentration des Edukts (Methanol) die Reaktionsrate abfällt. Ein Einfluss der Temperatur auf die Rate der Homologisierung konnte beobachtet werden und über die Arrhenius Gleichung die Energiebarriere für die Homologisierung ($67 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und DFT: $88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bestimmt werden. Die Werte unterscheiden sich von den Werten, welche aus den DFT-Berechnungen bestimmt wurden, aufgrund der generellen Ungenauigkeit von DFT Berechnungen ($\pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und fehlender Betrachtung von Lösungsmit-

teleffekten. Der Effekt auf die Initiierung war deutlicher und die Initiierungszeit konnte durch Erhöhung der Temperatur von 115 °C auf 120 °C von über 550 min auf 42 min reduziert werden.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Insertion von CO in sauerstoffhaltige organische Verbindungen eine Reaktionsvielfalt bietet, welche von reinen Carbonylierungen über CO-Hydrierungen und Acetalisierungen viele verschiedenen Reaktionen abdeckt. Die Untersuchung der Insertion von CO in sauerstoffhaltige organische Verbindungen zeigt, dass einige konkurrierende Reaktionswege aus den einfachen Edukten wie CO, H₂ und Methanol (DMM oder DME) zu berücksichtigen sind. Ebenfalls wurde erkannt, dass reine Carbonylierungsreaktionen immer eine Nebenreaktion in diesen Systemen darstellen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Thermodynamik verlangt, Reaktionen zur Bildung von Acetalen mit der Formaldehyd Oxidationsstufe bei geringen Temperaturen durchzuführen, um die Gleichgewichtslage der Reaktion positiv zu beeinflussen. Dies gekoppelt mit der Tatsache, dass der gezielte Einsatz von heterogenen Katalysatoren untersucht wurde und dies zusätzlich das erfolgreiche Durchführen dieser Reaktion weiter erschwerte. Der Grund hierfür ist, dass die Aktivierung von H₂ in naszierenden Wasserstoff ein wichtiger Initialschritt in alle Hydrierreaktionen ist und dieser Schritt an den meisten heterogenen Katalysatoren eine erhöhte Temperatur benötigt, um eine hohe Reaktionsrate zu erreichen. Die erste beschriebene Bildung von Dimethoxymethan aus Dimethylether und Synthesegas oder die Bildung von Acetaldehyddimethylacetal aus Synthesegas und Methanol sind vielversprechende Resultate. Diese Zielmoleküle können im Kontext der synthetischen Kraftstoffe als Additive oder als Vorläufermoleküle für solche Additive interessant sein.

Da der Mechanismus der CO-Hydrierung zur Formaldehyd Oxidationsstufe weiterhin unklar ist, sollte in angrenzende Arbeiten ein größerer Fokus auf das Verständnis des Mechanismus gelegt werden, um den Widerspruch in der Literatur aufzuklären. In dieser Arbeit konnte der Mechanismus, der von der Gruppe Klankermayer postuliert wird, durch experimentelle Resultate gestützt werden. Ein Einsatz von nicht klassischen Hydriermetallen könnte hier ebenfalls interessant sein, welche sich vor allem bei den frühen Übergangsmetallen finden. Theoretische Arbeiten in diesem Bereich haben gezeigt, dass die Insertion von CO in Metallhydrid Bindungen für frühe Übergangsmetalle gegenüber späten Übergangsmetallen vereinfacht ist.^[211] Für die bifunktionelle Katalyse und direkte Umsetzung von Synthesegas zu Oxymethylenethern wurde eine interessante, neuartige Syntheseroute gefunden. Diese beschreibt die erste wasserfreie und Methylformiat freie Synthese von Dimethoxymethan. Für das bessere Verständnis dieser Reaktion ist eine on-Line Analytik vonnöten. Dieser Analytik muss es möglich sein die Konzentration der Produkte, während der Reaktion zu untersuchen. Die in dieser Arbeit genutzte off-Line Analytik durch manuelles Probeziehen, bietet sich nur für erste Untersuchungen an. Auch für die DME-mediierte CO-Hydrierung könnte die Dotierung anderer nicht klassischer Hydriermetalle auf Zeolithen interessant sein. Ebenso können Variationen an der Säurekomponente wie zum Beispiel der Einsatz von rein Brønsted aziden Systemen wie Ionenaustauscherharzen als Trägermaterialien für diese Metalle vielversprechend sein. Für die Präparation solcher neuartigen Katalysatoren muss eine neue Syntheseroute erprobt und optimiert

werden. Für die homogen katalysierte Homologisierung von Methanol, welche eine elegante, aber vergessene Route zu C_2 Molekülen darstellt sollte ein breites Screening von verschiedenen Ligandensystemen untersucht werden, um die Selektivitäten zu den Produkten noch besser steuern zu können. Dies kann die Attraktivität gegenüber Konkurrenzprozessen der Homologisierung, welche oft mehrstufige Synthesen darstellen, erhöhen. Neben dem Effekt der Liganden sollte ebenfalls der Effekt von Halogeniden auf die Homologisierung untersucht werden.

9 Experimenteller Teil

9.1 Materialien und Methoden

Chemikalien und andere Materialien wurden erworben von: Alfa Aesar^A, abcr GmbH^{abc}, Merck KGaA^M, Air Liquide^{AL}, Thermo Scientific^{TS}, Sigma-Aldrich^{SA}, Carl Roth GmbH + Co. KG^{CR}, basi Schöberl GmbH & Co. KG^B und Zeolyst International^Z und wurden ohne weitere Aufreinigung genutzt. Die Werte in den Klammern zeigen die Reinheit und sonstige Eigenschaften.

Ruthenium(III)chlorid hydrat (99.9%)^{abc}, Rutheniumnitrosylnitrat Lösung in verdünnter Salpetersäure (4.7 wt%)^{TS}, Nickelnitrat Hexahydrat (98%)^A, γ -Aluminiumoxid (99.97%, 80-120 m²·g⁻¹)^A, Kohlenstoffmonoxid (99.97%, 200 bar, 40 l)^{AL}, Wasserstoff (99.999%, 300 bar, 50 l)^{AL}, Argon (99.9999%, 200 bar, 50 l)^{AL}, Methanol (99.8%, extra trocken über Molsieb gelagert)^{TS}, Hexachloroplatinsäure Hexahydrat (99.9%)^A, Tetrachlorogoldsäure Hydrat (99.9%)^A, Palladium(II)nitrat Hydrat (99.8 %) ^A, Salpetersäure (65%)^M, Ceroxid (99.995%, nanopowder <25 nm)^{SA}, Dimethylether (99.9%, 5 bar)^B, Dicobaltoctacarbonyl (stabilisiert mit 1-5% n-Hexan)^S, Cobalt(II)nitrat Hexahydrat (97.7%)^A, Dimethoxymethan ($\geq 99.50\%$)^{TS}, Methylformiat ($\geq 97\%$)^{TS}, p-Formaldehyd ($\geq 95.0\%$)^M, Methylacetate ($\geq 99\%$ zur Synthese)^{CR}, Acetaldehyd (≥ 99.5 p.a.)^{CR}, Acetaldehyddimethylacetal (98+%)^{SA}, Ru-Pulver^M, Ru-Black (99.9%)^A, Pd-Pulver (99%)^M, Ru/Pt-Black (50/50 atomic%)^A, Pt-Black^A.

Tabelle 20: Herstellerangaben^Z der Zeolithe, die in dieser Arbeit genutzt wurden.

Y Typ Zeolith Pulver (FAU)					
Produktbezeichnung ZEOLYST™	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Verhältnis	Kation	Na ₂ O [wt%]	Einheitszelle [Å]	Oberfläche [m ² ·g ⁻¹]
CBV 720	30	Proton	0.03	24.28	780
Mordenite Typ Zeolith Pulver (MOR)					
Produktbezeichnung ZEOLYST™	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Verhältnis	Kation	Na ₂ O [wt%]	Oberfläche [m ² ·g ⁻¹]	
CBV 21A	20	Ammonium	0.08	500	
Beta Typ Zeolith Pulver (BEA)					
CP 814E*	25	Ammonium	0.05	680	
CP 814C*	38	Ammonium	0.05	710	
CP 811C-300	300	Proton	0.05	700	
Ferrierite Typ Zeolith Pulver (FER)					
CP 914C	20	Ammonium	0.05	400	
ZSM-5 Typ Zeolith Pulver (MFI)					
CBV 3024E	30	Proton	0.10	400	
CBV 8014	80	Ammonium	0.05	425	
CBV 28014	280	Ammonium	0.05	400	

9.1.1 Katalysatorsynthesen

Die Synthesen wurden angelehnt an die von Tanksale et al. beschriebene Katalysatorsynthese.^[64-65] Die Katalysatoren wurden durch die wässrige Imprägnierung der

Precursorlösungen auf den festen Träger, der in Wasser suspendiert wurde, hergestellt. Nach Einwaage der Vorläufer, entweder als Lösungen oder Feststoffe und des Trägermaterials wurde Wasser hinzugesetzt und die Suspension über Nacht unter kräftigem Rühren bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (50 mbar, 200 RPM, 50 °C) wurden die Katalysatorstücke im Trockenofen über Nacht bei 120 °C getrocknet. Die so erhaltenen vollständig trockenen Katalysatorstücke wurden gemörsert und bei 600 °C für 6 h kalziniert ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Das Katalysatorpulver wurde anschließend im Rohrofen bei 450 °C für 6 h ($7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) einem Formiergasgemisch (7-10 % H_2 in N_2 , $4 \text{ nl} \cdot \text{h}^{-1}$) ausgesetzt. Danach wurde der Katalysator bei konstanter Temperatur noch 1 h mit Argon begast und unter Argon über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Synthese von Palladium Katalysatoren wurde $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in einer 10 wt% Salpetersäurelösung aufgelöst und Aliquote dieser Lösung eingewogen. Für Ruthenium wurde sowohl oben beschriebene gekaufte Rutheniumnitrosylnitrat Lösung genutzt als auch selbst hergestellte RuCl_3 Lösung, welche durch Auflösen einer bekannten Menge von RuCl_3 in Wasser hergestellt wurde. Alle anderen in dieser Arbeit genutzten Metallprecursor sind im vorangegangenen Kapitel beschrieben und wurden als Feststoffe eingewogen und wie vom Hersteller erhalten verwendet worden. Die Einwaage Protokolle für die Synthese aller heterogenen Katalysatoren befinden sich im Anhang.

9.1.2 Pulverdiffraktometrie (PXRD)

Pulverdiffraktogramme wurden auf einem PANalytical X'Pert Pro X-ray Diffraktometer (Bragg-Brentano Geometrie mit $\text{Cu K}\alpha$ Linie und Ni-Filter) aufgenommen. Der Bereich lag zwischen 5° und 80° und wurde in 2 h abgefahren und aufgenommen. Die Reflexe wurden mit Hilfe der Referenzbibliothek der „Joint Committee of Powder Diffraction Standards“ (JCPDS) Datenbank abgeglichen.^[122, 212-214] Die Aufnahmen wurden sowohl im kalzinierten als auch im reduzierten Zustand der Katalysatoren gemacht. Minimale Exposition der reduzierten Katalysatoren mit der Luft konnte mit dem hier genutzten Aufbau nicht verhindert werden. Die Auswertung der Daten und die Analyse der Kristallitgrößen lassen sich trotzdem durchführen und vergleichen. Die K-Alpha 1 Linie und der K-Faktor von 0.90004 wurden für die Auswertung und die Berechnungen genutzt. Die Reflexe wurden mit der X'Pert HighScore Software gefittet. Um die Reflexverbreiterung des Instruments zu bestimmen, wurde Lanthanhexaborid als Referenzsubstanz vermessen. Für die Evaluierung der Kristallitgröße wurde die Scherrer Gleichung genutzt.^[124-125] Dazu wurden die Reflexe aus den Messungen ihren Kristallphasen zugeordnet und mit Hilfe einer Anpassungskurve der FWHM (*engl. full width at half maximum*) Wert bestimmt. Aus diesem Wert und dem FWHM-Wert, welcher aus der Referenzsubstanz bestimmt wird, kann mit Hilfe des K-Faktors die Kristallitgröße bestimmt werden. Für die Cobalt Katalysatoren wurde die Co_3O_4 Reflexe bei $2\theta = 36.9^\circ$ für die Evaluierung genutzt. Diese sind intensiv genug und überlagern nicht mit anderen Reflexen in der Umgebung. Daraus wurde die Kristallitgröße der metallischen Cobaltpartikel mit Gleichung (1) bestimmt. Es sollte jedoch bedacht werden, dass Cobalt Partikel während der Reduktion aufbrechen können und so eine durchschnittlich kleinere Kristallitgröße ergeben würden. In einem solchen Fall ist Gleichung (1) nicht gültig.

$$d(\text{Co}^0) = 0.75 \times d(\text{Co}_3\text{O}_4) \quad (1)$$

Für die Ruthenium Katalysatoren, welche in Kapitel 5.2 beschrieben werden, wurde die Kristallitgröße für die bereits reduzierten Katalysatoren bestimmt und hierbei wurde der Mittel aus allen 6 sichtbaren Reflexen für metallisches Ruthenium gemittelt. Für die Ruthenium Katalysatoren aus Kapitel 6.2 wurde hingegen, aufgrund der Vielzahl der Reflexe der Zeolithe der Reflex bei 45 ° zur Auswertung der Kristallitgröße ausgewählt. Hierfür wurde für alle reduzierten bifunktionellen Katalysatoren dieser Reflex gefittet und daraus der FWHM-Wert bestimmt.

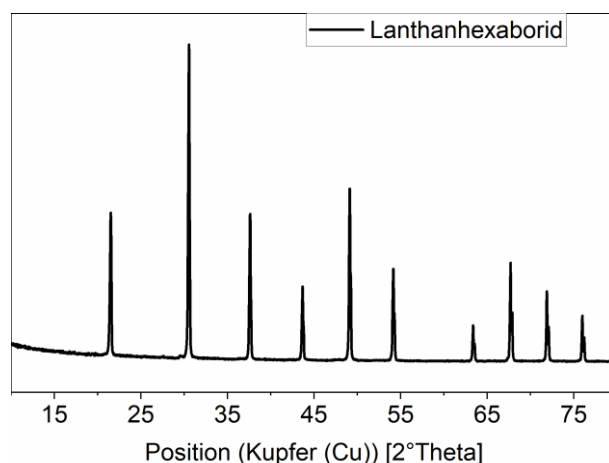


Abbildung 62: XRD Spektrum von Lanthanhexaborid zur Bestimmung der Reflexverbreiterung des Instruments. Folgender Wert wurde für das K-A2/K-A1 Verhältnis genutzt: 0.5.

Der Formfaktor K wird je nach Form der Kristallite ausgewählt. Im Folgenden ist die Abhängigkeit des Formfaktors K von verschiedenen Kristallitformen gezeigt (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21: Abhängigkeit des Formfaktors K von der Form der Kristallite.

Kristallitform	Formfaktor K (FWHM-Methode)
Kugeln	0.89
Würfel	0.83-0.91
Tetraedrisch	0.73-1.03
Oktaedrisch	0.82-0.94

9.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) kann ein großer Teil der Elemente ohne zeitintensiver Probenvorbereitung quantifiziert werden. Dazu werden die Proben auf ihre Al, Ni, Ru, Co, Au, Pt, Pd und Si Gehälter hin untersucht. 200-1500 mg der Probe wurde dazu auf einer Mylar Folie mit einer Kollimatormaske zwischen 8-34 mm (je nach Probenmenge und Beschaffenheit der Probe) in einem Bruker S4 Pioneer Spektrometer vermessen. Die Proben konnten schon nach der Imprägnierung oder erst nach der Kalzinierung vermessen werden. Generell wurden in dieser Arbeit keine Proben im reduzierten Zustand vermessen, da die

Ausrüstung für eine inerte Probenvorbereitung zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht einsatzbereit war.

9.1.4 Induktiv-gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die kalziierten Proben (ca. 50 mg) wurden auf ihre Metallgehalte hin analysiert. Dazu wurden diese in einer Mikrowelle in ihre säurelöslichen Bestandteile aufgeschlossen. Dabei wird in der Standardanwendung ein inverses Königswassergemisch genutzt aus drei Volumenteilen Salpetersäure und einem Volumenteil Salzsäure. Nach Einwaage der Proben in die Teflonauto-klaven wird das inverse Königswasser zugesetzt und die Proben ein wenig stehen gelassen, um die erste Reaktion etwas abklingen zu lassen. Die Teflonaufklaven werden auf die Halterung gestellt und die Absperrventile am Kopf der Autoklaven geschlossen. Die Dichtung sollte hierbei nach innen zeigen, sodass sich die Autoklaven bei aufbauendem Druck selbst richtig abdichten. Die Autoklaven werden dann in der Mikrowelle bei 250 °C und 60 bar für 2 h erhitzt. Nach Abkühlen werden die Lösungen entnommen und Aliquote der Lösungen in einem Agilent 700 Series optischen Emissionsspektrometer vermessen. Hierbei werden die bestimmten Signale mit Kalibrierlösungen abgeglichen und so der Metallgehalt in der Gesamtprobe errechnet. Für Messungen der Metallgehalte in den Lösungen nach der Reaktion wurden diese filtriert und mit Wasser verdünnt im Spektrometer vermessen. So konnten zum Beispiel die Lösungen der Ansätze aus Kapitel 7.2 auf ihren Cobaltgehalt hin untersucht werden.

Tabelle 22: Resultate der ICP Messungen der methanolischen Lösungen nach den Screening Versuchen der Cobalt Katalysatoren aus Kapitel 7.2.

Probe	Ru_ICP $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	Co_ICP $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	Pd_ICP $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	Pt_ICP $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	Au_ICP $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
Co auf Al_2O_3	-	119.4	-	-	-
RuCo auf Al_2O_3	8	137.5	-	-	-
PdCo auf Al_2O_3	-	99.7	0	-	-
PtCo auf Al_2O_3	-	326	-	0	-
AuCo auf Al_2O_3	-	193.8	-	-	0
RuCo auf CeO_2	6	48.6	-	-	-
PdCo auf CeO_2	-	61.2	0	-	-
PtCo auf CeO_2	-	47.1	-	0	-
AuCo auf CeO_2	-	54.2	-	-	0

9.1.5 Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDS)

Rasterelektronenmikroskopie Aufnahmen wurden an einem Zeiss GeminiSEM 500, welcher mit einer Schottky Feldemissionskathode ausgestattet war durchgeführt. Zur Bildgebung wurden

Sekundärelektronendetektoren (Everhardt-Thornley, Inlens) als auch Rückstreuelektronendetektoren (EsB, pneumatisch rückziehbarer 5-Quadranten-Rückstreuelektronendetektor) genutzt. Dies ergab eine Auflösung von 1.2 – 4 nm. Für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) wurde ein Oxford X-Max System mit einer aktiven Kristallfläche von 80 mm² genutzt.

9.1.6 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

TPR Messungen wurden auf einem AMI-300 Serie Gerät durchgeführt. Die Proben wurden als Pulver im kalziierten Zustand erst gepresst und in 200-450 µm Fraktionen gesiebt. Diese Fraktion wurde in einem U-Rohr zwischen Glaswolle eingewogen (ca. 30 mg) und mit den in Tabelle 23 beschriebenen Schritten behandelt:

Tabelle 23: Alle chronologisch angeordneten Schritte für die TPR-Messungen mit H₂.

Schritt	Prozedur	Bemerkung
1	Gas: Ar Fluss: 30 ml·min ⁻¹ Rampe: 30 °C → 200 °C Heizrate: 10 K·min ⁻¹ Halten 15 min	Trocknen bei 200 °C und spülen
2	Gas: Ar Fluss: 30 ml·min ⁻¹ Rampe: 200 °C → 30 °C Heizrate: 10 K·min ⁻¹ Halten 20 min	Auf 30 °C kühlen und spülen
3	Gas: 10% H ₂ /Ar Fluss: 30 ml·min ⁻¹ Temp.: 30 °C ; Hold 5min Rampe: 30 °C → 850 °C Heizrate: 5 K·min ⁻¹ Halten 10 min	Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die Auswertung der Daten wurde mit OriginPro 2022 (9.9.0.225) durchgeführt. Jede Messung wird am Ende durch die Injektion einer genauen Menge an H₂ kalibriert. Dazu wird die Fläche der Kalibrationssignale gegen die Fläche des Signals der Reduktion abgeglichen. Daraus kann bestimmt werden welche Menge an H₂ der Katalysator pro Gramm aufgenommen bzw. verbraucht hat. Beispielhaft wird dieser Auswertung für den Ru-NO-1-ic. Katalysator gezeigt:

Tabelle 24: Integration des Thermogramms der TPR Messung des Ru-Z-30 Katalysators.

Integration der Kalibrationssignale	Fläche der Kalibrationssignale	Integration des Thermogramms M_T	188720
	10838		
	10864		
	10836		
	10821		
	10817		
Mittelwert M_K	10835		

Tabelle 25: Exemplarische Berechnung der H_2 -Aufnahme A_{H_2} für den Ru-Z-30 Katalysator.

