

Zeolithe

SSZ-13-Zeolith mit Isolierten Co^{2+} -Zentren als ein Effizientes und Beständiges Katalysatorsystem für die Nichtoxidative Ethandehydrierung

Qiyang Zhang, Tao Zhang,* Bing Liu,* Elizaveta Fedorova, Dmitry E. Doronkin, und Evgenii V. Kondratenko*

Abstrakt: Die nichtoxidative Ethandehydrierung (EDH) ist eine attraktive Methode für die zielgerichtete Herstellung von Ethen. Es bleibt jedoch schwierig, mit Katalysatoren auf Basis von in der Erdkruste reichlich vorkommenden Metallen eine hohe Aktivität und insbesondere eine hohe Beständigkeit zu erreichen. In dieser Arbeit stellen wir das Co/SSZ-13-System mit ausschließlich zweiwertigen Kobaltionen (Co^{2+}) vor, welches die oben genannten Anforderungen erfüllt. Mithilfe komplementärer Charakterisierungsmethoden konnten zwei Co^{2+} -Spezies nachgewiesen werden: $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ in den sechsgliedrigen Ringfenstern und $[\text{Co}(\text{OH})]^+-\text{Z}$ in den achteckigen Ringfenstern, wobei Z für ein geladenes Zentrum des Zeolithgerüsts steht. Eine quantitative Korrelation zwischen der Ethenbildungsgeschwindigkeit und der Zentrenbesetzung bestätigt $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ als die aktive Spezies. Die strukturelle und elektronische Stabilität dieser wurde mittels In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie unter Hochtemperaturreaktionsbedingungen bestätigt. Der optimierte 0.9Co/SSZ-13-Katalysator (0.9Co) war über 200 Dehydrierungs-/oxidativen Regenerationszyklen bei 600–650 °C besonders beständig und arbeitete 150 Stunden mit industriell relevanter Produktivität. In dieser Hinsicht übertrifft der Katalysator alle zuvor entwickelten Katalysatoren, einschließlich solcher, die Platin als aktive Komponente enthalten. Die diskutierten Ergebnisse legen die Ursachen der EDH-Aktivität/Beständigkeit des Co/SSZ-13-Systems auf atomarer Ebene offen und unterstreichen die zentrale Rolle der Position der Metallzentren im Zeolithgerüst für die Entwicklung von hochaktiven, selektiven und beständigen Katalysatoren für die zielgerichtete Ethenproduktion.

Einleitung

Ethen, die in der modernen chemischen Industrie am häufigsten hergestellte organische Chemikalie, wird vielfach für die Herstellung von höheren Olefinen, Polyethylen, Ethenoxid, Fasern, Kunststoffen, etc. verwendet.^[1–3] Die derzeitigen großtechnischen Verfahren zur Herstellung von Ethen basieren auf dem Steamcracken von Naphtha oder Ethan. Der erstere Prozess besitzt eine Ethanselektivität von nur 10–35 %, ist der energieintensivste in der petrochemischen Industrie und verursacht erhebliche Kohlendioxidemissionen.^[4,5] Das Cracken von Ethan ist ebenfalls ein energieintensiver Prozess und erfordert aufgrund der nichtkatalytischen Vor-

gehensweise hohe Reaktionstemperaturen von über 800 °C. Dennoch ist der ethanbasierte Prozess angesichts seiner Kosten für die Ethenproduktion effizienter.^[6]

Angesichts der Herausforderungen, die sich aus den derzeitigen Prozessen zur Ethenherstellung und der großtechnischen Förderung von Schiefergas ergeben,^[1] könnte die katalytische Ethandehydrierung die großtechnische Ethenproduktion revolutionieren. Derzeit werden sowohl nichtoxidative als auch oxidative Dehydrierungsreaktionen untersucht,^[1,2] wobei der letztere Ansatz aus thermodynamischer Sicht vorteilhafter ist. Die nichtoxidative Ethandehydrierung (EDH) scheint jedoch aufgrund von höherer Selektivität und einer einfacheren

[*] Prof. Dr. T. Zhang
School of Chemistry and Life Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, P. R. China
E-mail: zhangt@ruc.edu.cn

Dr. Q. Zhang, Prof. Dr. T. Zhang, Dr. E. Fedorova, Prof. Dr. E. V. Kondratenko
Bereich Methoden für die Angewandte Katalyse, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT), Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany
E-mail: Evgenii.Kondratenko@catalysis.de

Prof. Dr. B. Liu
Department of Chemical Engineering, School of Chemical and

Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, P. R. China
E-mail: liubing@jiangnan.edu.cn

Dr. D. E. Doronkin
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie und Institut für Chemische Technik und Katalyse, Karlsruher Institut für Technologie, Kaiserstr. 12, 76131 Karlsruhe, Germany

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section

© 2026 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der [Creative Commons Attribution License](#), die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Herstellung des Reaktionsfeeds sowie Produktabtrennung vielversprechender zu sein. Obwohl geträgerte Pt- oder Cr-haltige Katalysatoren in großem Maße bei der nichtoxidativen Dehydrierung verschiedener Alkane (mit Ausnahme von Ethan) eingesetzt werden,^[7,8] schränken die hohen Kosten von Pt und die Toxizität von Cr(VI)-Verbindungen ihre breitere Anwendung ein. Diese Nachteile motivieren die Forscher dazu, kostengünstigere und umweltverträglichere Katalysatoren zu entwickeln. Die dafür vielversprechendsten Materialien sind solche, die In,^[9,10] Fe,^[3,11] Co^[4,12–15] oder Ni^[16] als aktive Komponente enthalten.