Berechnung der H_2 Aufnahme V_L = Volumen der Probenschleife $Vol\%_{Gas}$ = Volumenanteil des Reaktandgases CV = Kalibrationswert T_L = Temp. der Probenschleife n_{ads} = adsorbiertes Gas $CV = (V_L \cdot Vol\%_{Gas} \cdot 100^{-1}) \cdot M_K$ $V_R = CV \cdot M_T$ $n_{ads} = V_R \cdot p \cdot (R \cdot (T_L + 273.15 \text{ K}))^{-1}$ $A_{H_2} = n_{ads} \cdot m_{Kat}^{-1}$	$V_L [\mu l]$	518
	$Vol\%_{Gas} [\%]$	10
	CV	0.004781
	Adsorbiertes/reagiertes Gas $V_R [\mu l]$	902.2182
	Druck $p [\text{atm}]$	1
	$R [\text{L} \cdot \text{atm} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}]$	0.08206
	$T_L [^\circ\text{C}]$	50.028
	$n_{ads} [\mu\text{mol}]$	34.02031
	Einwaage Katalysator $m_{Kat} [\text{g}]$	0.049
	H_2 Aufnahme $A_{H_2} [\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}]$	698.6

In Kapitel 5.2 wurde bei der Diskussion der H_2 Aufnahmen der Ruthenium Katalysatoren die Größe der theoretischen H_2 Aufnahme eingeführt. Im Folgenden wird erklärt, wie diese berechnet wurde: Zur Berechnung der theoretischen H_2 Aufnahme wurden die Beladungen der reinen Ruthenium Katalysatoren gegen die H_2 Aufnahmen geplottet. Durch diese Punkte wurde ein linearer Fit gelegt. Daraus wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der H_2 Aufnahme und der Ruthenium Beladung (bestimmt mittels RFA Methode) erhalten. Dieser Zusammenhang wurde dann genutzt, um die theoretische H_2 Aufnahme aus der mit der RFA Methode bestimmten Ruthenium Beladung der RuNi Katalysatoren zu bestimmen.

9.1.7 Temperaturprogrammierte Desorption mit CO (CO-TPD)

CO-TPD Messungen wurden bei der Firma 3P Instruments extern vermessen. Bei dem genutzten Gerät handelt es sich um das AMI-300 Serie und es wurde eine CO-Pulstitration durchgeführt. Die Proben wurden als Pulver gepresst und in 200-450 μm Fraktionen gesiebt. Diese Fraktion wurde in einem U-Rohr zwischen Glaswolle eingewogen (ca. 30 mg). Die Proben wurden nach Kalzinierung und Reduktion an 3P versendet und vor Ort nochmals frisch reduziert anschließend wurden die in der Tabelle 26 beschriebenen Schritte durchgeführt:

Tabelle 26: Alle chronologisch angeordneten Schritte für die CO-TPD Messungen.

Schritt	Prozedur	Bemerkung
1	Gas: 5% H_2 /Ar Fluss: 50 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Rampe: 30 $^\circ\text{C} \rightarrow 450^\circ\text{C}$ Heizrate: 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ Halten 300 min	Reduktion
2	Gas: Ar Fluss: 50 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Spülen nach Reduktion

	Temp.: 450 °C Halten: 60 min Abkühlen 30 °C Halten 10 min	
3	Gas: 25% CO/He Puls (15 times) Gas: He Fluss: 10 ml·min ⁻¹ Temp.: 30 °C	CO Pulstitration
4	Gas: He Fluss: 50 ml·min ⁻¹ Temp.: 30 °C Halten: 15 min	Spülen nach Beladung
5	Gas: He Fluss: 30 ml·min ⁻¹ Heizrampe: 3K·min ⁻¹ Halten: 60 min	Temperatur-programmierte Desorption

9.1.8 Temperaturprogrammierte Desorption mit NH₃ (NH₃-TPD)

NH₃-TPD Messungen wurden auf dem AMI-300 Serie Gerät durchgeführt. Die imprägnierten und kalzinieren Zeolithen wurden vor der Messung in-situ reduziert, um die Messung der Azidität mit der Azidität des Katalysators während der Reaktion am besten vergleichen zu können. Die Proben wurden als Pulver gepresst und in 200-450 µm Fraktionen gesiebt. Diese Fraktion wurde in einem U-Rohr zwischen Glaswolle eingewogen (ca. 30 mg). Dazu wurde der Katalysator mit den gleichen Schritten wie schon in Kapitel 9.1.6 beschrieben behandelt. Anschließend wurden die in Tabelle 27 beschriebenen Schritte für NH₃-TPD Messung durchgeführt:

Tabelle 27: Alle chronologisch angeordneten Schritte für die NH₃-TPD Messungen nach in-situ Reduktion.

Schritt	Prozedur	Bemerkung
1	Gas: He Fluss: 30 ml·min ⁻¹ Rampe: 30 °C → 450 °C Heizrate: 10 K·min ⁻¹ Halten 120 min	Trocknen bei 450°C und spülen
2	Gas: He Fluss: 30 ml·min ⁻¹ Rampe: 450°C → 100 °C Heizrate: 30 K·min ⁻¹ Halten 15 min	Kühlen auf 100°C und spülen
3	Gas: 5% NH ₃ /He Fluss: 30 ml·min ⁻¹ Temp.: 100°C ; Hold 60min Gas: He Rampe: 100 °C → 120 °C Heizrate: 10 K·min ⁻¹ Halten 100 min Rampe: 120 °C → 30 °C Heizrate: 20 K·min ⁻¹	Katalysator mit 5% NH ₃ in He sättigen Kühlrampe auf 120°C und überschüssiges NH ₃ herunterspülen Kühlen auf 30°C

	Halten 10 min	
4	Gas: He Fluss: 30 ml·min ⁻¹ Rampe: 30 °C → 750 °C Heizrate: 3 K·min ⁻¹ Halten 40 min	Temperatur-programmierte Desorption (NH ₃)
5	Gas: He / 5% NH ₃ in He 5 Pulse / Volumen Probenschleife 518 ml Fluss: 30 ml·min ⁻¹	Kalibrationspulse

Für die Auswertung wurde mittels OriginPro erst die Basislinienkorrektur durchgeführt und die Basislinie subtrahiert. Anschließend wurde das Thermogramm von 0 bis 1 normalisiert. Exemplarisch ist die Auswertung für den Ru-B Katalysator aus Kapitel 6.2.1 gezeigt (siehe Abbildung 63).

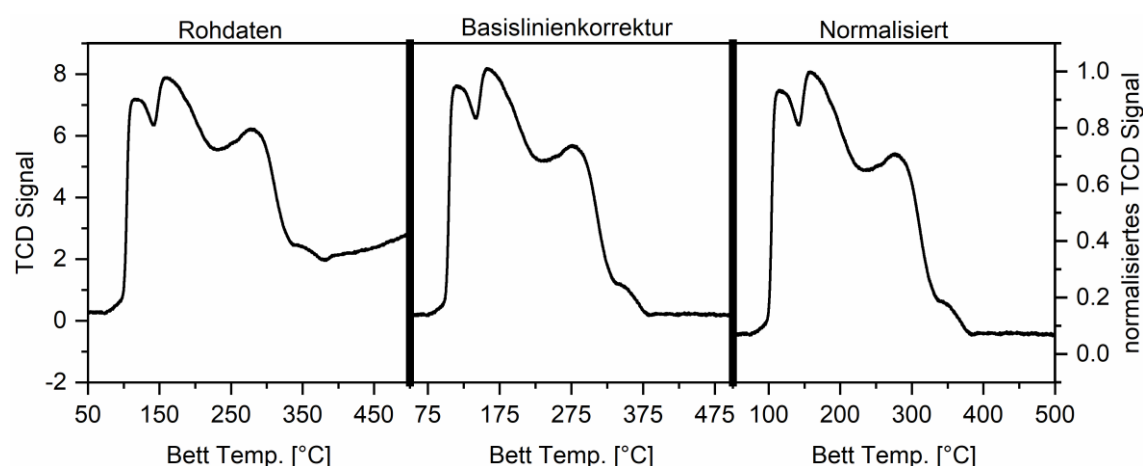


Abbildung 63: Exemplarische Darstellung der verschiedenen Auswertungsschritte der Thermogramme mit OriginPro. Bei dem gezeigten Beispiel handelt es sich um die NH₃-TPD Messung des Ru-B Katalysators aus Kapitel 6.2.1.

9.1.9 Brunnauer-Emmet-Teller Methode zur Bestimmung der Oberfläche (BET)

Die Physisorptionsmessungen der reinen Trägermaterialien und der Katalysatoren aus Kapitel 6.2 wurden bei 77 K mit einem Quantachrome NovaWin Instrument durchgeführt. Dazu wurden die Proben vor der eigentlichen Messung bei 230 °C für 20 h entgast und die Oberflächen mittels der MBET und der Barrett, Joyner und Halenda (BJH) Methode bestimmt. Zur Quantifizierung der Mikroporflächen, Mikroporvolumina und der damit zusammenhängenden externen Oberfläche wurde die V-t-Methode genutzt. Mit Hilfe der BJH Methode wurde ebenfalls das Porvolumen und die Porendurchmesser abgeschätzt. Als Grundlage für die Diskussion der Isothermen und der Methoden wurde die nach IUPAC definierte Nomenklatur genutzt.^[158, 215] Im Anhang sind die Messdaten der in dieser Arbeit genutzten Katalysatoren tabellarisch gezeigt.

9.1.10 Gaschromatographie als Prozessanalytik

9.1.10.1 Laborgaschromatograph zur Detektion der Produkte in der flüssigen Phase

Für die Analyse der flüssigen Phase wurde ein spezifischer offline-GC FID (Agilent Technologies 8890) genutzt. Für die automatische Dosierung der flüssigen Proben wurde ein 7650 ALS (*engl. ALS „automatic liquid sampler“*) mit Platz für 50 Proben genutzt (G4567A, Agilent Technologies). Für alle Versuche in Methanol wurde die stetig optimierte WaxUI-Test Methode genutzt. Diese wurde für ihre Trennung von Methanol, AADMA, MeOAc, MeFo, DMM, FA und AA hin optimiert. Höhere molekulare Verbindungen wie OME-2 und OME-3 konnten hiermit ebenfalls in einer Messzeit von 7.6 min aufgelöst werden. Die Parameter waren wie folgt:

Tabelle 28: Gaschromatographische Standardmethode zur Trennung und Detektion der in dieser Arbeit vorgestellten Produkte.

Ofen	
Maximale Temperatur	240 °C
Initialsollwert	40 °C
Halten	2 min
Temperatur nach Messung	110 °C
Heizprogramm	
Heizrate	25 K·min ⁻¹
Endwert	180 °C
Automatischer Flüssiginjektor	
Spritzengröße	10 µl
Injektionsvolumen	1 µl
Lösungsmittel A Waschvorgänge (vor Injektion)	5
Lösungsmittel A Waschvorgänge (nach Injektion)	5
LM A Volumen	8 µl
Probenwaschvorgänge	1
Probenwaschvolumen	8 µL
Probenpumpvorgänge	3
Aufziehggeschwindigkeit	150 µL·min ⁻¹
Injiziergeschwindigkeit	6000 µL·min ⁻¹
Viskositätsverzögerung	0 s
Luftvolumen nach Aufziehen	0.2 µl
Überlappung der Proben, um Messzeit zu sparen	Wurde nicht genutzt
Probeneinlass	
Betrieb im Splitmodus	Ja
Heizung	180 °C
Gesamtfluss	133.39 ml·min ⁻¹
Septumspühlventil	3 ml·min ⁻¹
Gassparmodus	20 ml·min ⁻¹ nach 2 min
Split Verhältnis	50:1
Split Fluss	127.84 ml·min ⁻¹

Liner	Agilent 5190-3165: 870 μL (Split, taper, Wolle, niedriger Druckverlust)
PolyArc Reaktor Temperatur	Sollwert 450 $^{\circ}\text{C}$
Säulen Information	
Säule 1	DB-WAX Ultra I
Temperaturbereich	20 $^{\circ}\text{C}$ —240 $^{\circ}\text{C}$ (240 $^{\circ}\text{C}$)
Dimensionen	30 m x 320 μm x 0.5 μm
Säuleneingang	Vorderer SS Inlet He
Säulenausgang	PolyArc Inlet
Fluss	2.5567 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Modus	Konstanter Fluss
Flüsse durch die Säulen	
Sollwert	2.5567 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Nach der Messung	1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Säule 2	
Säulen Informationen	Agilent FS, Desaktiviert
Temperaturbereich	20 $^{\circ}\text{C}$ —240 $^{\circ}\text{C}$ (240 $^{\circ}\text{C}$)
Dimensionen	2.5 m x 250 μm x 0 μm
Säuleneingang	Aux EPC 1 He
Säulenausgang	Front Detektor FID
Fluss	4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Mittlere Geschwindigkeit	122.56 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
Modus	Konstanter Fluss
Fluss	
Sollwert	On
Initial	4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Nach dem Run	9.5407 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Front Detektor FID	
Makeup	He
Heater	On 250 $^{\circ}\text{C}$
H ₂ Fluss	On 1.5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Luft Fluss	On 350 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Makeup Fluss	On 25 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Korrektur aufgrund des Trägergases	Konstanter Makeup- und Brennstofffluss
Dean Switch	Methanol in den Ofen abführen
#1 Zeit	3.3 min
#1 Zeit	Dean Switch Ventil
#1 Position	Ventil 1
#1 Sollwert	On
#2 Zeit	3.8 min
#2 Position	Valve 1
# Sollwert	Off

Die Kalibrierungen wurden durch Einwaage der verschiedenen Analyten in Methanol hergestellt. Methanol und Formaldehyd wurden jedoch durch Auflösen von Methanol in Ethanol kalibriert. Da beide C₁ Moleküle darstellen, ergeben sie im PolyArc gekoppelten FID-Detektor eine identische Antwortfunktion, woraufhin beide kalibriert werden können. Diese Methode

9.1 Materialien und Methoden

erwies sich genauer als die stufenweise Verdünnung einer gekauften Formalin Lösung (deren Konzentration vorher mit der Natriumsulfit Methode exakt bestimmt wurde). Es wurde immer eine Stammlösung mit ca. 1 – 2 wt% hergestellt, welche nochmals auf drei weitere Verdünnungen herunterverdünnt wurde. Neben diesen 4 Proben wurde eine weitere Probe mit ca. 3-5 wt% hergestellt. Jede Probe wurde 4-mal am Gaschromatographen vermessen und daraus der Mittelwert der Fläche gebildet. Aus diesen Vorgaben ergeben sich folgende Einwaageprotokolle und mittels GC bestimmten Flächen unter den Signalen:

Tabelle 29: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Methylformiat in Methanol am Laborgaschromatograph.

Laborgaschromatographie								
Fläche	Mittelwert	Konzentration [mmol·l ⁻¹]	Einwaagen					
			MeFo	MeO H [g]	Gesamt- masse [g]	wt % der Stamm- lösung	Stamm- lösung [g]	Stamm- lösung wt %
50.7	53.40	12.44	0.003	2.75	2.7535	0.09%	0.1618	1.61%
54.6								
54.9								
81.5	83.88	17.93	0.004	2.85	2.8513	0.14%	0.2414	1.61%
82.1								
86.1								
85.8								
280.5	278.70	59.80	0.016	3.56	3.5778	0.45%	1.0098	1.61%
287.3								
280.3								
266.7								
	764.63	212.35	0.164	10.02	10.1864	1.61%	-	
779.5								
776.6								
737.8								
2878.1	2935.03	618.57	0.122	2.50	2.6225	4.65%	-	
2869.8								
3057.2								

9 Experimenteller Teil

Tabelle 30: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Dimethoxymethan in Methanol am Laborgaschromatograph.

Fläche	Fläche (Mittel)	Kon- zen- tration [mmol·l ⁻¹]	Einwaagen					
			DMM [g]	MeO H [g]	Gesamt- masse [g]	wt % der Lsg	Stamm- lösung [g]	Stamm- lösung wt %
34.5	32.6	5.14	0.001	2.62	2.6193	0.05 %	0.1136	1.14%
35.6								
30.2								
29.9								
60.4	60.0	8.93	0.002	2.73	2.7326	0.09 %	0.2059	1.14%
56.9								
59.0								
63.7								
240.0	244.1	33.54	0.011	3.50	3.5092	0.32 %	0.9926	1.14%
244.0								
248.0								
244.4								
830.2	845.5	118.64	0.115	10.02	10.1324	1.14 %	-	
843.2								
856.6								
852.0								
3728.9	3721.6	514.45	0.130	2.51	2.6402	4.92 %		
3776.8								
3767.9								
3612.6								

Tabelle 31: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Acetaldehyddimethylacetal in Methanol am Laborgaschromatograph.

Fläche	Fläche (Mittel)	Konzentration [mmol·l ⁻¹]	Einwaagen					
			AA-DMA [g]	MeOH [g]	Gesamtmasse [g]	wt % der Lsg	Stamm-lösung [g]	Stamm-lösung wt %
36.7	38.40	4.45	0.001	2.64	2.6381	0.05 %	0.1037	1.22%
36.9								
39.2								
40.8								
94.9	94.80	10.02	0.003	2.75	2.7565	0.11 %	0.2441	1.22%
94.8								

9.1 Materialien und Methoden

94.6								
94.9								
236.4	252.80	32.18	0.01 2	3.51	3.5245	0.35 %	1.0022	1.22%
261.4								
250.6								
262.8								
883.0	882.65	115.40	0.12 5	10.07	10.1898	1.22 %		
880.0								
887.2								
880.4								
3192. 1	2862.70	444.10	0.12 7	2.57	2.8477	4.46 %		
3153. 8								
2550. 8								
2554. 1								

Tabelle 32: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Acetaldehyd in Methanol am Labor-gaschromatograph.

Fläche	Fläche (Mittel)	Kon- zentra- tion [mmol·l ⁻¹]	Einwaagen					
			AA [g]	MeO H [g]	Gesamt- masse [g]	wt % der Lsg	Stamm- lösung [g]	Stamm- lösung wt %
40.0	41.3500	8.03	0.001	2.62	2.6245	0.04 %	0.1058	1.11%
41.4								
41.8								
42.2								
81.4	81.3250	15.38	0.002	2.73	2.7335	0.09 %	0.2111	1.11%
81.4								
81.0								
81.5								
320.4	321.9500	57.44	0.011	3.56	3.5763	0.32 %	1.0314	1.11%
323.6								
322.6								
321.2								
1120. 3	1111.825 0	201.39	0.114	10.04	10.1505	1.11 %		
1122. 6								
1101. 9								

9 Experimenteller Teil

1102. 5							
------------	--	--	--	--	--	--	--

Tabelle 33: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Methylacetat in Methanol am Laborgaschromatograph.

Fläch e	Fläche (Mittel)	Kon- zen- tration [mmol·l ⁻¹]	Einwaagen					
			MeOAc [g]	MeO H [g]	Gesam- tmasse [g]	wt % der Lsg	Stammlösun g [g]	Stammlösun g wt %
22.8	24.9500	4.84	0.001	2.62	2.6227	0.05 %	0.1210	0.98%
22.8								
26.9								
27.3								
50.6	48.9250	9.16	0.002	2.79	2.7958	0.09 %	0.2440	0.98%
47.5								
53.3								
44.3								
160.4	172.3750	29.72	0.010	3.52	3.5295	0.28 %	0.9995	0.98%
161.6								
184.7								
182.8								
712.4	731.2000	105.08	0.099	10.00	10.0979	0.98 %	-	
715.5								
765.2								
731.7								
3730. 7	3610.375 0	528.52	0.131	2.53	2.6594	4.91 %		
3899. 2								
3310. 3								
3501. 3								

Tabelle 34: Einwaageprotokoll und Flächen für die Kalibrierung von Methanol in Ethanol am Laborgaschromatograph (diese Kalibrierung wurden ebenfalls für Formaldehyd genutzt). Aufgrund der zu erwartenden geringen Konzentration an Formaldehyd wurde versucht geringe Mengen <10 mmol·l⁻¹ zu kalibrieren.

Fläche	Fläche (Mittel)	Konzentration [mmol·l ⁻¹]	Einwaagen					
			MeOH [g]	EtOH [g]	Gesamtmasse [g]	wt % der Lsg	Stammlösung [g]	Stammlösung wt %
52.2	50.79	13.48	0.001	2.05	2.0528	0.05%	0.1075	1.05%

9.1 Materialien und Methoden

50.6								
51.7								
48.5								
96.2								
94.5	93.75	26.77	0.002	2.03	2.0325	0.11%	0.2113	1.05%
95.6								
88.8								
379.6								
	373.03	130.50	0.011	2.01	2.0217	0.53%	1.0246	1.05%
369.0								
370.5								
683.6								
695.1	696.37	257.49	0.105	9.92	10.0230	1.05%		
710.4								
							-	
3079.8	3170.38	1011.39	0.082	1.92	2.0066	4.11%		
3261.0								
13.7								
16.0	15.48	3.42465	5.0435	0.0139 %	0.5370	0.1306 %		
17.1								
15.3								
14.6								
14.1	13.71	3.40526	5.0505	0.0138 %	0.5347	0.1306 %		
13.0								
13.2								
7.0								
6.0	6.19	1.65977	5.0191	0.0067 %	0.2590	0.1306 %		
5.9								
5.8								
6.0								
6.1	5.91	1.63582	5.0218	0.0066 %	0.2554	0.1306 %		
5.9								
5.8								

9.1.10.2 μ -Gaschromatograph zur Detektion der Produkte/Edukte in der GasphaseTabelle 35: Methodenbeschreibung μ -Gaschromatograph zur Detektion der Produkte/Edukte aus der Gasphase.