In den letzten Jahren haben Co-basierte Katalysatoren aufgrund ihrer herausragenden Fähigkeit, selektiv C-H-Bindungen in leichten Alkanen zu aktivieren, zunehmend an Aufmerksamkeit gewonnen.^[17–20] Bei der EDH-Reaktion werden isolierte,^[4,12–15] dimere Co²⁺-Spezies^[4] und/oder kleine CoO_x-Cluster^[21] in verschiedenen siliziumhaltigen Trägermaterialien (z. B. HMS, MCM-41, Silicalite-1, Deal-Beta oder Deal-MOR) als aktive Spezies diskutiert. Metallische Co-Spezies, die durch die Reduktion von CoO_x-Nanopartikeln während der Katalysatorvorbehandlung und/oder unter EDH-Reaktionsbedingungen gebildet werden, sind in Cracking- und Koksbildungsreaktionen involviert.^[21] Wesentliche Nachteile aller auf Silica geträgerten kobalthaltigen Katalysatoren sind ihre geringe Aktivität und vor allem ihre fehlende Fähigkeit, die anfängliche katalytische Leistung in einer Reihe von Dehydrierungs-/oxidativen Regenerationszyklen wiederherzustellen, was auf die schwachen Wechselwirkungen zwischen CoO_x und dem Trägermaterial zurückzuführen ist. Diese Einschränkungen beeinträchtigen die industrielle Anwendbarkeit solcher Katalysatoren erheblich.

Aluminiumsilikat-Zeolithe, die aus [SiO₄]- und [AlO₄]-Tetraedern aufgebaut sind, welche jeweils über ihre Ecken miteinander verknüpft sind, bieten eine robuste Plattform für die Stabilisierung katalytisch aktiver Metalloxidspezies an den [AlO₄]-Zentren innerhalb genau definierter Mikroporen.^[22] Die Kombination aus räumlicher Begrenzung und starken elektrostatischen Gast-Wirt-Wechselwirkungen ermöglicht eine atomare Dispersion der aktiven Spezies, eine präzise Kontrolle der Koordinationsgeometrie dieser und eine außergewöhnliche Beständigkeit gegen Sintern oder Reduktion unter rauen Reaktionsbedingungen.^[23] Unter solchen Zeolithen ist insbesondere das kleinporige Chabasit (CHA)-Typ SSZ-13 (Porenöffnung: 0.38 × 0.38 nm) aufgrund seiner herausragenden thermischen und hydrothermalen Stabilität hervorzuheben.^[24] Aus diesem Grund werden Cu- oder Fe-ausgetauschte SSZ-13-Katalysatoren in großem Umfang für die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x aus Dieselausgasen unter anspruchsvollen und zeitweise fluktuierenden Betriebsbedingungen eingesetzt.^[25] Eine derart außergewöhnliche Fähigkeit, Metallkationen zu stabilisieren und ihre strukturelle und elektronische Integrität unter abwechselnd reduzierenden und oxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen zu stabilisieren, ist für die EDH-Reaktion ebenfalls wünschenswert.

Unter Berücksichtigung des oben beschriebenen Kontexts haben wir eine Reihe von Co/SSZ-13-Katalysatoren (xCo; x

steht für die Co-Beladung in Gewichtsprozent) hergestellt, die ausschließlich isolierte Co²⁺-Ionen in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten, und ihre Performance für die EDH-Reaktion getestet. Im Vergleich zu modernsten Katalysatoren zeigte der Katalysator mit nur 0.9 Gew.-% Co eine bemerkenswerte Ethenproduktivität bei nahezu Gleichgewichtsumsatz von Ethan und eine bisher beispiellose Beständigkeit, d. h. die Fähigkeit, die anfängliche Aktivität nach einer größeren Anzahl von Dehydrierungs-/oxidativen Regenerationszyklen zu regenerieren. Durch präzise Materialsynthese in Kombination mit einer anspruchsvollen Katalysatorcharakterisierung konnte die hohe EDH-Aktivität eindeutig mit den isolierten Co²⁺-Ionen in Verbindung gebracht werden, die sich an den sechsgliedrigen Ringstellen (6MR) des SSZ-13-Gerüsts befinden. Co²⁺-Ionen, welche in den achteckigen Ringstrukturen (8MR) stabilisiert sind, sind deutlich weniger aktiv und leichter zu reduzieren. Außerdem zeigen wir Strategien zur Steuerung des relativen Anteils dieser beiden unterschiedlichen Co²⁺-Spezies auf. Diese Erkenntnisse bilden eine Grundlage für die gezielte Entwicklung von Kobalt-Zeolith-Strukturen für hochaktive, selektive und beständige Katalysatoren für die Ethenproduktion.

Ergebnisse und Diskussion

Die Familie der Katalysatoren und die lokale Struktur der Kobaltspezies

Diffraktogramme aus Ex-situ-XRD-Messungen bestätigten, dass alle frischen Co-haltigen SSZ-13-Katalysatoren die charakteristischen SSZ-13-Gitterreflexe ohne erkennbare strukturelle Degradation beibehielten (Abbildung 1a). Es wurden keine zusätzlichen Reflexe beobachtet, die auf kristalline Co₃O₄-Phasen hindeuten könnten, was auf das Fehlen kristalliner Kobaltoxidaggregate hindeutet und eine hohe Dispersion der Kobaltspezies vermuten lässt. In Übereinstimmung mit den XRD-Ergebnissen konnte letzteres durch eine HRTEM-Analyse der repräsentativen 0.9Co-Probe mit der dritthöchsten Co-Beladung bestätigt werden (Abbildung S1a–c). Ein Mapping mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) (Abbildung S1d–i) bestätigte zusätzlich die homogene räumliche Verteilung von Kobalt in den SSZ-13-Kristalliten. Demnach sollte durch das Ionenaustauschverfahren eine hohe Dispersion erreicht worden sein. UV-VIS-Spektren stützten diese Schlussfolgerung zusätzlich (Abbildung S2). Die Spektren aller Co/SSZ-13-Proben weisen keine Absorptionsbanden im Bereich um 740 nm auf, welche üblicherweise den d-d-Übergängen von Kobaltoxid zugeordnet werden. Demnach kann das Vorhandensein von CoO_x-Clustern, welche mit dieser Technik nachweisbar sind, ausgeschlossen werden.^[26] Stattdessen sind die Spektren von Merkmalen geprägt, die für mit dem Zeolithgerüst assoziierte tetraedrisch und/oder oktaedrisch koordinierte Co²⁺-Ionen charakteristisch sind. Ex-situ-XPS-Messungen repräsentativer Katalysatoren 0.5Co, 0.9Co und 1.5Co (Abbildung S3) wiesen einheitlich nur Co²⁺-Spezies nach (Co 2p_{3/2} bei 782.2 eV mit einem Shake-up-Satelliten

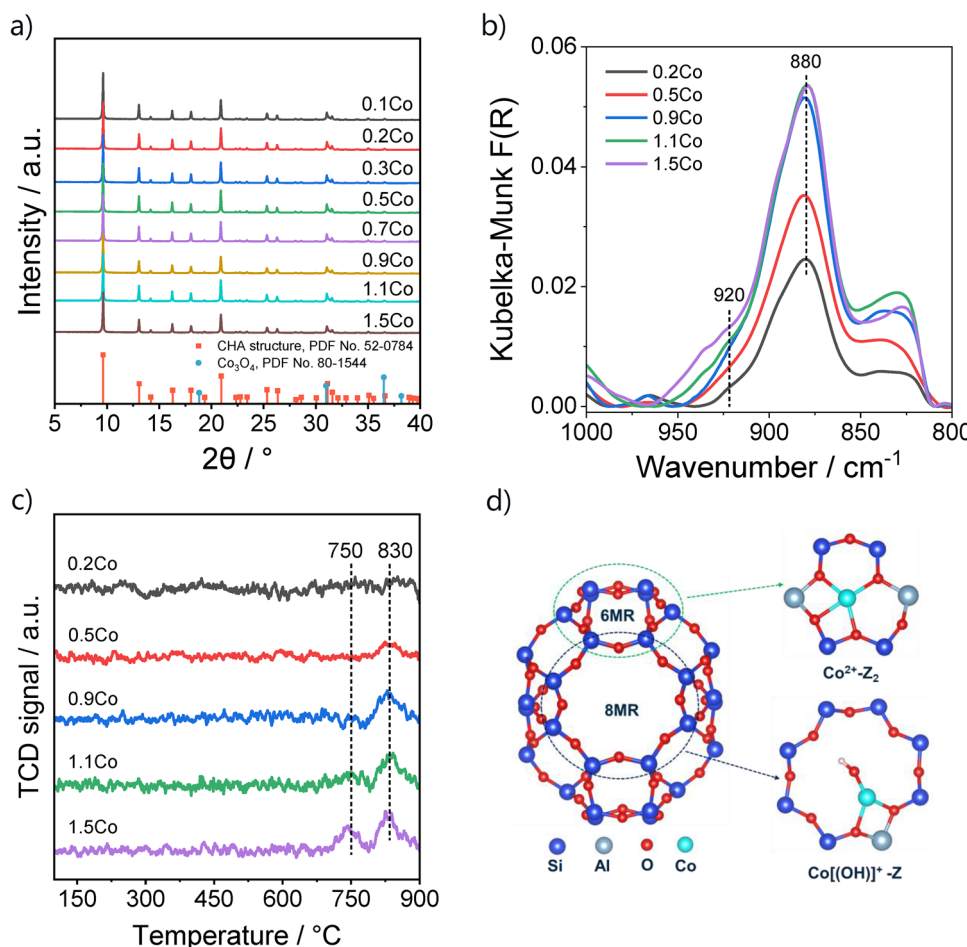


Abbildung 1. a) Ex-situ-XRD-Diffraktogramme, b) In-situ-NH₃-DRIFT-Spektren und c) H₂-TPR-Profil unterschiedlich beladener Co/SSZ-13-Katalysatoren. d) DFT-optimierte Geometrien der Co²⁺-Z₂- und [Co(OH)]⁺-Z-Spezies innerhalb der 6MR- und 8MR-Fenster, als repräsentative Konfigurationen dargestellt, die durch experimentelle Beobachtungen gestützt werden.

bei 788.1 eV).^[27] Das zeigt, dass innerhalb des gewählten Beladungsbereiches gerüststabilisierte Co²⁺-Kationen die einzige vorhandene Kobalt-Spezies sind. In Proben mit Co-Beladungen ≤ 0.3 Gew.-% lag das Co-2p-Signal unterhalb der Nachweisgrenze. Diese isolierten Co²⁺-Ionen wurden durch Ersetzen von Brønsted-Protonen an Ionenaustauschstellen in das SSZ-13 eingebracht, wodurch neue Lewis-Säure-Stellen entstanden sind (Abbildung S4).

In mit zweiwertigen Metallen ausgetauschten Zeolithen stört die starke Wechselwirkung zwischen Kationen und Gerüstsaurestoff die asymmetrischen T-O-T-Schwingungen. Das resultiert in deutlichen IR-Banden bei etwa 950–850 cm⁻¹, die von der Valenz, Größe und Position der Kationen abhängig sind.^[28,29] Diese Störungen lassen sich besser auflösen, indem an die Kationen koordinierendes NH₃ als Sondenmolekül eingesetzt wird, was zu klar definierten T-O-T-Banden in den Differentialspektren führt.^[30] Daher wurde diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie mit NH₃ (NH₃-DRIFTS) eingesetzt, um die Eigenschaften von Co²⁺-Ionen in Co/SSZ-13 zu charakterisieren. In dem Spektrum sind zwei deutliche Banden um etwa 920 und 880 cm⁻¹ zu erkennen (Abbildung 1b und Abbildung

S5), was auf die Koexistenz von zwei Arten von Co²⁺-Ionen hinweist, die unterschiedliche Ionenaustauschstellen im Zeolithgerüst besetzen.