Probenpumpe	
Probenentnahmezeit	25 s
Probeneintrittsheizer	100 °C
Modul A	aktiviert
Injektor – Backflush 1.0 μ l	
Temperatur	100 °C
Injektzeit	0 ms
Backflushzeit	15 s
Säule - Rt-Molsieve 5A, 0.25mm (10m) [Rt-Q-BOND (3m)]	
Säulendruck	30 psi
Säulentemperaturprogramm	
Initialtemperatur	50 °C
Halten	20 s
Heizrate	2 K·s ⁻¹
Temperatur	50 → 180 °C
Halten	15 s
Gesamtzeit	100 s
Detektor TCD	
Datenrate	110 Hz
Empfindlichkeit	Standard
Modul B	aktiviert
Injektor - variables Volumen	
Temperatur	100 °C
Injektzeit	5 ms
Säule - Rt-Q-Bond, 0.25mm (12m)	
Säulendruck	40 psi
Säulentemperaturprogramm	
Initialtemperatur	50 °C
Halten	20 s
Heizrate	2 K·s ⁻¹
Temperatur	50 → 180 °C
Halten	15 s
Gesamtzeit	100 s
Detektor TCD	
Datenrate	110 Hz
Empfindlichkeit	Standard

Tabelle 36: Kalibrationstabelle für alle in Modul A auftauchende Spezies.

Kalibrierung H ₂ (Retentionszeit/Retentionsbreite:33/6 s)		
Level	Menge [Vol%]	Antwort
1	20.75	210637
2	38.5	390123
15	29.78	297751
Kalibrierung O ₂ (Retentionszeit/Retentionsbreite:42/8 s)		

9.1 Materialien und Methoden

5	20.942	25153
Kalibrierung N ₂ (Retentionszeit/Retentionsbreite:56/8 s)		
1	47.362	56334.8
2	16.916	21353.6
5	78.084	91557
Kalibrierung CH ₄ (Retentionszeit/Retentionsbreite:66.9/2.3 s)		
1	2.54	7586.8
2	0.504	1481.4
5	2.023	6398
Kalibrierung CO (Retentionszeit/Retentionsbreite:77.3/6 s)		
1	19.63	26459.2
2	41.95	54912.25
15	29.51	37059

Tabelle 37: Kalibrationstabelle für alle in Modul B auftauchende Spezies. Die Kalibrationsgeraden wurden durch 0 gelegt.

Kalibrierung CO ₂ (Retentionszeit/Retentionsbreite:21/4 s)		
Level	Menge [Vol%]	Antwort
1	4.968	83828.6
2	1.046	17864
15	21.51	263989
Kalibrierung Ethan (Retentionszeit/Retentionsbreite:32.4/10 s)		
3	2.05	29102
Kalibrierung H ₂ O (Retentionszeit/Retentionsbreite:48/15 s)		
11	2.3902	16285
12	2.9	16533.75
13	1.41	7296
14	0.17	632
Kalibrierung DME (Retentionszeit/Retentionsbreite:85/10 s)		
1	4.75	110574
2	1.084	24492.4
15	3.93	71182
Kalibrierung Methanol (Retentionszeit/Retentionsbreite:96/10 s)		
10	0.1849	188202.8

Messungen der Gasphasenzusammensetzung der Versuche mit Co₂(CO)₈ und der Variation des CO:H₂ Verhältnisses, welche in Kapitel 7.3 gezeigt wurden.

Tabelle 38: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg Co₂(CO)₈ mit 91% CO, 150 °C und 80 bar.

H ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ O	MeOH	CO ₂	DME	CH ₄	Ethan
1.38%	96.96%	0.32%			0.88%	0.13%		0.32%	
1.52%	96.48%	0.15%			1.10%	0.17%		0.57%	

9 Experimenteller Teil

Tabelle 39: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 80% CO, 150 °C und 80 bar.

H ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ O	MeOH	CO ₂	DME	CH ₄	Ethan
4.40%	93.34%				1.28%	0.14%		0.83%	
5.07%	92.07%				1.85%	0.18%		0.83%	

Tabelle 40: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 9% CO, 150 °C und 80 bar.

H ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ O	MeOH	CO ₂	DME	CH ₄	Ethan
94.68%	5.26%					0.06%			
93.57%	5.71%					0.13%			

Tabelle 41: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 51% CO, 150 °C und 80 bar.

H ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ O	MeOH	CO ₂	DME	CH ₄	Ethan
45.45%	50.57%	0.57%			1.25%	0.11%		2.05%	
44.64%	50.98%				2.22%	0.12%		2.03%	

Tabelle 42: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 25% CO, 150 °C und 80 bar.

H ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ O	MeOH	CO ₂	DME	CH ₄	Ethan
84.95%	13.25%				0.48%	0.06%		1.26%	
81.46%	15.68%				1.32%	0.12%		1.42%	

Tabelle 43: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 75% CO, 150 °C und 80 bar.

H ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ O	MeOH	CO ₂	DME	CH ₄	Ethan
8.09%	89.30%				1.37%	0.11%		1.13%	
8.09%	88.69%				1.95%	0.15%		1.12%	

Tabelle 44: Ergebnisse der Messung der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs mit 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 100% CO, 150 °C und 80 bar.

H ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ O	MeOH	CO ₂	DME	CH ₄	Ethan
0.55%	99.36%				0.08%	0.01%			
0.08%	99.83%				0.09%				

9.2 Versuchsanlage zur parallelen Untersuchung katalytischer Reaktionen (PASCAR)

Zur reproduzierbaren Testung der Katalysatoren wurde eine parallelisierte Versuchsanlage bestehend aus drei Autoklaven konzipiert und aufgebaut. Die PASCAR (engl. *Parallel Screening of Catalytic Reactions*) wurde auf der Grundlage der bestehenden PASCAR aufgerüstet. Dazu

wurden die Autoklavendeckel und Heizmäntel weiterhin genutzt. Eine vollständig neue Gas- und Flüssigdosierung wurde konzipiert. Die Autoklavenbehälter wurden neu aus Edelstahl gefertigt. Die Rührung der Reaktoren wurde vollständig erneuert. Es wurden maßgefertigte Premex Rührer in der Anlage verbaut. Die Rührwelle wurde durch das ursprünglich im Autoklavendeckel dafür vorgesehene Loch geführt. Als Rührer werden Schrägblattrührer (SBR) der Fa. Premex eingesetzt. Jeder Reaktor hat eine eigenständige Gasversorgung mit H_2 und CO. Die Mass-Flow-Controller (Fa. Bronkhorst) versorgen die Reaktoren mit H_2 , CO und Ar. Eine Druckhaltung ist aufgrund des Einbaus von zwei Druckstufen möglich. Dadurch kann unter Versuchsbedingungen der Druck, während dem Versuch konstant gehalten werden. Es besteht die Möglichkeit die Druckhaltung mit Ar oder Synthesegas zu fahren.

9.2.1 Rezepturen & Steuerprogramme

9.2.1.1 Steuerprogramme zur Istwert und Sollwertskalierung der Flüsse der MFCs

Aufgrund der Trägheit der Druckminderer der Gasflaschen ändert sich der Vordruck der MFCs zwischen Druckminderer und MFC während der Dosierung. Um diesen Druckabfall in der Dosierung zu kompensieren wurde ein Steuerprogramm geschrieben, welches den Istwert des MFCs alle 30 s gegen den Vordruck skaliert. So wird die Druckschwankung in der Druckstrecke kompensiert und die Dosierung bleibt genau. Die Daten für die Druckkompensation wurden aus dem Bronkhort® FLUIDAT entnommen und ein polynomischer Fit angelegt. Für die drei genutzten Gase ergaben sich folgende Kompensationskurven (siehe Abbildung 64).

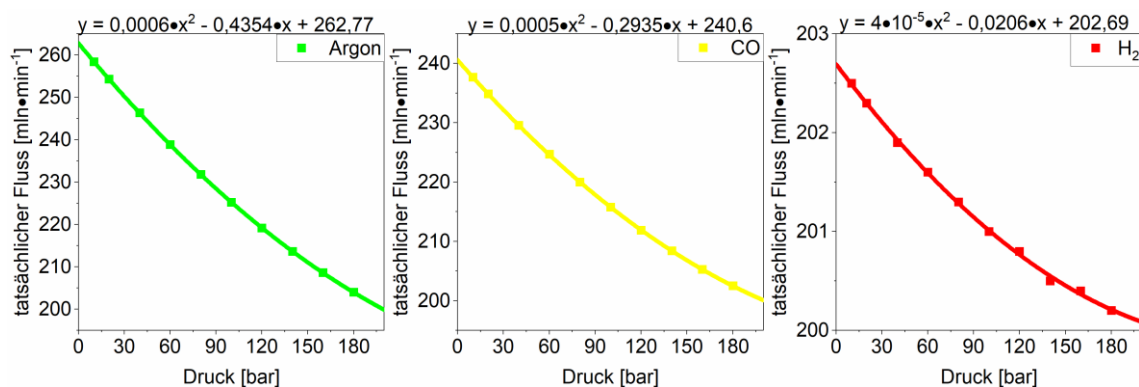


Abbildung 64: Druckkompensationskurven für die drei verwendeten Gase in der PASCAR. Durch Änderung des Vordrucks von 180 bar muss eine Kompensation für die Flüsse durchgeführt.

9.2.1.2 Versuchsrezepturen & Durchführung der Versuche

Die Versuchsrezepturen, welche mit HiBatch 2.15 programmiert wurden, dienten dazu eine schnelle Parametervariation und Katalysatorvariation durchzuführen. Durch das Nutzen der Rezepturen war eine bessere Vergleichbarkeit der Experimente gegeben. Der Aufbau aller Versuchsrezepturen wurde stetig optimiert. Der Grundaufbau verblieb gleich. In dieser Beschreibung wird von einer drucklosen Apparatur ausgegangen. Nach Öffnen der manuellen Gaszufuhrhähne wurde eine automatische Spülrezeptur gestartet, welche die Gasleitungen mit

frischem Gas spült. Da es in einer Batch-Autoklaven Anlage zu Kreuzkontaminationen, aufgrund stehender Gasgemische unter erhöhtem Druck, kommen kann. Vor dem Starten der Rezeptur müssen die Reaktoren mit Katalysator und anderen Reagenzien und Lösungsmitteln befüllt und verschlossen werden. Für die Inertisierung wurde keine separate Rezeptur programmiert, diese wurde manuell mit Hilfe der graphischen Oberfläche der Anlagensteuerung durchgeführt. Dazu wurde der Reaktordruck mit Argon nach Befüllen und Verschließen der Reaktoren auf 2 bar aufgefüllt. Dieses Gas wurde entlassen und der Reaktor wieder auf 2 bar aufgefüllt. Das Ganze wurde pro Reaktor 3-mal wiederholt, um jeglichen Kontamination durch Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu vermeiden und so die Vergleichbarkeit der Versuche weiter zu erhöhen. Da das Gasaulassventil manuell bedient werden muss, ist eine vollständige Automatisierung der Inertisierung mit diesem Aufbau sowieso nicht möglich und auch eine teilweise Automatisierung wurde deshalb nicht für sinnvoll erachtet und nicht programmiert. Die Hauptrezeptur GAS_GLZ_P_VAR, welche den Versuch an sich vorbereitet muss vor dem Starten an jeden Versuch angepasst werden. Folgende Auswahlen müssen getroffen werden:

1. Sicherheitssollwerte für den Druck und für jeden Reaktor. Dieser Wert sollte über den angestrebten Druck liegen. Dieser Sollwert wird auf dem Schaltschrank bewacht und ist somit deutlich schneller als Rezepturbausteine, welche softwareseitig bewacht werden. Wird dieser Wert gleich dem angestrebten Druck gesetzt wird die Rezeptur gestoppt.
2. Drehzahl für die Rührung und die Rampenzeitdauer in der diese Drehzahl angefahren werden soll für alle drei Reaktoren. Bei viskosen Reaktionsgemischen ist es sinnvoll die Drehzahl des Rührers mit einer Rampe anzufahren, um den Motor zu schonen.
3. Einstellung der Gasmischung für alle drei Reaktoren. Hierbei wird die Gasmischung über die Eingabe des Sollflusses eingestellt. Wird zum Beispiel eine 1:1 Mischung aus CO und H₂ gebraucht werden identische Werte zwischen 0-200 ml·min⁻¹ eingetragen.
4. Die Rampenzeiten für das Anfahren der MFC Sollwerte müssen eingestellt werden. Das schnelle Anfahren eines hohen Flusses kann dazu führen, dass der Regler nach dem ersten Druckstoß sich nicht mehr einpendeln kann, wodurch ein sehr hoher nicht messbarer Fluss durch den MFC durchfließt. Hierbei fährt der MFC blind, um das zu verhindern sollten hohe Flüsse (>100 ml·min⁻¹) nicht unter 2 min angefahren werden.
5. Die Gesamtmenge des benötigten Gases in ml muss eingestellt werden als Wert des Integrals, unter der Kurve des Sollwerts über die Zeit, an dem die Dosierung gestoppt werden soll.
6. Mantel oder Innentemperaturregelung. Hierfür muss der Baustein HZ_R1_INTERN auf 1 für Innentemperaturregelung und auf 0 für Manteltemperaturregelung gestellt werden.
7. Die jeweils benötigte Temperatur für den Mantel oder die Innentemperatur muss eingegeben werden.

Ähnlich Rezepturen wurden für alle weiteren Lösungsmittel programmiert. Für Methanol, was als Standardlösungsmittel in den meisten Experimenten genutzt wurde, wurde die GAS_GLZ_P_VAR Rezeptur optimiert.

9.2.1.3 Nachdosierrezepturen

Neben den Hauptrezepturen zum Ansetzen der Versuche wurden ebenfalls Druckhaltungsrezepturen programmiert und getestet. Als einfachste Möglichkeit der Druckhaltung wurde die Argon Druckhaltung gewählt. Mit dieser Rezeptur konnte der abfallende Druck im Reaktor aufgrund des Verbrauchens der Gase mit Hilfe von Argon wieder automatisch auf den Ausgangswert erhöht werden. Hierzu wurde für alle Versuche ein Druckabfall von 2 bar definiert, bei dem die Nachdosierung beginnt. Die Komplexität in der Logik bei der Argon Druckhaltung kommt dadurch zustande, dass nur ein Argon MFC zur Verfügung steht. So muss eine Rezeptur geschrieben werden, die das berücksichtigt und Vermischungen zwischen zwei Reaktoren vermeidet. Dazu wurde eine parallele Rezeptur programmiert, welche die Ventilstellungen der VC11, VC12 und VC13 berücksichtigt. Diese Ventile dienen dem Einlass von Argon in den jeweiligen Reaktor. Sobald eines dieser Ventile offen ist kann die Dosierung von Argon in den anderen zwei Reaktoren nicht erfolgen. Dies hat den Nachteil, dass bei schnellen Reaktionen der Druckabfall von 2 bar nicht einzuhalten ist. Der Aufbau der Rezepturen sieht wie folgt aus:

1. Es wird ein „Warte_Temperatur“ Baustein für alle drei Reaktoren parallel programmiert. Dieser dient einfach zur Überprüfung, ob eine gewisse Temperatur erreicht ist bevor der Nachdosiervorgang beginnen kann.
2. Dann wird ein „Warten_Druck“ Baustein für alle drei Reaktoren parallel programmiert. Hier wird der untere Wert eingetragen. Soll also bei Reaktor 1 der Druck bei 100 bar gehalten werden wird im „Warten_Druck_R1“ Baustein ≤ 98 bar eingestellt.
3. Danach erfolgt die Überprüfung des Status der VC11, VC12 und VC13 Ventile.
4. Danach wird der gewünschte Fluss für den MFC eingestellt, welcher dann in den darauffolgenden Rampenbaustein, skaliert gegen den Vordruck, eingesetzt wird.
5. Nach Erreichen des benötigten Argon Flusses mit Hilfe der Rampe wird das Gaseinlassventil zum Reaktor geöffnet und parallel wird ein „Warte_Druck“ Baustein aktiviert, welcher im Beispiel oben auf ≥ 100 bar einzustellen wäre.
6. Nachdem dieser Druck erreicht wird, wird das Gaseinlassventil geschlossen, das jeweilige VC11, VC12 oder VC13 Ventil geschlossen und der MFC heruntergefahren. Durch das Herunterfahren des MFCs wird selbige Rezeptur wieder von vorne gestartet. Dafür sorgt das Steuerprogramm „Dauerlauf_AR_Redos“.

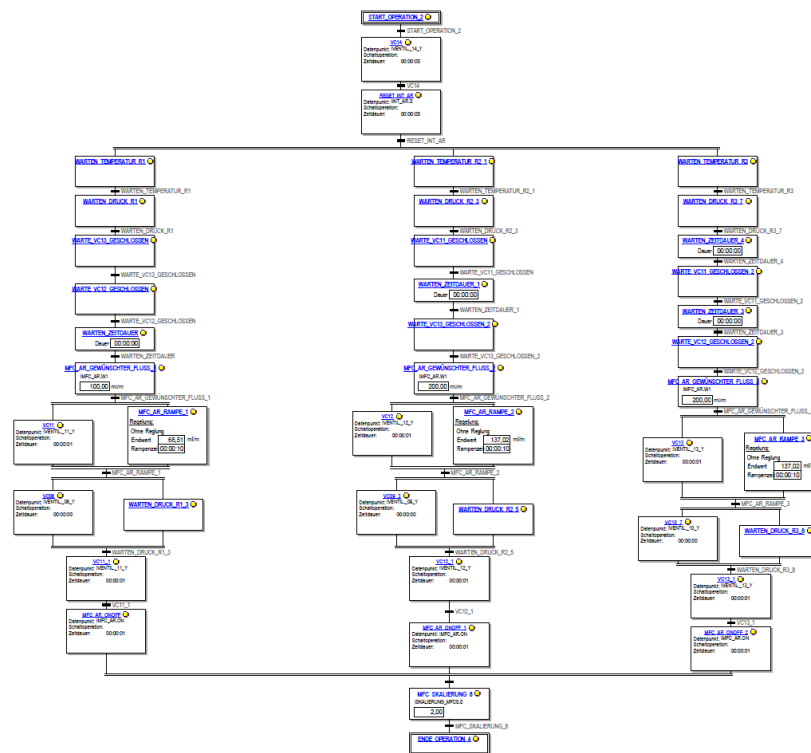


Abbildung 65: Darstellung der Argon Druckhaltung für alle drei Reaktoren.

Bei der Druckhaltung mit Synthesegas ist der Aufbau der Rezeptur ähnlich. Da für jeden Reaktor ein H_2 und CO MFC vorhanden ist wird eine Rezeptur und ein Dauerlauf Steuerprogramm je Reaktor benötigt. Die korrekte Mischung wird wieder über „MFC_Rate“ Bausteine vorgegeben und diese werden von den Dauerlauf Steuerprogrammen in die Rampenbausteine skaliert gegen den Vordruck eingesetzt. Für diese Rezepturen müssen vor Inbetriebnahme folgende Anpassungen gemacht werden:

1. Anpassen des „Warten_Temperatur“ Bausteins.
2. Anpassen des „Warten_Druck“ Bausteins an den gewünschten unteren Druckbereich.
3. Anpassen der MFC Rate an die gewünschte Gasmischung.
4. Anpassen des „Warten_Druck“ Bausteins an den oberen gewünschten Druckbereich.

9.2 Versuchsanlage zur parallelen Untersuchung katalytischer Reaktionen (PASCAR)

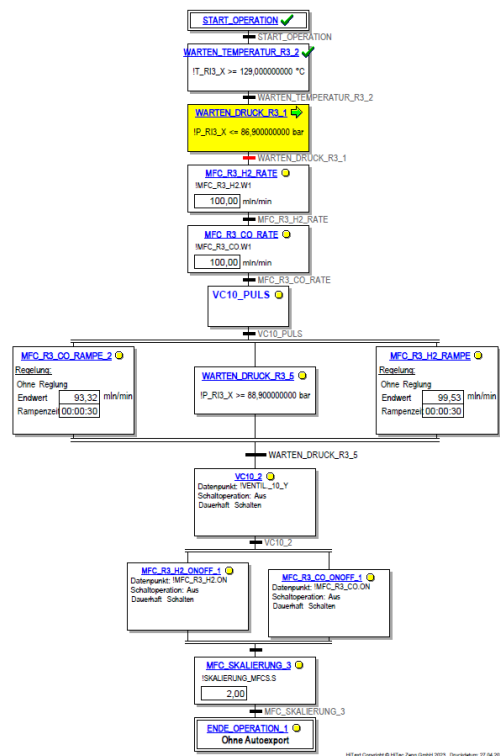


Abbildung 66: Exemplarische Darstellung der Druckhaltungsrezeptur für den Reaktor 3 mit einer Synthesegasmischung von 1:1 bei einem unteren Druckbereich von 86.9 bar und einem oberen Druckbereich von 88.9 bar.