Angeichts der großen Ähnlichkeit der Ladung und der Ionenradien von Co²⁺ und Cu²⁺ ist zu erwarten, dass die Koordinationsmuster von Co²⁺ im SSZ-13-Gerüst analog zu denen von Cu²⁺ in demselben Zeolithen sind.^[31,32] D. h. Co²⁺ wird durch zwei negative Ladungen des Gerüsts (Co²⁺-Z₂, wobei Z für ein geladenes Zentrum im Zeolithgerüst steht) ausgeglichen und [Co(OH)]⁺ (Co-Hydroxyl-Gruppe) wird durch eine einzelne Ladung des Gerüsts ([Co(OH)]⁺-Z) stabilisiert. Das Vorhandensein letzterer Spezies in unseren Katalysatoren wurde durch das Vorhandensein einer IR-Bande bei 3670 cm⁻¹ im ν(OH)-Bereich (Abbildungen S6) bestätigt, die durch an [Co(OH)]⁺-Spezies adsorbiertes NH₃ hervorgerufen wird.^[33] Unter Berücksichtigung der zuvor berichteten Operando-XAS-, FTIR-, Kinetik- und DFT-Untersuchungen^[33,34] sowie des hohen Si/Al-Verhältnisses von 21 in dem verwendeten SSZ-13 benötigen Co²⁺-Spezies zwei nahegelegene Gerüstladungen und sollten daher vorrangig durch Al-Paare innerhalb der sechsgliedrigen Ringe (6MRs) als Co²⁺-Z₂ stabilisiert werden. Im Gegensatz

dazu befinden sich die $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ -Spezies, die eine einzige Gerüstladung benötigen, in Form von $[\text{Co}(\text{OH})]^+-\text{Z}$ in den achtgliedrigen Ringen (8MRs).

Die Analyse der NH_3 -DRIFT-Spektren (Abbildung 1b) zeigt zwei deutliche Schwingungsstörungen des Zeolithgerüsts, die durch die Banden bei etwa 920 und 880 cm^{-1} gekennzeichnet sind. Die Intensität der 880 cm^{-1} -Bande nimmt mit steigender Kobaltbeladung bis 0.9 Gew.-% kontinuierlich zu, während die Intensität der 920 cm^{-1} -Bande nahezu unverändert bleibt. Ab einer Beladung von > 0.9 Gew.-% erreicht die 880 cm^{-1} -Bande ein Plateau, während die 920 cm^{-1} -Bande deutlich ausgeprägter wird. Aus thermodynamischer Sicht werden die stabileren 6MR-Stellen bevorzugt von Co^{2+} -Ionen besetzt. Erst wenn diese gesättigt sind, lagern sich zusätzliche Co^{2+} -Ionen an den weniger stabilen 8MR-Stellen an.^[35] Dementsprechend kann die 880 cm^{-1} -Bande auf die durch die $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Spezies induzierten Störungen des Gerüsts zurückgeführt werden, während die 920 cm^{-1} -Bande der $[\text{Co}(\text{OH})]^+-\text{Z}$ -Spezies zugeordnet werden kann. Außerdem wurde eine Schulterbande bei etwa 828 cm^{-1} beobachtet, insbesondere bei höheren Co-Beladungen. Die Intensität dieser nimmt parallel zu der der 880 cm^{-1} -Bande zu. Das deutet darauf hin, dass diese Bande einer zusätzlichen Störung der Gerüstschwingungen entspricht, die mit dem steigenden Gehalt an $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Spezies verbunden ist.

Es wurden H_2 -TPR-Messungen durchgeführt, um die Reduzierbarkeit der Co/SSZ-13-Katalysatoren zu untersuchen. Eine Eigenschaft, die in engem Zusammenhang mit der Dehydrierungsaktivität und der Beständigkeit verschiedener Katalysatoren steht.^[36] Bei keinem der Katalysatoren war unterhalb von 700 °C ein deutlicher H_2 -Verbrauch zu beobachten (Abbildung 1c). Somit kann das Vorhandensein selbst geringer Mengen an Kobaltoxiden und/oder CoO_x - (Sub-)Nanoclustern ausgeschlossen werden. Solche Spezies sind typischerweise in den Temperaturbereichen von 100–400 °C bzw. 400–600 °C reduzierbar.^[37] Die H_2 -TPR-Profile der Katalysatoren 0.2Co, 0.5Co und 0.9Co enthalten nur einen schwachen H_2 -Verbrauchsspeak mit der maximalen Geschwindigkeit bei ca. 830 °C. Im Gegensatz dazu enthalten die H_2 -TPR-Profile der Katalysatoren 1.1Co und 1.5Co einen zusätzlichen H_2 -Verbrauchsspeak mit einer maximalen Geschwindigkeit bei ca. 750 °C. Besonders die Intensität des 830 °C-Peaks nimmt mit steigender Co-Beladung bis 0.9 Gew.-% zu, bleibt jedoch bei höheren Beladungen im Wesentlichen konstant. Unter Berücksichtigung der NH_3 -DRIFTS-Ergebnisse kann der H_2 -Verbrauch bei hohen Temperaturen der Reduktion von $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Spezies zugeordnet werden, während der 750 °C-Peak aus der Reduktion der $[\text{Co}(\text{OH})]^+-\text{Z}$ -Spezies resultieren sollte. Diese Beobachtungen zeigen nicht nur die bemerkenswerte thermische Stabilität von Kobaltspezies, die fest in das SSZ-13-Gerüst verankert sind. Sie liefern auch überzeugende Beweise für die Koexistenz zweier unterschiedlicher Arten isolierter Co^{2+} -Ionen, deren relative Häufigkeit sich in Abhängigkeit der Co-Beladung verändert.

Insgesamt konnten durch die Anwendung von komplexen Methoden zwei Arten von isolierten Co^{2+} -Ionen identifiziert werden, die sich in den 6MR- und 8MR-Fenstern

von SSZ-13 befinden (Abbildung 1d). Der relative Anteil dieser kann über die Beladung von Co gesteuert werden. Weitere strukturelle Details, die aus der In-situ-XAS-Analyse abgeleitet wurden, werden in einem separaten Abschnitt nach der Diskussion der Ergebnisse der katalytischen Tests im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert. Der Zweck dieser Tests bestand darin, zu klären, ob und wie die molekulare Struktur der unterschiedlich angeordneten Co^{2+} -Ionen ihre Aktivität und Selektivität in der E-Reaktion beeinflusst.

Katalytische Performance und Identifizierung von aktiven Zentren in Co/SSZ-13

Die Bildungsgeschwindigkeit von Ethen an unterschiedlich beladenen Co/SSZ-13-Katalysatoren ist in Abbildung 2a dargestellt. Da der bloße SSZ-13-Zeolith eine vernachlässigbare Aktivität zeigte, sollte die Bildung von Ethen an den Co-haltigen Materialien mit dem Vorhandensein isolierter Co^{2+} -Spezies in Zusammenhang stehen. Die Ethenbildungsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Co-Gehalt merklich zu und erreicht bei 0.9 Gew.-% Co ein Maximum von 2.7 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Da bei einer weiteren Erhöhung der Beladung über diesen Punkt hinaus keine weitere Steigerung der Bildungsgeschwindigkeit erzielt wurde, ist es wahrscheinlich, dass das zusätzlich hinzugefügte Kobalt andere isolierte Co^{2+} -Ionen bildet, die deutlich weniger aktiv sind, anstatt aktive Zentren zu erzeugen. Um den Zusammenhang zwischen Aktivität und Co-Gehalt in Abbildung 2a zu erklären, beziehen wir uns auf die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung in Abbildung 1b und 1c. Diese suggerieren, dass die $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Spezies bevorzugt an den 6MR-Stellen bei einer Co-Beladung von bis zu 0.9 Gew.-% Co gebildet wird. Nimmt die Beladung weiter zu, bilden sich hauptsächlich an den 8MR-Stellen stabilisierte $[\text{Co}(\text{OH})]^+-\text{Z}$ -Spezies, während die Konzentration der $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Spezies nicht beeinflusst wird. Aufgrund der Auswirkungen der Co-Beladung auf die Konzentration der letztgenannten Spezies und auf die Ethenbildungsgeschwindigkeit schlagen wir vor, dass die $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Spezies für die hohe Aktivität der Co/SSZ-13-Katalysatoren in der EDH-Reaktion verantwortlich ist. Die $[\text{Co}(\text{OH})]^+-\text{Z}$ -Spezies sollte deutlich weniger aktiv sein. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse der semiquantitativen Gaußschen Anpassung der NH_3 -DRIFTS-Spektren gestützt. Diese wurde durchgeführt, um den $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Gehalt in den Co/SSZ-13-Katalysatoren abzuschätzen (Tabelle S1). Es konnte eine starke positive Korrelation zwischen der Ethenbildungsgeschwindigkeit und dem $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Gehalt festgestellt werden (Abbildung 2b). Dadurch konnte diese Art von Co^{2+} -Spezies direkt mit der Katalysator-Performance in Verbindung gebracht werden.

Um einen direkten Nachweis für die Schlüsselrolle der $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Zentren in der EDH-Reaktion zu erbringen, haben wir eine Reihe von Na/Co/SSZ-13-Katalysatoren hergestellt, die unterschiedliche Mengen an Na, aber die gleiche Co-Beladung von 0.5 Gew.-% enthalten. Diese Co-Beladung ist geeignet, um in Abwesenheit von Na^+ überwiegend isolierte Co^{2+} -Spezies in den 6MR-Fenstern zu bilden (Abbildung 2c). Es ist wichtig zu beachten, dass die Na-haltigen Proben durch

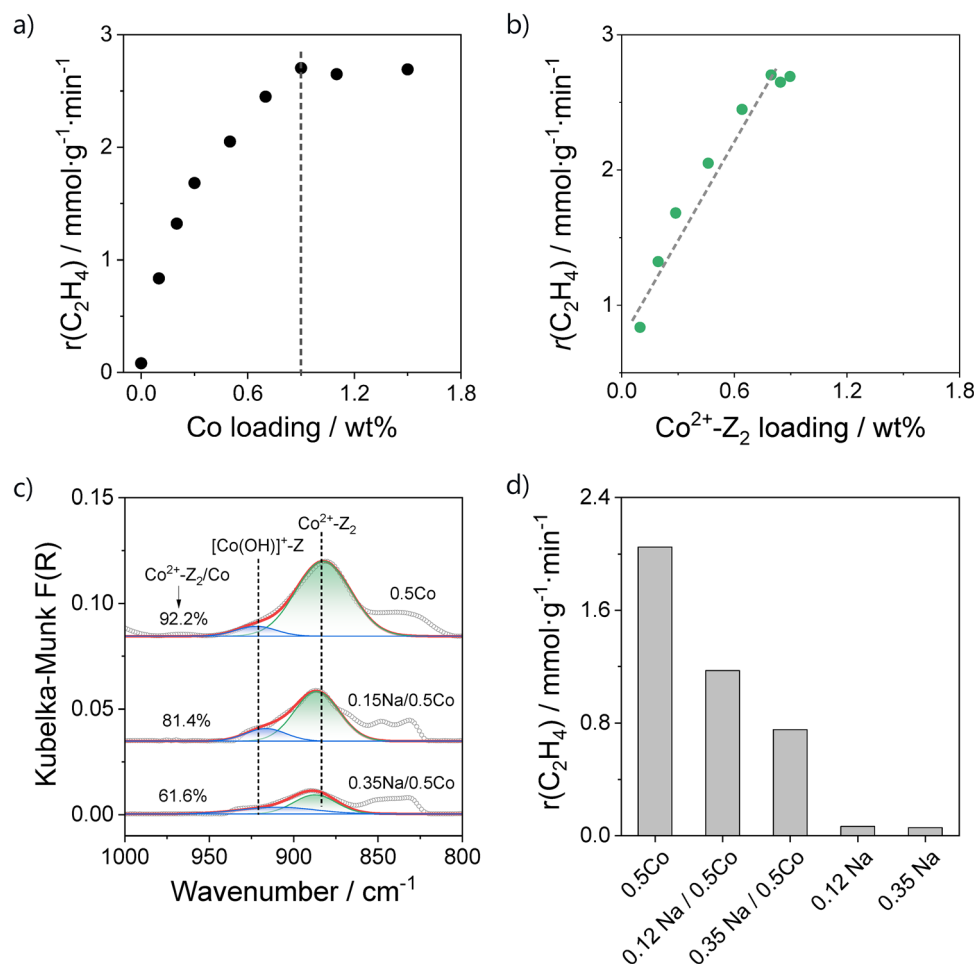


Abbildung 2. Die Bildungsgeschwindigkeit von Ethen an unterschiedlich beladenen Co/SSZ-13 gegen (a) die Co-Beladung oder (b) den Gehalt von $\text{Co}^{2+}\text{-Z}_2$ (bestimmt aus Abbildung S5). c) Die NH_3 -DRIFT-Spektren der 0.5Co-, 0.12Na/0.5Co- und 0.35Na/0.5Co-Katalysatoren. d) Die Ethenbildungsgeschwindigkeit an den 0.5Co-, 0.12Na/0.5Co-, 0.35Na/0.5Co-, 0.12Na und 0.35Na-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen für (a) und (d): $T = 600^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6:\text{N}_2 = 0.2:0.8$, $\text{WHSV}(\text{C}_2\text{H}_6) = 48.2 \text{ h}^{-1}$.