9.2.2 Berechnung des CO Umsatzes aus dem Druckabfall

Die in Kapitel 7.3.2 gezeigten CO-Umsätze wurden aus den Druckabfallkurven der Reaktoren gemessen. Da die Homologisierung eine Gasverbrauchende Reaktion ist kann über den Druckabfall die Menge an umgesetzten CO berechnet werden.

$V_{\text{Gas}} \triangleq$ Gasvolumen im Reaktor

$v \triangleq$ Volumenanteil CO

$\Delta p \triangleq$ Druckabfall im Reaktor

$n_{\text{CO}} \triangleq$ Gesamtmenge CO im Reaktor zu Beginn der Reaktion

$a \triangleq$ Kohäsionsdruck ($1.472 \text{ bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ für CO)

$b \triangleq$ Kovolumen ($0.03948 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ für CO)

Aus der Van-der-Waals Gleichung ergibt sich folgender Ausdruck für die Stoffmenge eines Gases. Die Gesamtstoffmenge an dosiertem Gas wurde über die Dosierte Menge (Summenzähler MFCs) ausgerechnet und davon wurde die Stoffmenge an CO abgezogen, welche sich in der

Dosierstrecke befindet und für die Reaktion nicht zur Verfügung steht. Daraus ergibt sich die n_{CO} .

$n =$

$$\frac{(2 a^3 V^3 + 18 a^2 b^2 p V^3 - 9 a^2 b R T V^3) \sqrt[3]{4 (3 a b (b p V^2 + R T V^2) - a^2 V^2)^3 + (2 a^3 V^3 + 18 a^2 b^2 p V^3 - 9 a^2 b R T V^3)^2}}{3 \sqrt[3]{2} a b} - \frac{\sqrt[3]{2} (3 a b (b p V^2 + R T V^2) - a^2 V^2)}{(3 a b (2 a^3 V^3 + 18 a^2 b^2 p V^3 - 9 a^2 b R T V^3) + \sqrt[3]{4 (3 a b (b p V^2 + R T V^2) - a^2 V^2)^3 + (2 a^3 V^3 + 18 a^2 b^2 p V^3 - 9 a^2 b R T V^3)^2})^{\frac{1}{2}}} + \frac{V}{3 b}$$

Über den Druckabfall wurde analog die Stoffmenge an umgesetzten CO mit Hilfe der Van-der-Waals Gleichung errechnet und dieses durch n_{CO} geteilt. Daraus ergibt sich der CO-Umsatz. Dies wurde für jeden Zeitpunkt wiederholt und so konnten zeitaufgelöste CO-Umsatzkurven aus der Messung des Druckabfalls generiert werden.

Volumen Reaktoren inkl. Dosierstrecke:

Reaktor 1: 132.27 ml

Reaktor 2: 132.51 ml

Reaktor 3: 130.51 ml

Volumen Dosierstrecken:

Reaktor 1 Dosierstrecke: 15.04 ml

Reaktor 2 Dosierstrecke: 16.10 ml

Reaktor 3 Dosierstrecke 15.05 ml

9.2.3 Dosierung von Dimethylether

Die Dosierung von Dimethylether (DME) bedarf aufgrund seiner Flüssiggas Eigenschaften einer angepassten Apparatur. Das DME kann bei den Gaslieferanten in Flaschen mit Tauchrohren bestellt werden. Die HPLC-Pumpe und der Dosierstrang muss für die Dosierung von DME geeignet sein. Im ganzen Dosierstrang muss auf Kalrez oder PTFE Dichtungen gesetzt werden, da DME Viton und andere standardmäßig in vielen Bauteilen eingebaute Kunststoffe angreift. Die HPLC Pumpe wird saugseitig mit dem Tauchrohr der DME Gasflasche verbunden. Das Tauchrohr und der Pumpenkopf werden mit einem Kryostaten gekühlt. Der Pumpenausgang wird mit einer 1/16" Rohrleitung mit einem Cori-Flow Meter (CFM) verbunden. Dort wird die dosierte Menge gemessen und geregelt. Nach dem CFM verläuft das DME in den Eingang des Multiportventils und wird dort auf die drei Reaktoren aufgeteilt. Bei den ersten Testungen ist aufgefallen, dass die DME Dosierung durch den CFM aufgrund der Pulsation der Pumpe zu einer ungenauen Gesamtdosierung führt. Zur Optimierung wurde eine Variation in die LabVision Software implementiert. Dazu wird die Pumpe während des Dosiervorgangs nicht genutzt und das gekühlte DME läuft über die offenen pneumatischen Ventile über den CFM in die Reaktoren. So wird die Durchflussmenge auch gemessen und die Regelung findet ausschließlich über das Öffnen und Schließen der pneumatischen Ventile vor der Pumpe statt. Zu Beginn wird so ein erhöhter Fluss erreicht, der aufgrund dem Druckausgleich der nach und nach stattfindet immer kleiner wird. Für die meisten Versuche reichte es diese Art der Dosierung zu nutzen. Die Pumpe konnte aber, falls der Druck sich vor beendeter Dosierung so sehr ausgleicht, dass der Fluss auf ein Minimum fällt, gestartet werden, um die letzte verbleibende Menge an DME mit der Pumpe zu dosieren.

9.2.4 Temperaturvariationen, Druckvariationen, Verdünnungen und Synthesegasgemische

Standardmäßig wurde der Zeitpunkt als Startpunkt der Reaktion definiert, als die Innentemperatur der Solltemperatur entsprach (± 0.01 K). Bei Reaktionen, welche sehr schnell ablaufen wie die in Kapitel 7.3.2 beschriebenen Reaktionen wurde das Dosierende für die H_2 Dosierung als Startpunkt definiert. Für die Variation der Temperatur wurde die Innentemperaturregelung in der Rezeptsteuerung an den Sollwert angepasst. Für die Druckvariation gab es zwei Möglichkeiten. Die erste Methode wurde für die Versuche in Kapitel 5.1.3 genutzt. Hierfür wurde der Solldruck angepasst und solange das Synthesegasgemisch eindosiert, bis der Solldruck im Reaktor erreicht wurde. Bei der zweiten Methode wurde in jeden Reaktor immer gleich viel Synthesegasgemisch über die MFCs dosiert (± 1 ml) und der Druck mit einer Verdünnung des Synthesegases mit Argon eingestellt. Diese Methode wurde zum Beispiel bei der Druckvariation in Kapitel 7.3.2, 7.2.3 und 7.3 genutzt. Wie schon im Fließtext erwähnt, ist eine ideale Druckvariation im Batch-Autoklav nur unter Betrachtung aller Parameter möglich. Dieser Versuche sollten nur einen generellen Effekt des Druckes zeigen, sind jedoch per se keine reinen Druckvariationen, da die Löslichkeiten der Gase sich verändern und somit zwei Param-

ter variiert werden. Um die ideale Druckvariation mit der in dieser Arbeit vorgestellten Anlage durchzuführen, müssen Gaslöslichkeiten berücksichtigt werden. So muss die Menge an Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid so variiert werden, um das Verhältnis von H_2/CO bei allen Drücken in der Lösung konstant zu halten. Für die Variation des Synthesegasgemisches wurde, das an den MFCs eingestellte Synthesegasgemisch auf den gewünschten Solldruck dosiert und die Reaktion durch Aufheizen gestartet. Hier sind auch anderen Methoden denkbar, aber dies stellte bei der hier genutzten Anlage die einfachste Methode dar, um Informationen über den Effekt der Partialdrücke der Reaktandgase auf die Reaktion zu bekommen.

10 Publikationsliste

Konferenzbeiträge

1. Posterpräsentation auf der 55. Katalytikertagung in Weimar 2022:

Hydrogenation of carbon monoxide in the liquid phase: Influence of the synthetic methods on characteristics and activity of heterogeneous supported ruthenium catalysts. K. A. Sheikh, R. Drexler, T. A. Zevaco, F. Studt, J. Sauer, M. Bender.

2. Posterpräsentation auf der DGMK-Tagung „The Role of Catalysis for the Energy Transition“

Selective cobalt catalyzed synthesis of Acetaldehydedimethylacetale (AADMA). K. A. Sheikh, T. A. Zevaco, J. Jelic, F. Studt, M. Bender.

3. Posterpräsentation auf der 56. Katalytikertagung in Weimar 2023:

Cobalt catalysed homologation of methanol to C₂-oxygenates: A better understanding of the reaction mechanism. K. A. Sheikh, T. A. Zevaco, J. Jelic, F. Studt, M. Bender.

Publikationen

1. Methanol als Schlüsselement für die Herstellung von Kraftstoffen – Teil 1. Ulrich Arnold, Ankur Ghosh Chowdhury, Marius Drexler, Fabian Eichner, Victor Zaghini Francesconi, Constantin Fuchs, Pia Münzer, Benjamin Niethammer, Kalim Sheikh, Jörg Sauer [URL](#).
2. Methanol als Schlüsselement für die Herstellung von Kraftstoffen – Teil 2. Ulrich Arnold, Ankur Ghosh Chowdhury, Marius Drexler, Fabian Eichner, Victor Zaghini Francesconi, Constantin Fuchs, Pia Münzer, Benjamin Niethammer, Kalim Sheikh, Jörg Sauer [URL](#).
3. Sheikh, K.A.; Drexler, R.; Zevaco, T.A.; Sauer, J.; Bender, M. Hydrogenation of Carbon Monoxide in the Liquid Phase: Influence of the Synthetic Methods on Characteristics and Activity of Hydrogenation Catalysts. *Catalysts* 2023, 13, 482 [DOI](#).
4. Sheikh, K.A.; Zevaco, T.A.; Jelic, J.; Studt, F.; Bender, M. Efficient noble metal promoted bimetallic cobalt catalysts in the selective synthesis of acetaldehyde dimethyl acetal. *RSC Adv.*, 2023,13, 22698-22709 [DOI](#).
5. Water and Methylformate free synthesis of dimethoxymethane (DMM). K. A. Sheikh, T.A. Zevaco, F. Studt, M. Bender (Publikation eingereicht).
6. K. A. Sheikh, V. Z. Francesconi, T. A. Zevaco, J. Sauer. Carbonylation of dimethoxymethane: A study on reactivity of different solid acid catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, 2024,14, 1148-1166 [DOI](#).

NAMOSYN Projektbeiträge

AP1B-2.2ff Heterogen katalysierte Insertion von Synthesegas in Alkohol- und Etherbindungen.
K. A. Sheikh

März 2020: Übergeordneter wissenschaftlich-technischer Bericht des Gesamtprojektes: Berichtszeitraum: 01.10.2019 – 31.03.2020.

September 2020: Übergeordneter wissenschaftlich-technischer Bericht des Gesamtprojektes: Berichtszeitraum: 01.01.-30.06.2020.

März 2021: Übergeordneter wissenschaftlich-technischer Bericht des Gesamtprojektes: Berichtszeitraum: 01.07.-31.12.2020.

Oktober 2021: Übergeordneter wissenschaftlich-technischer Bericht des Gesamtprojektes: Berichtszeitraum: 01.01.-30.06.2021.

März 2022: Übergeordneter wissenschaftlich-technischer Bericht des Gesamtprojektes: Berichtszeitraum: 01.07.-31.12.2021.

Halbjährliche Präsentation der Fortschritte auf Projekttreffen des Arbeitspakets 2 in Cluster FC1B

Beitrag zur NAMOSYN Abschlussbroschüre

Arbeitspaket 2 – Synthese der OME-Vorstufen Formaldehyd und Dimethylether (DME) sowie OME-Synthese aus DME, CO₂ und Methanol. U. Arnold, A. G. Chowdhury, M. Drexler, F. Eichner, M. Kamienowska, K. Niedermeier, J. Sauer, K.A. Sheikh, T. Wetzel.

11 Anhang

Tabelle 45: Freie Gibbs Energieen und logarithmische Gleichgewichtskonstante für die verschiedenen Reaktionen zur Bildung von Formaldehyd aus CO und H₂ in der Gas- und Flüssigphase berechnet mit HSC-Chemistry.

T [K]	ΔG CO(g)+H ₂ (g)= CH ₂ O(g) [10 ⁻¹ eV]	ΔG CO(a)+H ₂ (a) = CH ₂ O(a) [10 ⁻¹ eV]	Log (K) CO(g)+H ₂ (g)= CH ₂ O(g)	Log(K) CO(a)+H ₂ (a)= CH ₂ O(a)
298	3.6	-0.8	-6.04	1.34
308	3.7	-0.7	-6.04	1.21
318	3.8	-0.7	-6.03	1.08
328	3.9	-0.6	-6.03	0.94
338	4.0	-0.5	-6.02	0.80
348	4.2	-0.4	-6.02	0.65
358	4.3	-0.4	-6.01	0.49
368	4.4	-0.2	-6.01	0.34
378	4.5	-0.1	-6.01	0.18
388	4.6	0.0	-6.01	0.03
398	4.7	0.1	-6.01	-0.13
408	4.9	0.2	-6.01	-0.29
418	5.0	0.4	-6.01	-0.45
428	5.1	0.5	-6.01	-0.60
438	5.2	0.7	-6.02	-0.76
448	5.3	0.8	-6.02	-0.92
458	5.5	1.0	-6.02	-1.07
468	5.6	1.1	-6.02	-1.23
478	5.7	1.3	-6.03	-1.38
488	5.8	1.5	-6.03	-1.54
498	6.0	1.7	-6.04	-1.69
508	6.1	1.9	-6.04	-1.84
518	6.2	2.0	-6.04	-1.99
528	6.3	2.2	-6.05	-2.14
538	6.5	2.4	-6.05	-2.29
548	6.6	2.7	-6.06	-2.44
558	6.7	2.9	-6.06	-2.59
568	6.8	3.1	-6.07	-2.73
573	6.9	3.2	-6.07	-2.80

Tabelle 46: Freie Gibbs Energieen und logarithmische Gleichgewichtskonstante für die verschiedenen Reaktionen zur Bildung von Acetaldehyd aus CO und H₂ in der Gas- und Flüssigphase berechnet mit HSC-Chemistry.

T [K]	ΔG 2CO(g)+3H ₂ (g) = C ₂ H ₄ O(ACEg) + H ₂ O(g) [10 ⁻¹ eV]	ΔG 2 CO(a) + 3H ₂ (a) = C ₂ H ₄ O(ACEI) + H ₂ O(l) [10 ⁻¹ eV]	Log(K) 2CO(g)+3H ₂ (g)= C ₂ H ₄ O(ACEg)+H ₂ O (g)	Log(K) 2CO(a)+3H ₂ (a)= C ₂ H ₄ O(ACEI)+H ₂ O(l)
298	-62.3	-101.4	25.2	40.9
308	-61.2	-100.9	23.9	39.4
318	-60.0	-100.3	22.7	37.9
328	-58.9	-99.5	21.6	36.5
338	-57.7	-98.8	20.5	35.1
348	-56.5	-97.9	19.5	33.8
358	-55.4	-97.0	18.6	32.6
368	-54.2	-96.0	17.7	31.4
378	-53.0	-94.9	16.9	30.2
388	-51.8	-93.8	16.1	29.1
398	-50.7	-92.6	15.3	28.0
408	-49.5	-91.3	14.6	26.9
418	-48.3	-90.0	13.9	25.9
428	-47.1	-88.7	13.2	24.9
438	-45.9	-87.2	12.6	24.0
448	-44.7	-85.7	12.0	23.0
458	-43.5	-84.2	11.4	22.1
468	-42.3	-82.6	10.9	21.2
478	-41.1	-80.9	10.4	20.3
488	-39.9	-79.1	9.8	19.5
498	-38.7	-77.3	9.4	18.7
508	-37.5	-75.4	8.9	17.9
518	-36.3	-73.5	8.4	17.1
528	-35.1	-71.4	8.0	16.3
538	-33.9	-69.3	7.6	15.5
548	-32.7	-67.2	7.2	14.7
558	-31.5	-64.9	6.8	14.0
568	-30.3	-62.6	6.4	13.3
573	-29.7	-61.4	6.2	12.9

Tabelle 47: Freie Gibbs Energieen und logarithmische Gleichgewichtskonstante für die verschiedenen Reaktionen zur Bildung von Dimethoxymethan aus CO und H₂ und Dimethylether in der Gas- und Flüssigphase berechnet mit HSC-Chemistry.

T [K]	ΔG CO(g)+H ₂ (g)+ C ₂ H ₆ O(DMEg) = C ₃ H ₈ O ₂ (DMOI) [10 ⁻¹ eV]	ΔG CO(a)+H ₂ (a)+ C ₂ H ₆ O(DMEa) = C ₃ H ₈ O ₂ (DMOI) [10 ⁻¹ eV]	Log(K) CO(g)+H ₂ (g)+ C ₂ H ₆ O(DMEg) = C ₃ H ₈ O ₂ (DMOI)	Log(K) CO(a)+H ₂ (a)+ C ₂ H ₆ O(DMEa) = C ₃ H ₈ O ₂ (DMOI)
----------	---	---	---	---

298	2.3	-141.0	-3.81	2.47
308	2.6	-132.3	-4.29	2.24
318	3.0	-121.9	-4.73	2.00
328	3.3	-110.0	-5.14	1.75
338	3.7	-96.7	-5.52	1.49
348	4.1	-81.9	-5.88	1.23
358	4.4	-65.7	-6.22	0.96
368	4.8	-48.3	-6.54	0.69
378	5.1	-29.5	-6.84	0.41
388	5.5	-9.5	-7.12	0.13
398	5.8	11.8	-7.39	-0.15
408	6.2	34.3	-7.64	-0.44
418	6.5	58.0	-7.88	-0.73
428	6.9	82.9	-8.10	-1.01
438	7.2	109.0	-8.31	-1.30
448	7.6	136.2	-8.51	-1.59
458	7.9	164.7	-8.70	-1.88
468	8.2	194.2	-8.88	-2.17
478	8.6	224.9	-9.05	-2.46
488	8.9	256.8	-9.21	-2.75
498	9.3	289.7	-9.36	-3.04
508	9.6	323.8	-9.51	-3.33
518	9.9	359.0	-9.64	-3.62
528	10.2	395.4	-9.77	-3.91
538	10.6	432.9	-9.89	-4.20
548	10.9	471.4	-10.00	-4.49
558	11.2	511.1	-10.11	-4.79
568	11.5	551.9	-10.21	-5.08
573	11.7	572.7	-10.26	-5.22

Tabelle 48: Freie Gibbs Energien und logarithmische Gleichgewichtskonstante für die verschiedenen Reaktionen zur Bildung von Dimethoxymethan aus CO und H₂ und Methanol in der Gas- und Flüssigphase berechnet mit HSC-Chemistry.

T [K]	ΔG CO(g)+H ₂ (g)+2CH ₃ OH(g)= C ₃ H ₈ O ₂ (DMOI)+H ₂ O(l) [10 ⁻¹ eV]	ΔG CO(a)+H ₂ (a)+2CH ₃ OH(a)= C ₃ H ₈ O ₂ (DMOI)+H ₂ O(l) [10 ⁻¹ eV]	Log(K) CO(g)+H ₂ (g)+2CH ₃ OH(g)= C ₃ H ₈ O ₂ (DMOI)+H ₂ O(l)	Log(K) CO(a)+H ₂ (a)+2CH ₃ OH(a)= C ₃ H ₈ O ₂ (DMOI)+H ₂ O(l)
298	-0.4	-1.4	0.66	2.33
308	0.1	-1.3	-0.20	2.05
318	0.6	-1.1	-1.00	1.76
328	1.1	-1.0	-1.74	1.47

338	1.6	-0.8	-2.44	1.18
348	2.1	-0.6	-3.09	0.88
358	2.6	-0.4	-3.70	0.58
368	3.1	-0.2	-4.28	0.29
378	3.6	0.0	-4.82	-0.01
388	4.1	0.2	-5.33	-0.31
398	4.6	0.5	-5.81	-0.60
408	5.1	0.7	-6.26	-0.89
418	5.5	1.0	-6.68	-1.18
428	6.0	1.3	-7.09	-1.47
438	6.5	1.5	-7.47	-1.76
448	7.0	1.8	-7.83	-2.04
458	7.4	2.1	-8.17	-2.32
468	7.9	2.4	-8.49	-2.60
478	8.3	2.7	-8.80	-2.88
488	8.8	3.0	-9.09	-3.15
498	9.3	3.4	-9.37	-3.42
508	9.7	3.7	-9.63	-3.69
518	10.1	4.1	-9.87	-3.96
528	10.6	4.4	-10.11	-4.22
538	11.0	4.8	-10.33	-4.48
548	11.5	5.2	-10.54	-4.75
558	11.9	5.5	-10.74	-5.00
568	12.3	5.9	-10.93	-5.26
573	12.5	6.1	-11.02	-5.39

Tabelle 49: Einwaageprotokoll der Ruthenium Katalysatoren aus Kapitel 5.2. Für die Ru-NO-XX Katalysatoren wurde 4.70 wt% Ru(NO)(NO₃)₃ Lösung in verdünnter HNO₃ (>= 20 - < 30%) und für die Ru-Cl-XX Katalysatoren 4.70 wt% RuCl₃·xH₂O in Wasser genutzt.

Ansatz	Ru-Precursor Gewichtsanteil	Precursor Konz. [mM]	Einwaage Al ₂ O ₃ [g]	Wasser [g]	Ru- Lösung [g]	Theoretische Beladung
Ru-NO-1	4.70%	5.4	3.96	70.05	2.67	0.99%
Ru-NO-3	4.70%	15.2	3.88	70.02	8.01	2.99%
Ru-NO-5	4.70%	23.7	3.8	70.04	13.35	4.96%
Ru-Cl-1	4.68%	5.4	3.96	70.97	1.91	1.00%
Ru-Cl-3	4.68%	14.8	3.88	74.47	5.73	2.99%
Ru-Cl-5	4.68%	24.9	3.8	70.06	9.54	5.00%

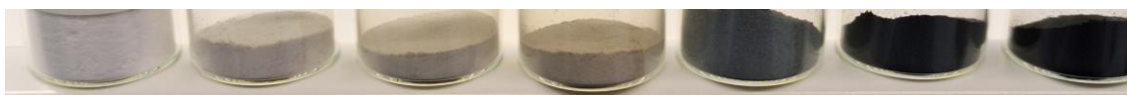


Abbildung 67: Fotografie der Ruthenium Katalysatoren im imprägnierten Zustand. Von links: γ -Al₂O₃, Ru-NO-1, Ru-NO-3, Ru-NO-5, Ru-Cl-1, Ru-Cl-3 und Ru-Cl-5.



Abbildung 68: Fotografie der Ruthenium Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Von links: Ru-NO-1, Ru-NO-3, Ru-NO-5, Ru-Cl-1, Ru-Cl-3 und Ru-Cl-5.



Abbildung 69: Fotografie der Ruthenium Katalysatoren im reduzierten Zustand. Von links: Ru-NO-1, Ru-NO-3, Ru-NO-5, Ru-Cl-1, Ru-Cl-3 und Ru-Cl-5.

Tabelle 50: Einwaageprotokoll der vier RuNi Katalysatoren aus dem Kapitel 5.2. Für die RuNi-NO-XX Katalysatoren wurde 4.70 wt% Ru(NO)(NO₃)₃ Lösung in verdünnter HNO₃ (≥ 20 - $< 30\%$) und für die RuNi-Cl-XX Katalysatoren 4.70 wt% RuCl₃·xH₂O in Wasser genutzt. Als Nickel Precursor wurde Ni(NO₃)₂·6H₂O genutzt.

An-satz	Ru-Precursor Gewichtsanteil	Al ₂ O ₃ [g]	Wasser [g]	Ru-Lösung [g]	Ni Precursor [g]	Theoretische Beladung Ru	Theoretische Beladung Ni
RuNi-NO-ir.	4.70%	3.56	70.12	16.01	1.98	5.71%	9.52%
RuNi-NO-icr.	4.70%	3.58	70	9.6	1.98	3.49%	9.69%
RuNi-Cl-ir.	4.69%	3.64	81.14	8.02	1.98	4.01%	9.50%
RuNi-Cl-icr.	4.69%	3.56	70.02	6.87	1.99	3.52%	9.78%

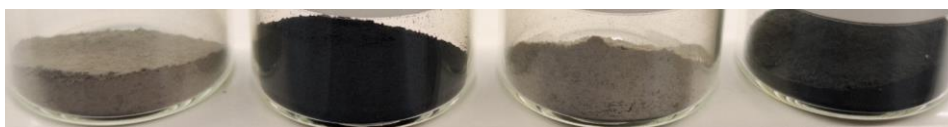


Abbildung 70: Fotografie der Ruthenium-Nickel Katalysatoren nach der Imprägnierung: Von links: RuNi-NO-icr, RuNi-Cl-icr, RuNi-NO-ir, RuNi-NO-ir.

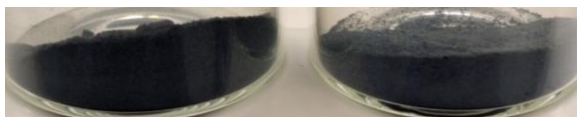


Abbildung 71: Fotografie der Ruthenium-Nickel Katalysatoren nach der Kalzinierung. Von links: RuNi-NO-icr, RuNi-Cl-icr.

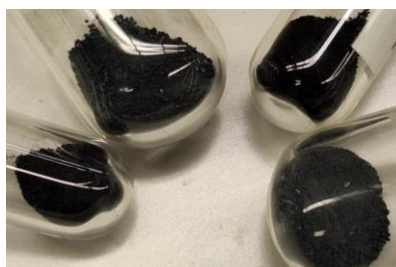


Abbildung 72: Fotografie der Ruthenium-Nickel Katalysatoren nach der Reduktion. Von links: RuNi-NO-ir, RuNi-NO-ir, RuNi-Cl-ir, RuNi-Cl-ir.

Tabelle 51: Einwaageprotokoll für die Edelmetall auf Zeolith Katalysatoren aus Kapitel 6. * = 4.70 wt% Ru(NO)(NO₃)₃ Lösung in verdünnter HNO₃ (>= 20 - < 30%), ~ = 4.83 wt% Pd(NO₃)₂ · xH₂O in 10 wt% HNO₃, ☼ = 4.91 wt% H₂PtCl₆ · 6H₂O in Wasser, ☼ = 5.54 wt% HAuCl₄ · xH₂O in Wasser.

Katalysator	Zeolith	Precursor	Theoretische Beladung	Wasser [g]	Metalllösung [g] oder Feststoff-precursor	Zeolith [g]
Ru-HBEA25	H-BEA-25	*	8.46%	60.2	30.17	4.89
Ru-HBEA38	H-BEA-38	*	8.45%	61.0	30.05	4.88
Ru-HBEA308	H-BEA-308	*	8.41%	60.5	30.05	4.9
Ru-B	H-BEA-25	*	8.48%	60.3	33.96	5.49
Ru-Y	H-Y-30	*	8.48%	60.1	30.11	4.87
Ru-F	H-FER-20	*	8.48%	60.0	30.04	4.86
Ru-M	H-MOR-20	*	8.49%	60.1	30.04	4.85
Ru-Z-30	H-ZSM-5-30	*	8.50%	60.1	30.06	4.85
Ru-Z-80	H-ZSM-5-80	*	8.48%	60.1	30.04	4.86
Ru-Z-280	H-ZSM-5-280	*	8.46%	60.0	30.03	4.87
Ru-1-Z-30	H-ZSM-5-30	*	1.01%	40.0	3.36	4.95
Pd-Z-30	H-ZSM-5-30	~	0.99%	40.0	2.52	4.97

Pt-Z-30	H-ZSM-5-30	☼	1.00%	20.0	2.87	4.95
Au-Z-30	H-ZSM-5-30	☼	1.01%	20.3	1.98	4.95



Abbildung 73: Fotografie der Ru-HBEA Katalysatoren nach der Kalzinierung. Von links: Ru-HBEA25, Ru-HBEA38, Ru-HBEA308.

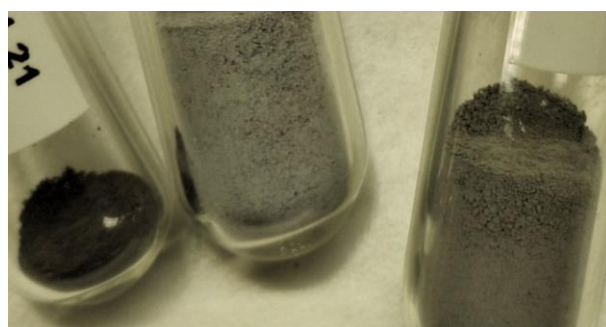


Abbildung 74: Fotografie der Ru-HBEA Katalysatoren nach der Reduktion. Von links: Ru-HBEA25, Ru-HBEA38, Ru-HBEA308.



Abbildung 75: Fotografie der Zeolith Trägermaterialien. Der BEA Zeolith musste, da er in der Ammonium Form gekauft wurde vorher kalzinieren werden. Von links: H-Y-30, H-BEA-25, H-FER-20, H-MOR-20, H-ZSM-5-30, H-ZSM-5-80, H-ZSM-5-280



Abbildung 76: Fotografie der Ruthenium auf Zeolith Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Ru-Y, Ru-B, Ru-F, Ru-M, Ru-Z-30, Ru-Z-80, Ru-Z-280.



Abbildung 77: Fotografie der Ruthenium auf Zeolith Katalysatoren im reduzierten Zustand. Ru-Y, Ru-B, Ru-F, Ru-M, Ru-Z-30, Ru-Z-80, Ru-Z-280.

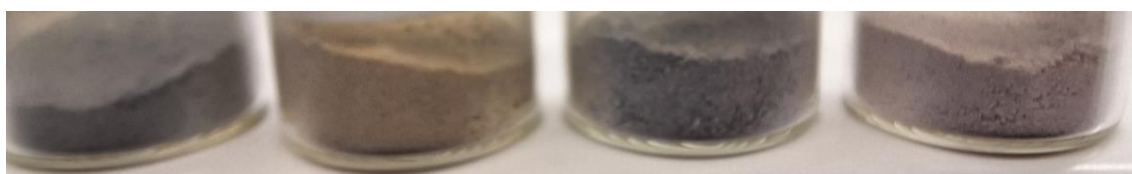


Abbildung 78: Fotografie der Edelmetall auf H-ZSM-5-30 Katalysatoren im kalziierten Zustand. Ru-1-Z-30, Pd-Z-30, Pt-Z-30, Au-Z-30.

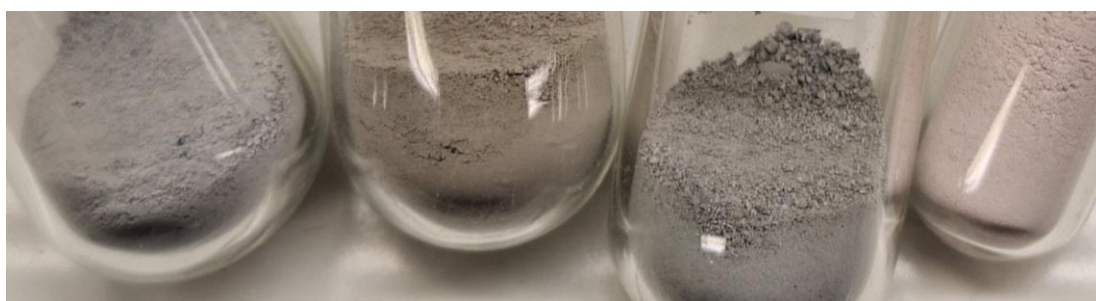


Abbildung 79: Fotografie der Edelmetall auf H-ZSM-5-30 Katalysatoren im reduzierten Zustand. Ru-1-Z-30, Pd-Z-30, Pt-Z-30, Au-Z-30.

Tabelle 52: Einwaageprotokoll für die Edelmetall auf Cobalt Katalysatoren aus Kapitel 7. λ = $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, \sim = $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 10 wt% HNO_3 , ⌘ = $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ⌘ = $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Für Cobalt wurde $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ genutzt.

Katalysator	m(X-Precursor) [g]	m($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [g]	Wasser [g]	Trägermaterial	Theoretische Beladung X	Theoretische Beladung Co
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	4.93	202	8.89	-	10.10%
$\text{Ru}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 \lambda$	0.111	2.52	80	4.45	0.99%	10.19%
$\text{Pd}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim$	0.117	2.53	80	4.46	1.00%	10.20%
$\text{Pt}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{⌘}$	0.133	2.53	80	4.45	1.00%	10.22%



Au/Co/Al ₂ O ₃ 	0.091	2.53	80	4.46	1.00%	10.20%
Ru/Co/CeO ₂ λ	0.113	2.53	80	4.45	1.01%	10.22%
Pd/Co/CeO ₂ \sim	0.117	2.52	80	4.65	0.96%	9.79%
Pt/Co/CeO ₂ \mathcal{L}	0.137	2.53	80	4.46	1.03%	10.20%
Au/Co/CeO ₂ 	0.095	2.53	80	4.46	1.04%	10.20%



Abbildung 80: Fotografie des Co/Al₂O₃ Katalysators. Von Links: Nach Imprägnierung, Nach Kalzinierung, Nach Reduktion.

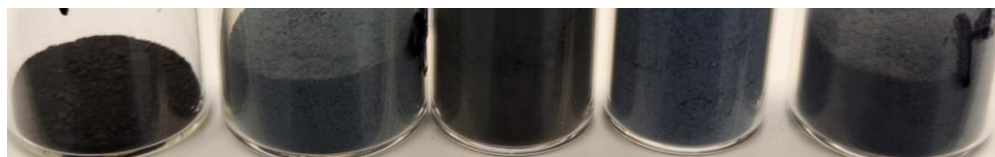


Abbildung 81: Fotografie der X/Co/Al₂O₃ Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Von links: Ohne Promotor, Ru, Pd, Pt, Au.

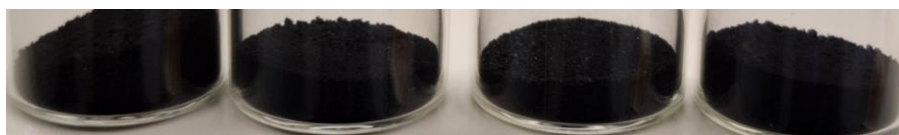


Abbildung 82: Fotografie der X/Co/CeO₂ Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Von links: Ru, Pd, Pt, Au.



Abbildung 83: Fotografie der X/Co/Al₂O₃ Katalysatoren im reduzierten Zustand. Von links: Ohne Promotor, Ru, Pd, Pt, Au.

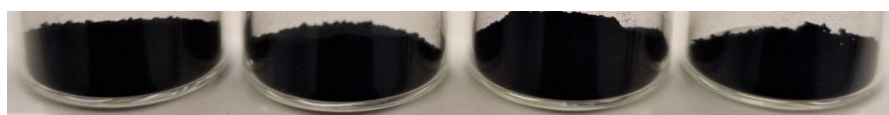


Abbildung 84: Fotografie der X/Co/CeO₂ Katalysatoren im reduzierten Zustand. Von links: Ru, Pd, Pt, Au.

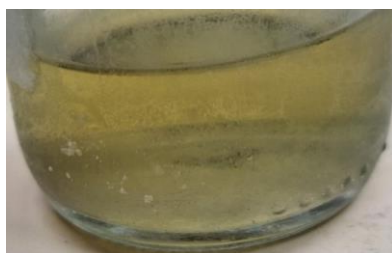


Abbildung 85: Fotografie der Reaktionslösung aus dem Autoklaven nach dem 1. Recyclingschritt nach der Homologisierung von Methanol. Der Katalysator wurde durch Zentrifugieren und Dekantieren von dieser Lösung entfernt.

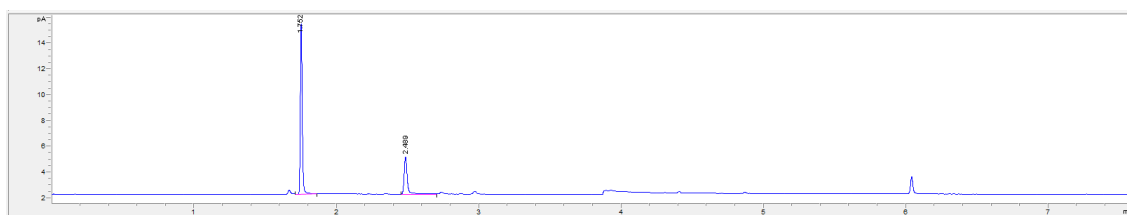


Abbildung 86: Exemplarisches Chromatogramm aus den Methanol-medierten CO Hydrierungen aus Kapitel 5. Retentionszeiten 1.752 min = Dimethylether, 2.489 min = Methylformiat. Der Methanol Lösungsmittelschnitt mit dem Dean-Switch ist zwischen 3.3 und 3.8 min zu sehen.

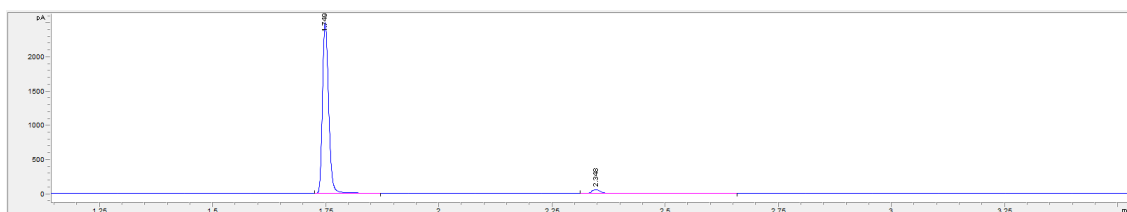


Abbildung 87: Exemplarisches Chromatogramm aus der DME medierten CO-Hydrierung aus Kapitel 6. Retentionszeiten 1.749 min = Dimethylether, 2.348 min = Dimethoxymethan. Der Methanol Lösungsmittelschnitt mit dem Dean-Switch ist zwischen 3.3 und 3.8 min zu sehen.

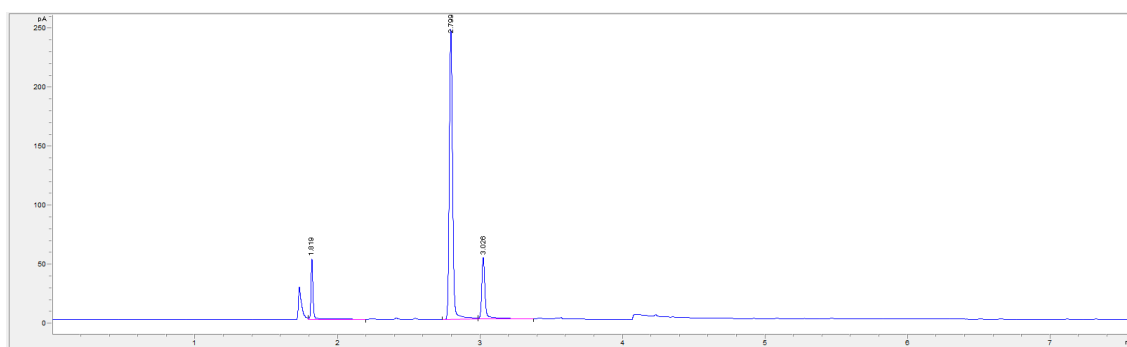


Abbildung 88: Exemplarisches Chromatogramm aus den Methanol Homologisierungsreaktionen aus Kapitel 7. Retentionszeiten 1.819 min = Dimethylether, 2.190 min = Acetaldehyd, 2.799 min = Acetaldehyddimethylacetal, 3.026 min = Methylacetat. Der Methanol Lösungsmittelschnitt mit dem Dean-Switch ist zwischen 3.3 und 3.8 min zu sehen.

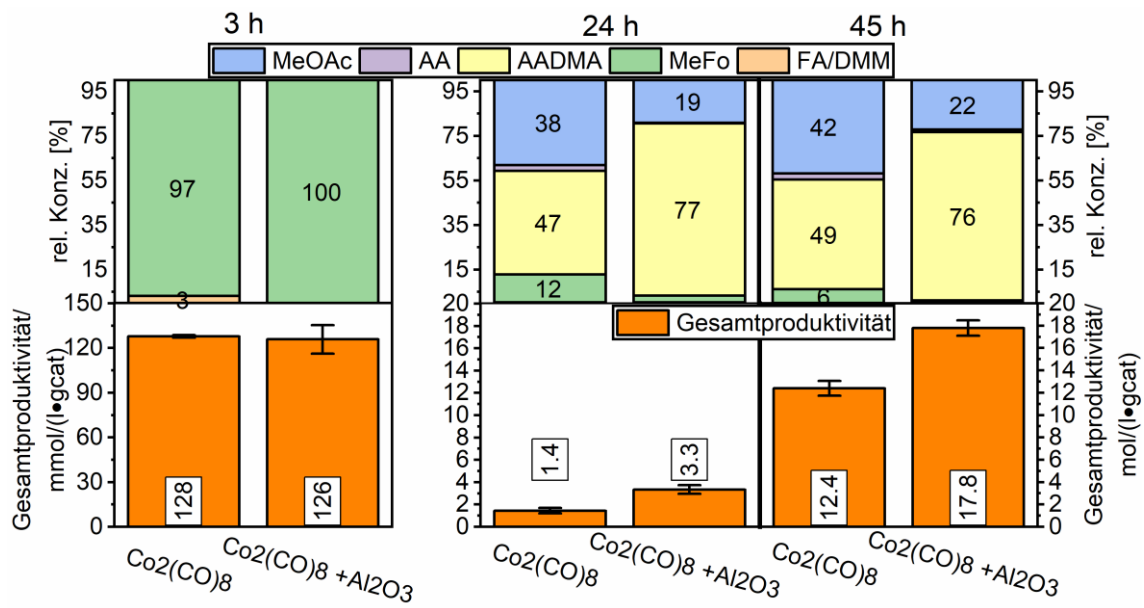


Abbildung 89: Effekte der Zugabe von 500 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu 30 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Katalysators in der Homologisierung von Methanol. Die Experimente wurden durchgeführt bei 110 °C, 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1 in 50 ml Methanol.