gezielte Anpassung der NH_4NO_3 -Konzentration während des Ammoniumaustauschschritts vor dem Kobaltionenaustausch hergestellt wurden, wodurch kontrollierte Mengen an Na^+ -Ionen im Zeolithen gebunden werden konnten. Während des Ammoniumaustauschs werden Na^+ -Kationen, die sich an den leichter zugänglichen 8MR-Stellen befinden, leicht durch NH_4^+ ersetzt. Aus den sterisch gehinderten 6MR-Fenstern sind Na^+ -Ionen schwieriger zu verdrängen und erfordern in der Regel mehrere Austauschzyklen, um nahezu vollständig entfernt zu werden.^[38] Folglich besetzen die verbliebenen Na^+ -Ionen in den Na/0.5Co/SSZ-13-Katalysatoren vorwiegend die 6MR-Positionen, wodurch die Verfügbarkeit dieser Stellen für Co^{2+} -Ionen eingeschränkt wird. Daher lagern sich die Co^{2+} -Ionen gezwungenermaßen in die 8MR-Fenster ein, wodurch die $[\text{Co}(\text{OH})]^+\text{-Z}$ -Spezies gebildet wird. In Übereinstimmung mit der obigen Diskussion zeigte unsere NH_3 -DRIFTS-Analyse, dass die Intensität der für $\text{Co}^{2+}\text{-Z}_2$ charakteristischen 880 cm^{-1} -Bande mit steigendem Na-Gehalt in den Na/Co/SSZ-13-Katalysatoren abnahm, während der relative Beitrag der für $[\text{Co}(\text{OH})]^+\text{-Z}$ charakteristischen 920 cm^{-1} -Bande zunahm (Abbildung 2c). In

Übereinstimmung mit dem verringerten Anteil an $\text{Co}^{2+}\text{-Z}_2$ -Spezies zeigten die Ergebnisse der EDH-Tests mit diesen Katalysatoren, dass die Ethenbildungsgeschwindigkeit mit steigendem Na-Gehalt deutlich abnahm (Abbildung 2d).

Zusammengefasst liefern diese Ergebnisse überzeugende experimentelle Belege dafür, dass die $\text{Co}^{2+}\text{-Z}_2$ -Stellen die dominierenden aktiven Zentren in der EDH-Reaktion an Co/SSZ-13 sind, während die $[\text{Co}(\text{OH})]^+\text{-Z}$ -Spezies nur einen vernachlässigbaren Beitrag zur Aktivität leisten. Aus der untenstehenden XAS-Analyse wurden Einblicke in die lokale Struktur der $\text{Co}^{2+}\text{-Z}_2$ -Zentren gewonnen. Diese dienten dazu, den Ursprung der katalytischen Leistung dieser Zentren in der EDH-Reaktion mithilfe von DFT-Berechnungen aufzuklären.

In-situ-XAS-Untersuchung von Co/SSZ-13 unter EDH-simulierenden, reduktiven Bedingungen

Um strukturelle und elektronische Informationen über die Kobaltverbindungen während der EDH zu gewinnen, wurden

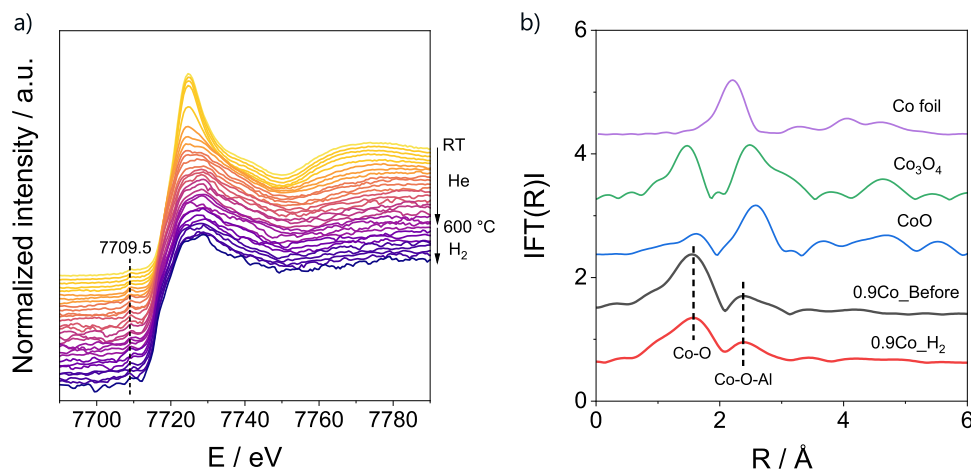


Abbildung 3. a) In-situ-XANES-Spektren von 0.9Co an der Co-K-Kante während Erhitzen in He auf 600 °C gefolgt von Reduktion in 50 Vol.-% H₂/He. b) FT-EXAFS-Spektren (nicht hinsichtlich der Phasenverschiebung korrigiert) von 0.9Co bei Raumtemperatur und nach der H₂-Behandlung bei 600 °C sowie Referenzproben (Co-Folie, CoO und Co₃O₄).