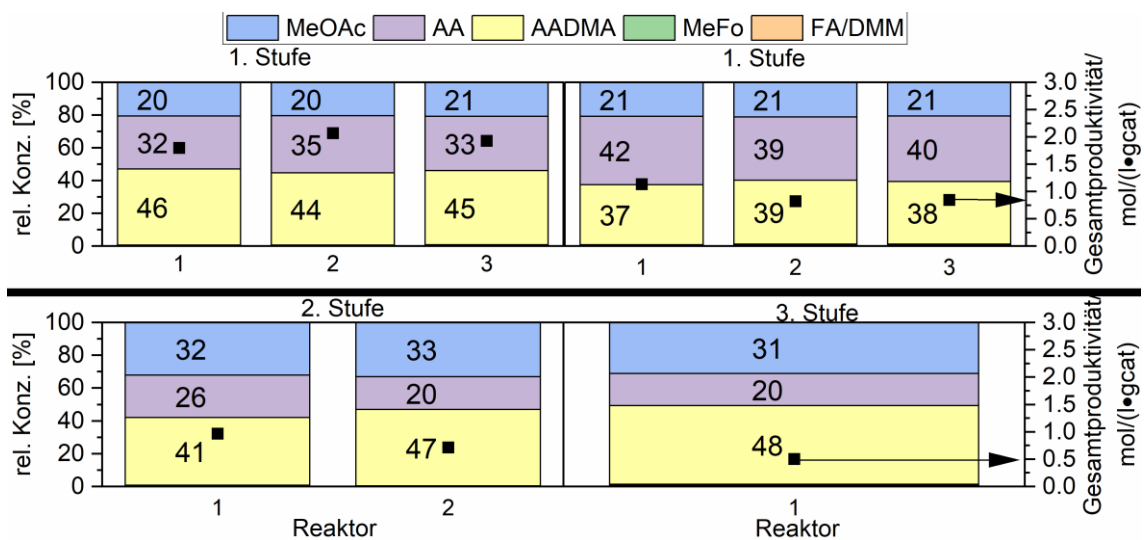


Abbildung 90: Produktivitäten und relative Konzentrationen der Recycling Experimente nach 24 h, welche in Kapitel 7.2 diskutiert werden. Die Experimente wurden durchgeführt bei 150 °C, 80 bar, $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1 in 50 ml Methanol und 500 mg des AuCo auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators (frisch oder recycelt).

Tabelle 53: Rohdaten der BET-Messung des Ru-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.00244	77.7444	0.00207	84.0889
0.00851	81.0196	0.00892	88.4976

0.01728	82.8902	0.01662	90.4632
0.02356	83.7977	0.02383	91.9178
0.03115	84.682	0.03007	92.9236
0.03947	85.5186	0.03807	93.8581
0.04708	86.2283	0.04651	94.7144
0.08242	89.0233	0.08261	97.9258
0.12024	91.4993	0.11981	100.4949
0.15758	93.6791	0.16026	102.9502
0.18847	95.3088	0.18786	104.426
0.22843	97.1187	0.22845	106.3744
0.26266	98.5285	0.26497	107.76
0.29606	99.6466	0.2959	108.8879
0.35627	101.5112	0.35565	110.7339
0.4162	103.2001	0.41533	112.5517
0.47613	104.8024	0.47557	114.3653
0.53543	106.4304	0.53616	116.3108
0.59609	108.1831	0.60013	118.3073
0.63883	109.5026	0.63868	119.5686
0.68241	110.9981	0.68057	120.8832
0.72423	112.4507	0.72509	122.4918
0.77027	114.4018	0.77125	124.71
0.80971	116.2416	0.81095	126.8885
0.85259	118.844	0.85349	129.561
0.89769	122.4492	0.89605	133.0424
0.93975	128.1251	0.93899	137.7884
0.98177	157.8413	0.98131	156.4974
0.97943	157.6908	0.97987	156.4942
0.94863	137.982	0.94941	143.6846
0.90528	125.5381	0.90614	136.7235
0.86265	121.6788	0.86047	133.3156
0.82367	119.807	0.82772	131.9824
0.77877	118.2721	0.7826	130.3224
0.74684	117.313	0.74036	128.8215
0.70348	116.0129	0.70454	127.0653
0.66449	114.4722	0.66727	124.7651
0.62252	112.0571	0.61753	121.7991
0.58532	110.1706	0.58436	120.1156
0.54475	108.284	0.5454	118.3371
0.49781	106.3604	0.49317	116.289
0.46432	104.837	0.46132	114.8577
0.4221	103.3159	0.4164	113.1454
0.38511	102.1778	0.3845	112.1405

Tabelle 54: Rohdaten der BET-Messung des Ru-Y Katalysators (links) und des H-Y-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.00193	134.0345	0.00195	154.9406
0.00776	158.7208	0.00764	181.2349
0.015	166.3694	0.01578	195.1167
0.02334	171.0184	0.02444	200.5678
0.03093	174.5131	0.03184	204.0526
0.03771	176.2294	0.03754	205.8857
0.04683	178.5745	0.04678	208.5214
0.08214	184.3023	0.0864	215.8885
0.1174	188.7916	0.11934	220.5288
0.16013	193.126	0.15607	224.6672
0.19145	195.9908	0.18785	227.5527
0.22974	199.1438	0.22579	230.7505
0.26149	201.3257	0.26178	233.6331
0.29712	203.9836	0.29915	236.6881
0.36147	208.1748	0.36649	240.5727
0.41717	210.9838	0.41915	243.264
0.47735	213.7527	0.47996	246.25
0.54193	217.0168	0.53925	249.2804
0.60133	220.3212	0.59505	252.5459
0.64148	223.1038	0.64033	256.0149
0.68509	226.3888	0.68443	259.8323
0.7247	230.0425	0.72891	264.3128
0.76908	235.3094	0.7701	269.4122
0.81182	240.9671	0.81204	274.9671
0.85247	246.5857	0.85189	280.9987
0.89529	257.2795	0.89548	293.3886
0.9378	276.5229	0.938	316.5791
0.98145	301.0049	0.98034	337.2539
0.98025	300.805	0.97809	337.1329
0.94907	287.1363	0.94512	327.4668
0.90942	276.0489	0.90818	315.7834
0.86842	262.4021	0.86902	300.4665
0.82817	253.8436	0.82726	288.7498
0.78521	247.7777	0.7829	282.2879
0.74647	244.3226	0.74082	278.155
0.70224	241.235	0.70625	275.5885
0.66714	239.298	0.66619	273.1731
0.62325	237.1881	0.62426	271.0932

0.58428	235.6629	0.58235	269.2667
0.54486	234.2092	0.54198	267.6757
0.49285	232.3509	0.5009	266.0891
0.46473	221.4727	0.46618	253.4536
0.42125	211.9672	0.4205	244.1619
0.37465	209.11	0.37855	241.5676

Tabelle 55: Rohdaten der BET-Messung des Ru-B Katalysators (links) und des H-BEA-25 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.00249	95.3755	0.00202	114.6403
0.00802	105.1314	0.00768	126.4696
0.01551	109.1914	0.01566	133.0676
0.02517	112.5727	0.0228	136.7672
0.03144	114.2747	0.03201	140.0139
0.03934	115.9141	0.03889	141.7427
0.04587	117.0303	0.04668	143.4191
0.08111	121.4386	0.085	149.248
0.11714	124.8644	0.11998	153.3257
0.1555	127.8925	0.15522	156.4776
0.19307	130.5476	0.19043	159.5108
0.22838	132.8811	0.22604	162.422
0.26193	134.8937	0.26219	165.1705
0.29868	137.2104	0.29584	167.9092
0.36562	141.2606	0.35573	171.9476
0.41845	144.8927	0.4209	177.237
0.47582	149.1003	0.47922	182.4966
0.53856	154.7212	0.53751	187.9627
0.60022	161.8003	0.59871	195.6459
0.64137	167.7816	0.6388	201.875
0.68062	174.4856	0.68289	209.5455
0.72457	182.6248	0.72573	217.0894
0.76685	193.7815	0.76733	228.7976
0.80886	204.5516	0.80889	243.3093
0.85188	221.1793	0.85187	260.4502
0.89463	239.1555	0.89461	283.2707
0.93788	275.8605	0.93722	318.0048
0.9802	491.3834	0.9807	489.5418
0.97985	491.1656	0.9792	489.4302
0.94966	371.6671	0.94917	404.3797
0.90879	261.2257	0.90928	319.8932

0.86871	237.9062	0.86912	289.6155
0.82837	220.7286	0.82881	267.673
0.78672	208.5315	0.78853	253.5384
0.74751	199.1919	0.74812	238.2445
0.7074	189.5335	0.70648	225.4467
0.66422	178.4708	0.66706	213.5501
0.62466	170.5555	0.62455	205.064
0.5858	163.3636	0.58696	198.5349
0.54157	157.3238	0.54236	191.5316
0.50102	152.7055	0.50473	186.5231
0.45862	148.5556	0.46557	182.2296
0.42392	145.3317	0.42232	177.6826
0.37379	141.5962	0.37788	173.6905

Tabelle 56: Rohdaten der BET-Messung des Ru-F Katalysators (links) und des H-FER-20 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.00259	73.4701	0.00331	86.6371
0.01129	77.7983	0.00912	89.2716
0.01766	78.9455	0.01893	91.0547
0.02277	79.5824	0.02903	92.1002
0.03361	80.5807	0.03824	92.8258
0.04975	81.6054	0.0538	93.6759
0.08555	83.0691	0.08936	95.0529
0.12412	84.1543	0.12603	96.1188
0.15518	84.8441	0.162	96.9041
0.19041	85.5014	0.19868	97.5919
0.22416	86.0275	0.22906	98.0639
0.2627	86.5497	0.26206	98.4957
0.29982	87.0005	0.2997	98.9464
0.35775	87.6736	0.36512	99.7702
0.41638	88.3244	0.42529	100.4447
0.48166	89.0315	0.48297	101.1232
0.54393	89.7527	0.5431	101.8391
0.60358	90.5111	0.5998	102.5866
0.63863	91.0142	0.643	103.3204
0.68135	91.6985	0.68964	104.3469
0.72437	92.5768	0.74154	105.4617
0.76779	93.5346	0.77993	106.4779
0.81171	94.8115	0.81929	107.7981
0.85295	96.4772	0.85609	109.665

0.87651	97.8317	0.8804	111.1096
0.89556	99.2234	0.90113	112.449
0.91285	101.1416	0.91994	114.383
0.93811	104.1092	0.94398	117.771
0.95559	107.6451	0.96023	121.4939
0.98198	118.8418	0.98101	134.5272
0.97755	118.7948	0.98039	134.7112
0.97206	116.905	0.9706	129.8231
0.95726	112.5296	0.95977	125.3821
0.94738	110.2494	0.94818	122.6269
0.93347	106.9161	0.93346	119.7411
0.92506	105.4064	0.92232	118.4493
0.91789	104.652	0.91651	118.0274
0.91155	103.8421	0.91256	117.66
0.90404	103.2386	0.90288	116.9657
0.88523	101.6112	0.88106	115.6325
0.88136	101.4281	0.87173	115.0871
0.86291	100.4883	0.85644	114.5069
0.85337	100.0988	0.84621	114.1453
0.83803	99.5496	0.83183	113.7241
0.80623	98.6139	0.81565	113.2658
0.78414	98.0903	0.77596	112.3046
0.76304	97.6592	0.76182	112.0198
0.73508	97.1427	0.74015	111.5754
0.71687	96.8224	0.72112	111.2195
0.68562	96.3287	0.69608	110.7665
0.6723	96.1271	0.66849	110.2361
0.64455	95.7254	0.64724	109.8336
0.59126	94.9557	0.59367	108.8105
0.5441	94.2775	0.54646	107.9404
0.5043	93.6947	0.49927	107.1568
0.43301	89.1581	0.45225	102.4991

Tabelle 57: Rohdaten der BET-Messung des Ru-M Katalysators (links) und des H-MOR-20 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.00267	100.0483	0.00347	117.8936
0.00859	104.7602	0.0083	121.7214
0.01706	107.0839	0.01776	124.5112
0.02512	108.2623	0.02806	126.1896
0.03048	108.8501	0.03782	127.1809

0.04738	110.1449	0.05377	128.2905
0.08181	111.7938	0.08937	130.0008
0.12231	113.0956	0.12603	131.4619
0.15326	113.8686	0.16268	132.4737
0.19519	114.7431	0.19711	133.2496
0.22901	115.3537	0.22993	133.9827
0.26421	115.9508	0.26871	134.7423
0.29856	116.4722	0.30801	135.395
0.36409	117.4384	0.36773	136.4784
0.42059	118.2777	0.4276	137.6027
0.48187	119.2686	0.47632	138.5793
0.53733	120.2347	0.53879	139.9948
0.59934	121.468	0.60434	141.4579
0.64012	122.3463	0.64144	142.5239
0.68616	123.424	0.68914	143.7445
0.72403	124.3571	0.74065	145.4012
0.76823	125.6183	0.7805	146.8646
0.81025	126.9981	0.82022	148.3653
0.85877	129.3005	0.85788	150.6816
0.87905	130.3719	0.88097	151.9593
0.89657	131.7381	0.89889	153.7584
0.91411	133.575	0.91699	156.0159
0.93786	136.0751	0.9411	160.0408
0.9575	140.5243	0.95645	164.5122
0.98092	152.493	0.98173	188.4808
0.97495	152.5991	0.98068	187.8198
0.97191	151.6857	0.97087	179.0963
0.95893	147.9099	0.95963	171.9896
0.94717	143.0769	0.94807	166.899
0.93518	139.7338	0.93498	162.9672
0.92583	137.9218	0.92254	160.5263
0.91962	136.9918	0.91486	159.7018
0.91219	135.9546	0.90968	158.9715
0.90137	134.6977	0.90326	158.2841
0.8867	133.2797	0.88503	156.3998
0.87608	132.4061	0.87468	155.3597
0.86265	131.4839	0.85958	154.7216
0.85621	131.1207	0.84445	153.5976
0.841	130.3337	0.82679	152.7511
0.81524	129.2215	0.81175	152.0387
0.79247	128.4365	0.7819	150.8819
0.76645	127.6587	0.75877	150.0544

0.74106	127.0037	0.74217	149.5388
0.71809	126.458	0.70776	148.2834
0.68802	125.7748	0.69181	147.8307
0.66777	125.3448	0.66075	146.9136
0.64519	124.8726	0.64679	146.4481
0.59386	123.7614	0.59776	144.919
0.54412	122.6518	0.54777	143.2594
0.50371	121.7853	0.50305	141.9424
0.45713	119.7876	0.45588	139.6171

Tabelle 58: Rohdaten der BET-Messung des Ru-Z-80 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-80 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.00344	84.0706	0.01656	104.7533
0.01022	88.0415	0.01911	105.4565
0.01509	89.3385	0.02386	106.3914
0.02507	91.176	0.03035	107.4509
0.03168	92.1364	0.03783	108.5101
0.04791	94.1125	0.05179	110.1733
0.0887	98.1558	0.08261	113.3842
0.12267	101.0956	0.12334	116.8339
0.15299	103.4139	0.15768	119.4267
0.19086	105.9619	0.21491	122.8898
0.22534	107.8095	0.23398	123.8394
0.26256	109.6176	0.26726	125.5932
0.29525	111.0144	0.30557	127.3106
0.35826	113.3745	0.36174	129.6255
0.4205	115.4938	0.41851	131.879
0.47508	117.1873	0.47924	134.0775
0.536	119.1204	0.53828	136.29
0.59909	121.214	0.59982	138.6087
0.63819	122.578	0.64034	141.0031
0.68392	124.336	0.68684	142.6881
0.72452	126.1984	0.73775	144.9328
0.76939	128.3369	0.77614	147.1192
0.81363	130.8741	0.8144	149.3755
0.85628	133.6636	0.85313	152.2811
0.87674	135.0277	0.87724	154.2976
0.89501	136.3906	0.89529	155.9436
0.91541	138.0188	0.91714	157.24
0.93798	140.0528	0.94266	159.3095

0.95641	142.6605	0.96097	161.3016
0.98116	152.7311	0.98472	169.273
0.98119	152.6287	0.97612	170.1836
0.97122	148.9035	0.971	168.5283
0.95775	144.7259	0.95943	164.3459
0.94605	142.1262	0.94321	161.5088
0.93547	140.7883	0.93625	160.7285
0.92523	139.8571	0.92156	158.902
0.91899	139.3664	0.91461	158.5621
0.9124	138.8949	0.91017	158.4929
0.90352	138.4064	0.90165	158.1096
0.88829	137.7097	0.87884	157.3513
0.87783	137.3053	0.87274	157.2054
0.86016	136.6992	0.86293	156.9592
0.85501	136.481	0.84918	156.6069
0.83412	135.9222	0.834	156.1738
0.80838	135.2926	0.81278	155.7571
0.78554	134.7747	0.78382	155
0.7627	134.2734	0.76689	154.6355
0.74023	133.82	0.7339	153.7323
0.71793	133.2054	0.71711	153.3308
0.69392	132.532	0.69537	152.6702
0.66635	131.5595	0.67207	151.6622
0.64522	130.6845	0.64823	150.5795
0.5921	128.2117	0.5959	147.9556
0.54412	126	0.55146	145.593
0.50434	124.2351	0.50314	143.0198
0.45528	119.1613	0.45488	136.5868

Tabelle 59: Rohdaten der BET-Messung des Ru-Z-280 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-280 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.01299	83.3013	0.0109	92.3304
0.01493	83.7557	0.01456	93.3737
0.01878	84.2613	0.02112	94.2193
0.02423	84.8278	0.02907	94.9364
0.03112	85.4148	0.0374	95.5349
0.04956	86.655	0.05183	96.3955
0.0829	88.3286	0.08504	98.0209
0.11847	89.7998	0.1207	99.608
0.15437	91.4633	0.15444	101.5505

0.18889	96.1548	0.1974	109.5893
0.22992	101.7871	0.22864	115.543
0.26367	105.328	0.26167	117.7142
0.30122	107.585	0.30187	119.4617
0.36277	109.3703	0.3593	121.1047
0.42046	110.565	0.41868	122.4182
0.48102	111.6003	0.47851	123.6922
0.53833	112.6054	0.53695	124.937
0.5976	113.7767	0.59939	126.3541
0.64155	114.6887	0.64525	127.5015
0.68239	115.5172	0.68516	128.3724
0.72662	116.3286	0.7358	129.387
0.77087	117.1069	0.77603	130.1903
0.81263	117.9708	0.81604	131.0683
0.85826	119.0456	0.85639	132.0206
0.87451	119.4976	0.88012	132.649
0.89595	120.1687	0.89909	133.2374
0.91226	120.7271	0.91898	133.9421
0.9379	121.976	0.94467	135.0482
0.95548	123.0836	0.96242	136.3168
0.98256	128.1858	0.9809	140.2943
0.98095	128.0998	0.98237	139.8845
0.97149	126.3592	0.96891	137.3073
0.9607	124.4492	0.9598	136.457
0.94679	123.5311	0.94377	135.6097
0.93688	122.7406	0.93369	135.2598
0.92433	122.1873	0.92037	134.9471
0.91199	121.9069	0.9135	134.8244
0.911	121.8241	0.90857	134.7427
0.89862	121.502	0.90271	134.6478
0.88693	121.2377	0.87936	134.2647
0.87928	121.0478	0.86978	134.1275
0.85498	120.6285	0.86309	134.0531
0.85075	120.5994	0.84738	133.8591
0.83694	120.3884	0.83037	133.6152
0.81147	120.0009	0.81262	133.4023
0.78497	119.6189	0.78085	132.978
0.76615	119.3298	0.76007	132.6698
0.73885	118.8769	0.74504	132.4544
0.71102	118.4857	0.71703	132.0055
0.69045	118.1693	0.69453	131.6248
0.66629	117.8092	0.66493	131.1908

0.64605	117.5707	0.64721	130.9211
0.60099	116.9718	0.5949	130.1578
0.5473	116.2671	0.54737	129.4585
0.50082	115.5779	0.50002	128.7518
0.45337	112.6281	0.45243	125.4572

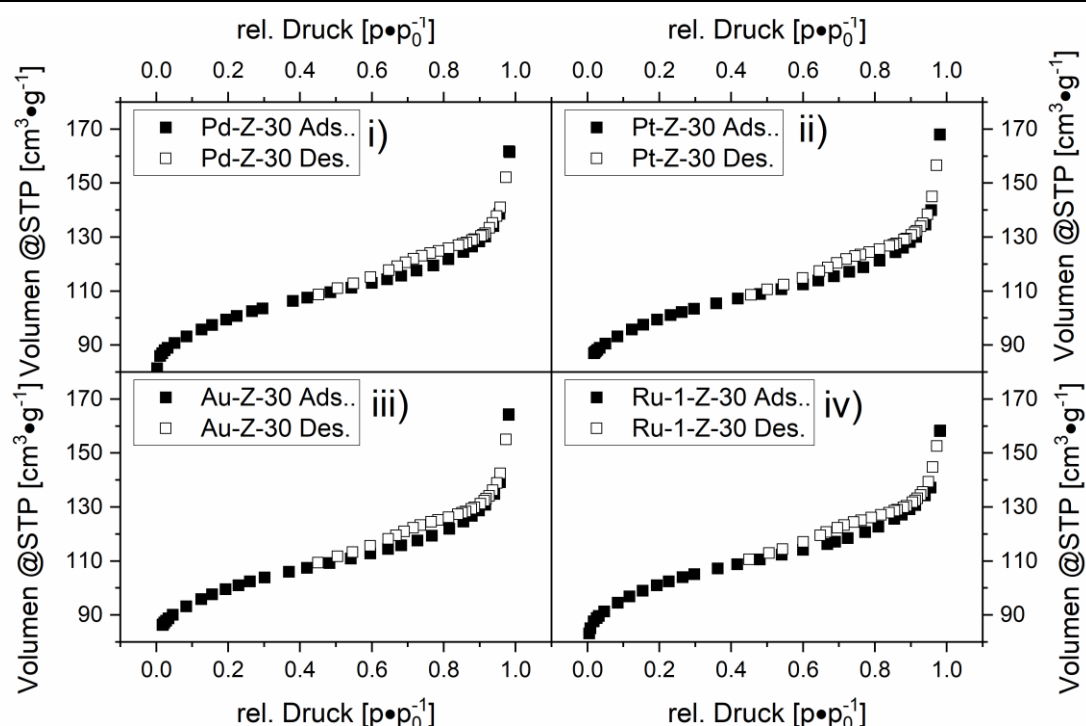


Abbildung 91: Adsorption (gefüllte Punkte) und Desorption (leere Punkte) Kurven der vier Katalysatoren mit Pd, Pt, Au und Ru auf dem H-ZSM-5-30 Zeolithen aus Kapitel 6.2.1. Abbildung adaptiert von Literaturstelle.

Tabelle 60: Rohdaten der BET-Messung des Pd-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.002	81.4835	0.00207	84.0889
0.01066	85.9628	0.00892	88.4976
0.01599	87.0472	0.01662	90.4632
0.02322	88.0997	0.02383	91.9178
0.03151	89.0649	0.03007	92.9236
0.05037	90.7786	0.03807	93.8581
0.08393	93.2362	0.04651	94.7144
0.12538	95.8449	0.08261	97.9258
0.15482	97.5126	0.11981	100.4949
0.19441	99.5043	0.16026	102.9502
0.22364	100.8397	0.18786	104.426

0.26608	102.5853	0.22845	106.3744
0.29531	103.659	0.26497	107.76
0.37944	106.437	0.2959	108.8879
0.41956	107.6673	0.35565	110.7339
0.48429	109.5767	0.41533	112.5517
0.54265	111.2819	0.47557	114.3653
0.59946	113.0365	0.53616	116.3108
0.64217	114.4545	0.60013	118.3073
0.68106	115.775	0.63868	119.5686
0.7239	117.5888	0.68057	120.8832
0.77038	119.577	0.72509	122.4918
0.81283	121.8861	0.77125	124.71
0.85419	124.5403	0.81095	126.8885
0.8785	126.5508	0.85349	129.561
0.89826	128.474	0.89605	133.0424
0.91537	130.1879	0.93899	137.7884
0.93821	134.1332	0.98131	156.4974
0.95463	138.6436	0.97987	156.4942
0.98169	161.8345	0.94941	143.6846
0.98309	161.5105	0.90614	136.7235
0.97264	152.1265	0.86047	133.3156
0.95709	140.9931	0.82772	131.9824
0.94738	137.7999	0.7826	130.3224
0.93571	135.2335	0.74036	128.8215
0.92735	133.4926	0.70454	127.0653
0.91514	131.4175	0.66727	124.7651
0.90976	130.9033	0.61753	121.7991
0.90399	130.4644	0.58436	120.1156
0.88468	129.2657	0.5454	118.3371
0.87857	128.8662	0.49317	116.289
0.86355	128.0279	0.46132	114.8577
0.85258	127.517	0.4164	113.1454
0.84073	126.9998	0.3845	112.1405
0.8134	125.8675		
0.78592	124.8945		
0.76248	124.0426		
0.73909	123.1431		
0.71595	121.9971		
0.69411	120.6794		
0.67069	119.2087		
0.64677	117.7783		
0.59646	115.136		

0.54858	112.8771
0.50419	111.0958
0.45179	108.7504

Tabelle 61: Rohdaten der BET-Messung des Pt-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.01807	86.9648	0.00207	84.0889
0.01944	87.2006	0.00892	88.4976
0.02251	87.6408	0.01662	90.4632
0.02735	88.2789	0.02383	91.9178
0.0336	89.0094	0.03007	92.9236
0.04989	90.6091	0.03807	93.8581
0.083	93.2401	0.04651	94.7144
0.12297	95.8499	0.08261	97.9258
0.1552	97.6423	0.11981	100.4949
0.1932	99.4992	0.16026	102.9502
0.23102	101.1088	0.18786	104.426
0.26168	102.2958	0.22845	106.3744
0.29625	103.5077	0.26497	107.76
0.35777	105.4684	0.2959	108.8879
0.41784	107.239	0.35565	110.7339
0.48005	109.0087	0.41533	112.5517
0.53888	110.6894	0.47557	114.3653
0.59911	112.5586	0.53616	116.3108
0.64222	113.9172	0.60013	118.3073
0.6851	115.4962	0.63868	119.5686
0.72807	117.1733	0.68057	120.8832
0.76753	118.8685	0.72509	122.4918
0.81271	121.3032	0.77125	124.71
0.85669	124.3765	0.81095	126.8885
0.87762	126.1422	0.85349	129.561
0.89672	128.1629	0.89605	133.0424
0.91425	130.1409	0.93899	137.7884
0.94035	134.7162	0.98131	156.4974
0.95644	139.9846	0.97987	156.4942
0.98034	168.0654	0.94941	143.6846
0.98028	167.9375	0.90614	136.7235
0.97169	156.6115	0.86047	133.3156
0.95885	144.9809	0.82772	131.9824

0.9459	138.5108	0.7826	130.3224
0.93277	135.0844	0.74036	128.8215
0.92728	134.0457	0.70454	127.0653
0.91653	132.393	0.66727	124.7651
0.91096	131.736	0.61753	121.7991
0.90143	130.7469	0.58436	120.1156
0.88726	129.4922	0.5454	118.3371
0.88129	129.0594	0.49317	116.289
0.8593	127.6994	0.46132	114.8577
0.85142	127.2616	0.4164	113.1454
0.8405	126.7701	0.3845	112.1405
0.81261	125.5478		
0.78373	124.4158		
0.75997	123.545		
0.74468	122.9547		
0.72003	121.8587		
0.69413	120.4125		
0.66882	118.804		
0.64507	117.3982		
0.59819	114.8768		
0.54625	112.456		
0.49994	110.634		
0.4547	108.5926		

Tabelle 62: Rohdaten der BET-Messung des Au-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.01739	86.3666	0.00207	84.0889
0.01846	86.6056	0.00892	88.4976
0.02188	87.1895	0.01662	90.4632
0.02708	87.9516	0.02383	91.9178
0.0336	88.7928	0.03007	92.9236
0.04559	90.098	0.03807	93.8581
0.08273	93.2234	0.04651	94.7144
0.12494	95.9784	0.08261	97.9258
0.15483	97.6699	0.11981	100.4949
0.19258	99.5745	0.16026	102.9502
0.22816	101.0762	0.18786	104.426
0.2605	102.5353	0.22845	106.3744
0.30108	103.9408	0.26497	107.76
0.36888	106.0614	0.2959	108.8879

0.41884	107.4704	0.35565	110.7339
0.48172	109.3226	0.41533	112.5517
0.54093	110.989	0.47557	114.3653
0.59499	112.8038	0.53616	116.3108
0.64442	114.4766	0.60013	118.3073
0.68101	115.8599	0.63868	119.5686
0.72662	117.6067	0.68057	120.8832
0.76697	119.4044	0.72509	122.4918
0.81516	121.9449	0.77125	124.71
0.85438	124.6838	0.81095	126.8885
0.87807	126.7912	0.85349	129.561
0.89798	128.8203	0.89605	133.0424
0.91546	130.9175	0.93899	137.7884
0.94	134.8654	0.98131	156.4974
0.95664	139.2677	0.97987	156.4942
0.98084	164.3907	0.94941	143.6846
0.98052	164.1369	0.90614	136.7235
0.97294	155.0029	0.86047	133.3156
0.95712	142.4654	0.82772	131.9824
0.94761	138.8852	0.7826	130.3224
0.93637	136.2233	0.74036	128.8215
0.92618	134.0733	0.70454	127.0653
0.91799	133.0885	0.66727	124.7651
0.91298	132.3436	0.61753	121.7991
0.90155	131.2162	0.58436	120.1156
0.88564	129.8841	0.5454	118.3371
0.87654	129.2869	0.49317	116.289
0.86101	128.3806	0.46132	114.8577
0.85116	127.883	0.4164	113.1454
0.83907	127.3324	0.3845	112.1405
0.81307	126.1782		
0.78443	125.2141		
0.7651	124.5987		
0.73519	123.3589		
0.71447	122.3353		
0.6901	121.0012		
0.66687	119.5132		
0.6457	118.2448		
0.59487	115.6355		
0.54565	113.3271		
0.50414	111.7803		
0.45015	109.4345		

Tabelle 63: Rohdaten der BET-Messung des Ru-1-Z-30 Katalysators (links) und des H-ZSM-5-30 Zeolithen (rechts) aus Kapitel 6.2.1.

rel. Druck	Volumen @STP	rel. Druck	Volumen @STP
$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$p \cdot p_0^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.00479	83.1937	0.00207	84.0889
0.00773	85.1569	0.00892	88.4976
0.01737	87.6384	0.01662	90.4632
0.02554	88.9559	0.02383	91.9178
0.0308	89.6659	0.03007	92.9236
0.04617	91.3577	0.03807	93.8581
0.08414	94.6096	0.04651	94.7144
0.11679	96.8713	0.08261	97.9258
0.15298	99.0591	0.11981	100.4949
0.19239	101.0973	0.16026	102.9502
0.22613	102.5471	0.18786	104.426
0.26452	104.0292	0.22845	106.3744
0.29704	105.1978	0.26497	107.76
0.36201	107.3351	0.2959	108.8879
0.41658	108.8748	0.35565	110.7339
0.4788	110.6116	0.41533	112.5517
0.53983	112.4	0.47557	114.3653
0.59906	114.1442	0.53616	116.3108
0.66672	116.2962	0.60013	118.3073
0.68922	117.1775	0.63868	119.5686
0.72388	118.5442	0.68057	120.8832
0.77239	120.7027	0.72509	122.4918
0.80927	122.7349	0.77125	124.71
0.85375	125.6779	0.81095	126.8885
0.87454	127.179	0.85349	129.561
0.89604	129.2118	0.89605	133.0424
0.91209	130.783	0.93899	137.7884
0.93863	134.341	0.98131	156.4974
0.95491	137.2235	0.97987	156.4942
0.9815	158.3427	0.94941	143.6846
0.98021	158.1868	0.90614	136.7235
0.97181	152.6509	0.86047	133.3156
0.96027	144.78	0.82772	131.9824
0.94859	139.4005	0.7826	130.3224
0.93324	135.5604	0.74036	128.8215
0.92704	134.4713	0.70454	127.0653
0.91816	133.2574	0.66727	124.7651
0.91187	132.5008	0.61753	121.7991

0.90425	131.7994	0.58436	120.1156
0.88775	130.478	0.5454	118.3371
0.87937	129.9171	0.49317	116.289
0.86155	128.9527	0.46132	114.8577
0.85418	128.6122	0.4164	113.1454
0.83888	127.9081	0.3845	112.1405
0.81636	127.0563		
0.79034	126.1389		
0.76157	125.1347		
0.74102	124.4124		
0.71365	123.2749		
0.69536	122.3065		
0.66467	120.7566		
0.6479	119.5335		
0.59993	117.0759		
0.5428	114.4554		
0.5047	113.0028		
0.45006	110.6618		

Literaturverzeichnis

Zeitschriftenartikel

- [1] A. Roukouni, G. Homem de Almeida Correia, *Sustainability* **2020**, *12*, 10504.
- [2] C. A. S. Machado, N. P. M. De Salles Hue, F. T. Berssaneti, J. A. Quintanilha, *Sustainability* **2018**, *10*, 4342.
- [3] E. Rivard, M. Trudeau, K. Zaghbi, *Materials* **2019**, *12*, 1973.
- [4] A. Gonzalez-Garay, M. Bui, D. Freire Ordóñez, M. High, A. Oxley, N. Moustafa, P. A. Sáenz Cavazos, P. Patrizio, N. Sunny, N. Mac Dowell, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2022**, *13*, 501-528.
- [5] G. Givirovskiy, V. Ruuskanen, P. Kokkonen, A. Karvinen, D. Givirovskaia, E. Repo, J. Ahola, *Journal of Cleaner Production* **2021**, *314*, 128001.
- [6] H. Kojima, K. Nagasawa, N. Todoroki, Y. Ito, T. Matsui, R. Nakajima, *international journal of hydrogen energy* **2023**, *48*, 4572-4593.
- [7] W. Mabee, J. Saddler, C. Nielsen, L. H. Nielsen, E. S. Jensen, **2006**.
- [8] S. R. Bull, *Renewable energy* **1996**, *9*, 1019-1024.
- [9] O. Bazaluk, V. Havrysh, V. Nitsenko, T. Baležentis, D. Streimikiene, E. A. Tarkhanova, *Energies* **2020**, *13*, 3113.
- [10] S. Meisel, *CHEMTECH (United States)* **1976**, *6*, Gasoline from methanol in one step.
- [11] C. D. Chang, J. C. Kuo, W. H. Lang, S. M. Jacob, J. J. Wise, A. J. Silvestri, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1978**, *17*, 255-260.
- [12] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M. R. Rahimpour, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2014**, *82*, 150-172.
- [13] A. Schütze, *Handbook of Fuels: Energy Sources for Transportation* **2021**, 201-205.
- [14] A. Omari, B. Heuser, S. Pischinger, *Fuel* **2017**, *209*, 232-237.
- [15] H. Zhu, S. V. Bohac, K. Nakashima, L. M. Hagen, Z. Huang, D. N. Assanis, *Fuel* **2013**, *112*, 459-465.
- [18] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, *MTZ worldwide eMagazine* **2011**, *72*, 34-38.
- [19] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 12751-12761.
- [20] A. Zhenova, A. Pellis, R. A. Milescu, C. R. McElroy, R. J. White, J. H. Clark, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7*, 14834-14840.
- [21] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, *Fuel* **2016**, *173*, 129-137.
- [22] M. Natarajan, E. A. Frame, D. W. Naegeli, T. Asmus, W. Clark, J. Garbak, M. A. González D, E. Liney, W. Piel, J. P. Wallace, *SAE Transactions* **2001**, *110*, 2221-2245.
- [23] W. F. Gresham, R. Brooks, *US2449469* **1948**.
- [24] R. H. Boyd, *Journal of Polymer Science* **1961**, *50*, 133-141.
- [26] J. Zhang, D. Fang, D. Liu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 13589-13597.
- [27] J. Zhang, M. Shi, D. Fang, D. Liu, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2014**, *113*, 459-470.
- [28] J. Zuo, Z. Chen, F. Wang, Y. Yu, L. Wang, X. Li, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 2647-2655.
- [29] W. Thitsartarn, S. Kawi, *Industrial & engineering chemistry research* **2011**, *50*, 7857-7865.

- [30] G. B. Han, N.-K. Park, S. H. Yoon, T. J. Lee, G. Y. Han, *Industrial & engineering chemistry research* **2008**, *47*, 4658-4664.
- [32] J. Voggenreiter, J. Burger, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, *60*, 2418-2429.
- [33] N. Schmitz, E. Ströfer, J. Burger, H. Hasse, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 11519-11530.
- [37] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, *Fuel* **2010**, *89*, 3315-3319.
- [38] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Haltenort, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, *Fuel Processing Technology* **2017**, *165*, 27-33.
- [39] J. Wu, H. Zhu, Z. Wu, Z. Qin, L. Yan, B. Du, W. Fan, J. Wang, *Green Chemistry* **2015**, *17*, 2353-2357.
- [40] Q. Wu, W. Li, M. Wang, Y. Hao, T. Chu, J. Shang, H. Li, Y. Zhao, Q. Jiao, *RSC advances* **2015**, *5*, 57968-57974.
- [42] M. Drexler, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, *Chemie Ingenieur Technik* **2022**, *94*, 256-266.
- [44] P. Haltenort, K. Hackbarth, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, *Catalysis Communications* **2018**, *109*, 80-84.
- [45] M. Drexler, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, S. A. Karakoulia, K. S. Triantafyllidis, *Catalysis Today* **2022**.
- [46] M. Drexler, P. Haltenort, T. A. Zevaco, U. Arnold, J. Sauer, *Sustainable Energy & Fuels* **2021**, *5*, 4311-4326.
- [47] C. J. Baranowski, A. M. Bahmanpour, F. Héroguel, J. S. Luterbacher, O. Kröcher, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3010-3021.
- [48] F. Liu, T. Wang, Y. Zheng, J. Wang, *Journal of Catalysis* **2017**, *355*, 17-25.
- [49] C. J. Baranowski, M. Roger, A. M. Bahmanpour, O. Kröcher, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4421-4431.
- [50] M. Bahmanpour Ali, A. Hoadley, A. Tanksale, *Reviews in Chemical Engineering* **2014**, *30*, 583.
- [51] L. E. Heim, H. Konnerth, M. H. Prectl, *Green Chemistry* **2017**, *19*, 2347-2355.
- [52] S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 6278-6282.
- [53] P. Arya, J. Boyer, R. Corriu, G. Lanneau, M. Perrot, *Journal of organometallic chemistry* **1988**, *346*, C11-C14.
- [54] W. Liu, Y. Hou, B. Hou, Z. Zhao, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2014**, *22*, 1328-1332.
- [55] K. Li, X. An, K. H. Park, M. Khraisheh, J. Tang, *Catalysis Today* **2014**, *224*, 3-12.
- [56] G. Qin, Y. Zhang, X. Ke, X. Tong, Z. Sun, M. Liang, S. Xue, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *129*, 599-605.
- [57] L. Jia, J. Li, W. Fang, *Catalysis Communications* **2009**, *11*, 87-90.
- [58] R. Kuriki, O. Ishitani, K. Maeda, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 6011-6018.
- [59] D.-K. Lee, D.-S. Kim, S.-W. Kim, *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 148-150.
- [60] J. M. Mayer, *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 36-46.
- [61] R. Burch, R. J. Chappell, S. E. Golunski, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1989**, *85*, 3569-3578.
- [62] R. Burch, S. Golunski, M. Spencer, *Catalysis letters* **1990**, *5*, 55-60.
- [64] A. M. Bahmanpour, A. Hoadley, A. Tanksale, *Green Chemistry* **2015**, *17*, 3500-3507.
- [65] A. M. Bahmanpour, A. Hoadley, S. H. Mushrif, A. Tanksale, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 3970-3977.