In-situ-XAS-Tests mit dem aktivsten 0.9Co-Katalysator durchgeführt. In diesen Experimenten wurde Wasserstoff als reduzierendes Sondenmolekül eingesetzt, um den reduzierenden Charakter der EDH-Reaktionsbedingungen nachzuahmen und gleichzeitig Komplikationen durch die Bildung von Koks während des EDH-Prozesses zu vermeiden. Der Katalysator wurde zunächst in einem He-Strom auf 600 °C erhitzt und anschließend für 30 min einem Strom von 50 Vol.-% H₂ in He ausgesetzt (Abbildung 3a).

Das XANES-Spektrum von 0.9Co bei Raumtemperatur ist durch die Vorkantenenergie bei 7709.5 eV gekennzeichnet, was auf eine Oxidationsstufe von Kobalt von 2+ hinweist (Abbildung 3a).^[17,18] Diese Beobachtung deckt sich mit den Ex-situ-XPS-Ergebnissen. Während des Erhitzungsprozesses in He nimmt die Intensität der weißen Linie ab, während die Position der Kobalt-Vorkante bei 7709.5 eV bleibt. Dies deutet auf Veränderungen in der lokalen Koordination von Co²⁺ hin, ohne Veränderung dessen Oxidationszustandes. Ähnliche Ausprägungen und Trends wurden in den XANES-Spektren von Cu/SSZ-13 während des Erhitzens in 10 Vol.-% O₂/He beobachtet, was auf eine schrittweise Dehydratisierung von Cu²⁺-Spezies zurückgeführt wurde.^[39] Nach Umstellung auf einen H₂-Strom bei 600 °C wurden keine signifikanten Veränderungen in den XANES-Spektren beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass der Co-Zustand während der reduktiven Behandlung stabil blieb. Dieses Ergebnis stimmt mit den H₂-TPR-Ergebnissen überein, die zeigten, dass keine der Kobalt-Spezies im 0.9Co-Katalysator bei 600 °C reduziert werden (Abbildung 1c).

Gemäß des Fits der EXAFS-Spektren von 0.9Co vor (0.9Co_Before) und nach der H₂-Behandlung (0.9Co_H₂) bei 600 °C (Abbildung 3b und Abbildung S7, Tabelle S2) sollten die Co²⁺-Spezies in der Probe 0.9Co_Before zwei unterschiedliche Co-O-Bindungen mit Bindungslängen von 2.00 Å und 2.16 Å sowie eine Co-O-Al-Bindung von 2.81 Å aufweisen. Der längere Co-O-Abstand (2.16 Å) kann einer Koordination mit Hydroxyl-Liganden oder adsorbierten Wassermolekülen zugeschrieben werden,^[6,7] während die

kürzere Co-O-Bindung der Wechselwirkung von Co²⁺ mit dem Gerüstsauerstoff entspricht. Dies bestätigt, dass Kobalt in Form von isolierten Co²⁺-Ionen vorliegt, die an das Zeolithgitter gebunden sind. Nach Erhitzen auf 600 °C und der H₂-Behandlung bei derselben Temperatur verschwand der längere Co-O-Beitrag. Das stimmt mit dem Entfernen koordinierter Hydroxyl-/Wasserliganden überein, während die kürzere Co-O-Bindung eine Koordinationszahl (KZ) von etwa 3.5 beibehält. Die Wechselwirkung zwischen Co-O-Al in der zweiten Schale blieb ebenfalls im Wesentlichen unverändert (KZ von ca. 2.1), was zeigt, dass die isolierten Co²⁺-Ionen ihre gerüstassoziierte Geometrie unter reduzierenden Bedingungen bei 600 °C beibehalten.

Insgesamt zeigen die In-situ-XAS-Ergebnisse, dass isolierte Co²⁺-Ionen, welche überwiegend im 0.9Co-Katalysator vorhanden sind, in einer reduzierenden bzw. EDH-simulierenden Umgebung strukturell und elektronisch stabil sind.

DFT-Betrachtung der Reaktionspfade an unterschiedlichen Co-Zentren in Co/SSZ-13

Es wurden DFT-Berechnungen durchgeführt, um im Verlauf der EDH-Reaktion die Reaktionspfade an den Co²⁺-Z₂- und [Co(OH)]⁺-Z-Zentren auf molekularer Ebene aufzuklären. Die Profile der freien Enthalpie unter den verwendeten experimentellen Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 4a dargestellt. Die berechnete Bader-Ladungsanalyse ist in Abbildung S8 zu finden. Wichtig ist, dass die Umwandlung von Co²⁺-Z₂ zu [Co(OH)]⁺-Z in der 8MR-Umgebung mit einem intrinsischen Verlust an freier Enthalpie von 2.25 eV verbunden ist (Abbildung 4b).

An dem Co²⁺-Z₂-Zentrum (Abbildung 4c) beginnt die C₂H₆-Aktivierung mit der Spaltung der ersten C-H-Bindung, wodurch *H^{δ+}- und *C₂H₅^{δ-}-Spezies mit einer Aktivierungsbarriere von 1.35 eV gebildet werden. Das Intermediat *C₂H₅^{δ-} durchläuft dann eine weitere