- [66] J. Ren, F. Xin, Y. Xu, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2022**, 50, 43-55.
- [67] W. Ahmad, F. L. Chan, A. L. Chaffee, H. Wang, A. Hoadley, A. Tanksale, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, 8, 2081-2092.
- [68] W. Ahmad, F. L. Chan, A. Hoadley, H. Wang, A. Tanksale, *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 269, 118765.
- [69] I. Wender, R. Levine, M. Orchin, *Journal of the American Chemical Society* **1949**, 71, 4160-4161.
- [70] I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin, *Science* **1951**, 113, 206-207.
- [71] I. Wender, *Catalysis Reviews* **1976**, 14, 97-129.
- [77] K. Almeida, K. Chagoya, A. Felix, T. Jiang, D. Le, T. B. Rawal, P. E. Evans, M. Wurch, K. Yamaguchi, P. A. Dowben, L. Bartels, T. S. Rahman, R. G. Blair, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2021**, 34, 104005.
- [78] C. Scheffknecht, P. Peringer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, 535, 77-79.
- [79] G. W. Meadows, B. D. Darwent, *Canadian Journal of Chemistry* **1952**, 30, 501-506.
- [81] G. K. Gandi, V. M. T. M. Silva, A. E. Rodrigues, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44, 7287-7297.
- [82] F. Patcas, C. Maniut, C. Ionescu, S. Pitter, E. Dinjus, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 70, 630-636.
- [83] Q. Li, P. Sritharathikhun, S. Motomizu, *Analytical Sciences* **2007**, 23, 413-417.
- [84] J. T. Scanlon, D. E. Willis, *Journal of Chromatographic Science* **1985**, 23, 333-340.
- [85] A. D. Jorgensen, K. C. Picel, V. C. Stamoudis, *Analytical Chemistry* **1990**, 62, 683-689.
- [86] T. Holm, *Journal of Chromatography A* **1999**, 842, 221-227.
- [87] A. F. Lopes, T. S. M. Fernandes, R. F. do Nascimento, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2023**, 53, 614-633.
- [88] C. S. Spanjers, C. A. Beach, A. J. Jones, P. J. Dauenhauer, *Analytical Methods* **2017**, 9, 1928-1934.
- [89] C. A. Beach, K. E. Joseph, P. J. Dauenhauer, C. S. Spanjers, A. J. Jones, T. J. Mountziaris, *AIChE Journal* **2017**, 63, 5438-5444.
- [90] K. A. Sheikh, R. Drexler, T. A. Zevaco, J. Sauer, M. Bender, *Catalysts* **2023**, 13, 482.
- [92] M. Albert, B. C. García, C. Kreiter, G. Maurer, *AIChE journal* **1999**, 45, 2024-2033.
- [93] C. J. Baranowski, A. M. Bahmanpour, O. Kröcher, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 217, 407-420.
- [94] F. L. Chan, G. Altinkaya, N. Fung, A. Tanksale, *Catalysis Today* **2018**, 309, 242-247.
- [95] D. Schanke, S. Vada, E. A. Blekkan, A. M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, *Journal of Catalysis* **1995**, 156, 85-95.
- [96] T. Okuhara, T. Kimura, K. Kobayashi, M. Misono, Y. Yoneda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, 57, 938-943.
- [97] L. Gucci, Z. Schay, K. Matusek, I. Bogyay, *Applied Catalysis* **1986**, 22, 289-309.
- [98] S. E. Stanca, F. Hänschke, A. Ihring, G. Zieger, J. Dellith, E. Kessler, H. G. Meyer, *Scientific Reports* **2017**, 7, 1074.
- [99] G. D. Zakumbaeva, B. K. Karakeev, L. B. Shapovalova, K. G. Omashev, **1982**, 23:2.
- [100] I. N. Remediakis, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 14535-14540.
- [101] J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 2565-2568.
- [102] H. W. Walker, R. G. Pearson, P. C. Ford, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 1179-1186.

- [103] J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, 7296-7343.
- [104] K. Thenert, K. Beydoun, J. Wiesenthal, W. Leitner, J. Klankermayer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, 55, 12266-12269.
- [105] K. Beydoun, K. Thenert, J. Wiesenthal, C. Hoppe, J. Klankermayer, *ChemCatChem* **2020**, 12, 1944-1947.
- [106] Z. Zou, Z. Wang, H. Cheng, T. He, Y. Liu, K. Chen, Z. Hu, Y. Liu, *Geostandards and Geoanalytical Research* **2020**, 44, 501-521.
- [107] M. Balcerzak, E. Świącicka, E. Balukiewicz, *Talanta* **1999**, 48, 39-47.
- [108] M. Balcerzak, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2002**, 32, 181-226.
- [109] X.-J. Chang, B.-L. Gong, Z.-X. Su, D. Yang, X.-Y. Luo, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1998**, 360, 736-739.
- [110] T. Suoranta, M. Niemelä, P. Perämäki, *Talanta* **2014**, 119, 425-429.
- [111] H. Bajaj, R. Van Eldik, *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, 4052-4055.
- [112] M. T. Khan, G. Ramachandraiah, R. Shukla, *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, 3274-3278.
- [113] P. M. Natishan, W. E. O'Grady, *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, 161, C421.
- [114] M. Komiyama, R. P. Merrill, H. F. Harnsberger, *Journal of Catalysis* **1980**, 63, 35-52.
- [115] A. Miyazaki, I. Balint, K.-i. Aika, Y. Nakano, *Journal of Catalysis* **2001**, 204, 364-371.
- [116] J. Okal, *Catalysis Communications* **2010**, 11, 508-512.
- [117] D. Vollath, F. D. Fischer, D. Holec, *Beilstein journal of nanotechnology* **2018**, 9, 2265-2276.
- [118] J. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, *Applied Catalysis A: General* **1993**, 106, 73-82.
- [119] J. M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 126, 257-271.
- [120] D. Ping, Y. Wan, X. Zhao, J. Geng, X. Dong, *International Journal of Energy Research* **2022**, 46, 9128-9137.
- [121] R. Khalighi, F. Bahadoran, M. H. Panjeshahi, A. Zamaniyan, N. Tahouni, *ChemistrySelect* **2020**, 5, 7934-7940.
- [122] A. W. Hull, *Physical Review* **1921**, 17, 571.
- [123] P. Wynblatt, N. A. Gjostein, *Progress in Solid State Chemistry* **1975**, 9, 21-58.
- [124] F. T. L. Muniz, M. R. Miranda, C. Morilla dos Santos, J. M. Sasaki, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2016**, 72, 385-390.
- [125] M. Miranda, J. Sasaki, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2018**, 74, 54-65.
- [126] S. U. Nandanwar, M. Chakraborty, S. Mukhopadhyay, K. T. Shenoy, *Crystal Research and Technology* **2011**, 46, 393-399.
- [127] L. Chen, Y. Zhu, H. Zheng, C. Zhang, B. Zhang, Y. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, 351, 217-227.
- [128] S. Hosokawa, H. Kanai, K. Utani, Y.-i. Taniguchi, Y. Saito, S. Imamura, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 45, 181-187.
- [129] F. Sun, L. Chen, Y. Weng, T. Wang, S. Qiu, Q. Li, C. Wang, Q. Zhang, L. Ma, *Catalysis Communications* **2017**, 99, 30-33.
- [130] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C. E. Scott, J. Goldwasser, *Applied Catalysis A: General* **1998**, 170, 307-314.
- [131] M. G. Cattania, F. Parmigiani, V. Ragaini, *Surface Science* **1989**, 211-212, 1097-1105.
- [132] S. Andraos, R. Abbas-Ghaleb, D. Chlala, A. Vita, C. Italiano, M. Laganà, L. Pino, M. Nakhli, S. Specchia, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44, 25706-25716.
- [133] N. N. Mohd Arif, S. Z. Abidin, O. U. Osazuwa, D.-V. N. Vo, M. T. Azizan, Y. H. Taufiq-Yap, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44, 20857-20871.

- [134] A. Álvarez Moreno, T. Ramirez-Reina, S. Ivanova, A.-C. Roger, M. Á. Centeno, J. A. Odriozola, *Frontiers in Chemistry* **2021**, 9, 694976.
- [135] A. N. Pinheiro, A. Valentini, J. M. Sasaki, A. C. Oliveira, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 355, 156-168.
- [136] C. Crisafulli, S. Scirè, S. Minicò, L. Solarino, *Applied Catalysis A: General* **2002**, 225, 1-9.
- [137] C. Crisafulli, S. Scirè, R. Maggiore, S. Minicò, S. Galvagno, *Catalysis Letters* **1999**, 59, 21-26.
- [138] A. Sreenavva, C. N. Mallannavar, A. Sakthivel, *Materials Today: Proceedings* **2021**, 46, 3152-3157.
- [139] L. Zhu, H. Sun, H. Fu, J. Zheng, N. Zhang, Y. Li, B. H. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2015**, 499, 124-132.
- [141] G. G. Low, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* **1979**, 57, 397-405.
- [142] E. Yang, E. J. Jang, J. G. Lee, S. Yoon, J. Lee, N. Musselwhite, G. A. Somorjai, J. H. Kwak, K. An, *Catalysis Science & Technology* **2018**, 8, 3295-3303.
- [143] D. Kaiser, L. Beckmann, J. Walter, M. Bertau, *Catalysts* **2021**, 11, 869.
- [146] F. Chen, L. Shi, S. Bello, J. Fan, Y. Wang, D. Zhang, J. Yao, *New Journal of Chemistry* **2020**, 44, 1346-1353.
- [147] F. Chen, L. Shi, J. Yao, Y. Wang, D. Zhang, W. Zhu, Z. Liu, *Catalysis Science & Technology* **2018**, 8, 580-590.
- [148] J. Wang, J. Liu, H. Song, J. Chen, *Chemistry Letters* **2015**, 44, 806-808.
- [149] K. A. Sheikh, V. Zaghini Francesconi, T. A. Zevaco, J. Sauer, *Catalysis Science & Technology* **2024**, 14, 1148-1166.
- [150] R. L. Hartman, H. S. Fogler, *Langmuir* **2007**, 23, 5477-5484.
- [151] S. Yamamoto, S. Sugiyama, O. Matsuoka, K. Kohmura, T. Honda, Y. Banno, H. Nozoye, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 18474-18482.
- [152] R. L. Hartman, H. S. Fogler, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44, 7738-7745.
- [153] Z. Qin, J.-P. Gilson, V. Valtchev, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2015**, 8, 1-6.
- [154] Z. Qin, L. Lakiss, J.-P. Gilson, K. Thomas, J.-M. Goupil, C. Fernandez, V. Valtchev, *Chemistry of Materials* **2013**, 25, 2759-2766.
- [155] J. Přech, K. N. Bozhilov, J. El Fallah, N. Barrier, V. Valtchev, *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, 280, 297-305.
- [157] S. K. Sur, R. G. Bryant, *Zeolites* **1996**, 16, 118-124.
- [158] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and applied chemistry* **2015**, 87, 1051-1069.
- [159] K. S. Sing, *Pure and applied chemistry* **1985**, 57, 603-619.
- [160] X. Li, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Journal of catalysis* **2009**, 262, 257-265.
- [161] P. Morales-Pacheco, F. Alvarez, L. Bucio, J. Domínguez, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 2247-2255.
- [162] S. A. Axon, J. Klinowski, *Applied Catalysis A: General* **1992**, 81, 27-34.
- [163] C. Pagis, D. Laprune, L. Roiban, T. Epicier, C. Daniel, A. Tuel, D. Farrusseng, B. Coasne, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2022**, 9, 2903-2916.
- [164] S. Brunauer, P. H. Emmett, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, 59, 2682-2689.
- [165] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American chemical society* **1938**, 60, 309-319.
- [166] K. Zhang, Z. Liu, M. Wang, X. Yan, C. Li, H. Xi, *New Journal of Chemistry* **2017**, 41, 3950-3956.

- [167] K. Zhang, Z. Liu, X. Yan, X. Hao, M. Wang, C. Li, H. Xi, *Langmuir* **2017**, *33*, 14396-14404.
- [168] V. Kruefu, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, A. Tuantranont, S. Phanichphant, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *236*, 466-473.
- [169] S. Y. Tee, C. J. J. Lee, S. S. Dinachali, S. C. Lai, E. L. Williams, H.-K. Luo, D. Chi, T. A. Hor, M.-Y. Han, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 415401.
- [170] S. Toemen, W. A. W. Abu Bakar, R. Ali, *Journal of CO2 Utilization* **2016**, *13*, 38-49.
- [171] S. Toemen, W. A. W. A. Bakar, R. Ali, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2014**, *45*, 2370-2378.
- [172] J. Zheng, C. Wang, W. Chu, Y. Zhou, K. Köhler, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 3197-3203.
- [173] J. Zhang, Y. Gao, R. A. Alvarez-Puebla, J. M. Buriak, H. Fenniri, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 3233-3237.
- [174] N. Li, Z. Hu, M. Zheng, H. Lu, B. Zhao, S. Zhang, J. Zheng, G. Ji, J. Cao, *Materials Letters* **2013**, *106*, 193-196.
- [175] Ø. Borg, E. A. Blekkan, S. Eri, D. Akporiaye, B. Vigerust, E. Rytter, A. Holmen, *Topics in Catalysis* **2007**, *45*, 39-43.
- [176] D. K. Mishra, A. A. Dabbawala, J.-S. Hwang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *376*, 63-70.
- [177] I. Simakova, Y. S. Demidova, M. Simonov, P. Niphadkar, V. Bokade, N. Devi, P. Dhepe, D. Y. Murzin, *Catalysis for Sustainable Energy* **2019**, *6*, 38-50.
- [178] P. G. J. Koopman, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Journal of Catalysis* **1981**, *69*, 172-179.
- [179] Y. H. Kim, E. D. Park, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *96*, 41-50.
- [180] D. R. S. Pedrolo, V. V. Ordonsky, M. Schwaab, N. R. Marcilio, A. Y. Khodakov, *Journal of Materials Science* **2021**, *56*, 18019-18030.
- [181] F. Benalioche, Y. Boucheffa, P. Ayrault, S. Mignard, P. Magnoux, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111*, 80-88.
- [182] D. P. Ivanov, A. S. Kharitonov, L. V. Pirutko, *Catalysis in Industry* **2015**, *7*, 275-281.
- [183] Y. Miyamoto, N. Katada, M. Niwa, *Microporous and mesoporous materials* **2000**, *40*, 271-281.
- [184] J. A. Rabo, G. J. Gajda, *Catalysis Reviews—Science and Engineering* **1989**, *31*, 385-430.
- [185] J. Wu, Z. Sun, Z. Wei, Z. Qin, Y. Zhao, *Catalysis Letters* **2021**, *151*, 670-684.
- [186] K. Van Meel, A. Smekens, M. Behets, P. Kazandjian, R. Van Grieken, *Analytical chemistry* **2007**, *79*, 6383-6389.
- [187] S. Compennolle, D. Wambeke, I. De Raedt, K. Kimpe, F. Vanhaecke, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2011**, *26*, 1679-1684.
- [188] J. C. Summers, S. A. Ausen, *Journal of Catalysis* **1979**, *58*, 131-143.
- [189] D. Nabaho, J. H. Niemantsverdriet, M. Claeys, E. van Steen, *Catalysis Today* **2016**, *261*, 17-27.
- [190] K. A. Sheikh, T. A. Zevaco, J. Jelic, F. Studt, M. Bender, *RSC Advances* **2023**, *13*, 22698-22709.
- [191] Y. Matsuo, *Journal of the Physical Society of Japan* **1972**, *32*, 972-978.
- [192] S. S. Y. Lin, D. H. Kim, S. Y. Ha, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *355*, 69-77.
- [193] C.-W. Tang, C.-C. Kuo, M.-C. Kuo, C.-B. Wang, S.-H. Chien, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *309*, 37-43.
- [194] A. Kababji, B. Joseph, J. Wolan, *Catalysis letters* **2009**, *130*, 72-78.
- [195] A. Kunene, M. Claeys, E. van Steen, *Advanced Materials Research* **2014**, *1019*, 365-371.
- [196] R. Brown, M. E. Cooper, D. A. Whan, *Applied Catalysis* **1982**, *3*, 177-186.
- [197] M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, *33*, 23-35.

- [198] M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, 32, 59-75.
- [200] G. S. Koerner, W. E. Slinkard, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1978**, 17, 231-236.
- [201] L. E. Rush, P. G. Pringle, J. N. Harvey, *Angewandte Chemie* **2014**, 126, 8816-8820.
- [202] L. E. Rush, P. G. Pringle, J. N. Harvey, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 8672-8676.
- [203] M. F. Hertrich, F. K. Scharnagl, A. Pews-Davtyan, C. R. Kreyenschulte, H. Lund, S. Bartling, R. Jackstell, M. Beller, *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 5534-5538.
- [204] B. G. Sokolov, V. V. Norin, E. A. Sidel'nikova, A. V. Kameshkov, E. V. Sladkovskaya, V. P. Boyarskiy, *Russian Journal of Applied Chemistry* **2022**, 95, 631-645.
- [205] G. Jenner, P. Andriary, *Journal of molecular catalysis* **1990**, 58, 307-322.
- [206] M. Röper, H. Loevenich, J. Korff, *Journal of Molecular Catalysis* **1982**, 17, 315-322.
- [207] J. H. Jones, *Platinum Metals Review* **2000**, 44, 94-105.
- [210] P. Wipf, T. Tsuchimoto, H. Takahashi, *Pure and applied chemistry* **1999**, 71, 415-421.
- [211] M. R. Blomberg, C. A. Karlsson, P. E. Siegbahn, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 9341-9350.
- [212] A. Lejus, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract* **1964**, 1, 53-95.
- [213] A. W. Hull, *Physical Review* **1917**, 10, 661.
- [214] M. Černohorský, *Acta Crystallographica* **1960**, 13, 823-826.
- [215] R. Haul, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, 86, 957-957.

Patente

- [16] C. Morley, D. Reinalda, S. Rigutto Marcello, Fuel compositions with reduced soot emissions, 15.08.2001, **2002**.
- [25] G. P. Hagen, M. J. Spangler, Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by acid-activated catalytic conversion of methanol with formaldehyde formed by oxy-dehydrogenation of dimethyl ether, **2001**.
- [35] H. Schelling, E. Stroefer, R. Pinkos, A. Haunert, G.-D. Tebben, H. Hasse, S. Blagov, Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers, US20070260094A1, 08.11.2007, **2007**.
- [36] H. Schelling, E. Ströfer, R. Pinkos, A. Haunert, G. Tebben, H. Hasse, S. Blagov, *International Patent WO* **2006**, 45506.
- [72] D. R. Reppe Walter, D. R. Friederich Herbert, Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, DE B0018237 A, 19.12.1951, **1953**.
- [73] J. Waller Francis, L. Weist Jr Edward, M. Brown Dennis, J. A. Tijn Petrus, Diesel fuel composition comprising dialkoxy alkanes for increased cetane number, 23.09.1997, **1999**.
- [75] R. Walter, F. Herbert, Process for the production of aliphatic oxygen compounds by carbonylation of alcohols and ethers, US 32413352 A, 04.12.1952, **1955**.
- [76] J. Korff, M. A. X. Fremery, J. Zimmermann, Process for the production of acetaldehyde dimethyl acetal, US 13641580 A, 02.04.1980, **1981**.
- [80] A. Smith Jr Lawrence, P. Arganbright Robert, Process for making acetals, 11.08.1998, **2000**.
- [144] A. Tanksale, F. L. Chan, Dimethoxymethane production via direct hydrogenation, WO 2019/014712 A1, 24.01.2019, **2019**.
- [145] F. E. Celik, T.-J. Kim, A. T. Bell, Process for the production of alkyl alkoxyacetates, US 7772423, 29.04.2010, **2010**.

Bücher, Doktorarbeiten und Konferenzbeiträge

- [17] S. Blochum, F. Fellner, M. Mühlthaler, M. Härtl, G. Wachtmeister, N. Yoneya, H. Sauerland, SAE Technical Paper, **2021**.
- [31] D. Oestreich, *Prozessentwicklung zur Gewinnung von Oxymethylenethern (OME) aus Methanol und Formaldehyd*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2017**.
- [34] D. Oestreich, P. Haltenort, K. Hackbarth, U. Arnold, J. Sauer, in *Ideen und Innovationen für die Energie von morgen : Wissenschaftliche Beiträge des KIT zu den Jahrestagungen 2014, 2016 und 2017 des KIT-Zentrums Energie*. Hrsg.: W. Breh, Vol. 7747, KIT Scientific Publishing, **2018**, pp. 107-113.
- [41] L. P. Lautenschütz, Neue Erkenntnisse in der Syntheseoptimierung oligomerer Oxymethyldimethylether aus Dimethoxymethan und Trioxan, **2015**.
- [43] P. Haltenort, Demonstration und Evaluation der kontinuierlichen und heterogenkatalysierten Synthese von Oxymethyldimethylethern (OME) aus Dimethylether und Trioxan, Dissertation, Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2022 **2022**.
- [63] M. Bahmanpour Ali, Single-step Conversion of Synthesis Gas into Formaldehyde, Monash University (Melbourne), **2016**.
- [74] N. Miyamoto, H. Ogawa, T. Arima, K. Miyakawa, *Improvement of Diesel Combustion and Emissions with Addition of Various Oxygenated Agents to Diesel Fuels*, Society of Automotive Engineering, Inc., **1996**.
- [91] R. Koo, Thermodynamic properties of formaldehyde, **1961**.
- [140] G. G. Low, U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information: Oak Ridge, TN, USA, **1978**.
- [156] O. Dzhikiya, M. Smolikov, E. Belopukhov, S. Yablokova, A. Doronin, T. Gulyaeva, I. Muromtsev, A. Belyi, in *AIP Conference Proceedings*, Vol. 2285, AIP Publishing LLC, **2020**, p. 020005.
- [199] S. A. Johnson, Studies of the cobalt catalysed homologation reaction of methanol, PhD-Thesis thesis, Durham University **1982**.
- [208] P. J. Kocienski, Chapter 6.3. 1: N-Sulfonyl Derivatives of Indoles, Pyrroles, and Imidazoles, Protecting Groups, **1994**.
- [209] T. W. Greene, P. G. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, Wiley, **1991**.