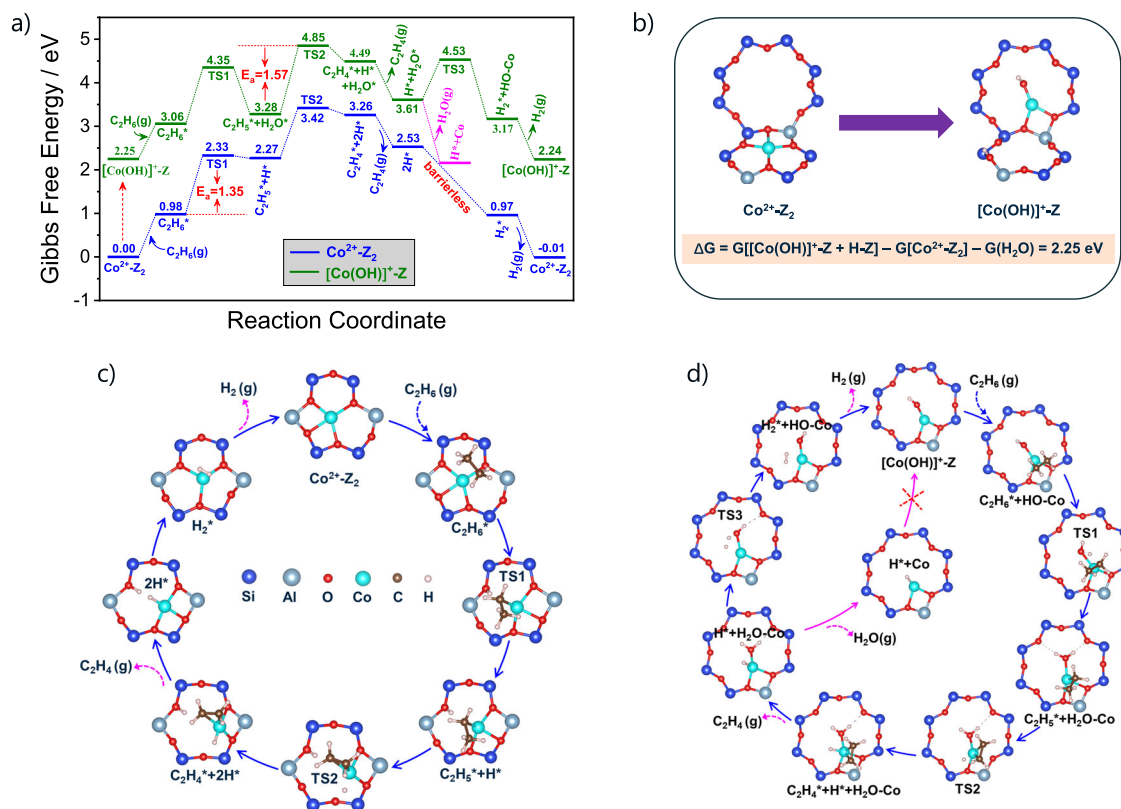


Abbildung 4. Das berechnete Diagramm der freien Enthalpie im Verlauf der EDH-Reaktion an den Co^{2+} -Z₂- und $[\text{Co}(\text{OH})]^{+}$ -Z-Zentren mit den entsprechenden Strukturen entlang der Reaktionspfade.

C-H-Bindungsspaltung und bildet $^*\text{H}^{\delta-}$ und $^*\text{C}_2\text{H}_4$ mit einer Aktivierungsbarriere von 1.15 eV. Das gebildete $^*\text{C}_2\text{H}_4$ desorbiert leicht ($\Delta G = -0.73$ eV). Die Spezies $^*\text{H}^{\delta+}$ und $^*\text{H}^{\delta-}$ reagieren miteinander barrierefrei zu $^*\text{H}_2$, welcher ebenfalls leicht desorbiert. Dadurch wird das aktive $\text{Co}^{2+}-\text{Z}_2$ -Zentrum regeneriert und der katalytische Zyklus somit abgeschlossen.

Im Kontrast dazu weist das $[\text{Co}(\text{OH})]^+ \text{-Zentrum}$ einen Hydroxyl-Liganden auf, der eine direkte Wechselwirkung zwischen einem H-Atom in C_2H_6 und der Co-OH-Gruppe ermöglicht (Abbildung 4d). Die OH-Gruppe des $[\text{Co}(\text{OH})]^+ \text{-Zentrums}$ abstrahiert ein H-Atom aus C_2H_6 , was zur ersten C-H-Bindungsspaltung führt. $^*\text{C}_2\text{H}_5^{\delta-}$ und $^*\text{H}_2\text{O}$ werden mit einer Aktivierungsbarriere von 1.29 eV gebildet. Die anschließende Dehydrierung von $^*\text{C}_2\text{H}_5^{\delta-}$ zu $^*\text{C}_2\text{H}_4$ und $^*\text{H}^{\delta-}$ erfordert jedoch eine Barriere von 1.57 eV, welche höher ist als an dem $\text{Co}^{2+}\text{-Z}_2\text{-Zentrum}$. Dies unterstreicht den starken Einfluss der lokalen Koordinationsumgebung auf die Reaktionsenergetik. Die Desorption von Ethen ist thermodynamisch begünstigt ($\Delta G = -0.88$ eV). Anschließend kann die $^*\text{H}^{\delta-}$ -Spezies H^+ aus $^*\text{H}_2\text{O}$ subtrahieren und $^*\text{H}_2$ bilden, wodurch das $[\text{Co}(\text{OH})]^+ \text{-Zentrum}$ regeneriert wird. Dieser Reaktionsschritt ist mit einer zusätzlichen Barriere von 0.92 eV verbunden. Die Desorption von $^*\text{H}_2\text{O}$ von diesem Co-Zentrum ist jedoch stark exergonisch ($\Delta G = -1.45$ eV). Dies deutet darauf hin, dass

das Entfernen von Wasser thermodynamisch günstiger ist als die Regeneration des aktiven Zentrums $[\text{Co}(\text{OH})]^{+}$. Z. Möglicherweise wird dadurch der katalytische Zyklus unterbrochen.

Basierend auf den gesamten Enthalpielandschaften in Abbildung 4a ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) der EDH-Reaktion an den $\text{Co}^{2+}\text{-Z}_2$ - und $[\text{Co}(\text{OH})]^{+}\text{-Z}$ -Zentren die Spaltung der ersten bzw. zweiten C-H-Bindung in C_2H_6 . Der erste Schritt erfordert jedoch eine geringere Barriere als der zweite, d. h. 1.35 im Vergleich zu 1.57 eV. Das lässt eine höhere Reaktivität des $6\text{MR-Co}^{2+}\text{-Z}_2$ -Zentrums vermuten. Diese Schlussfolgerung wird durch die Zustandsdichteanalyse (DOS) (Abbildung S9) weiter bekräftigt. Die Ergebnisse dieser Analyse zeigen, dass das Zentrum des Co-3d-Bandes im 6MR -Gerüst näher am Fermi-Niveau liegt, was die Elektronenabgabe von Co-3d an das σ^* -antibindende Orbital der C-H-Bindung erleichtert und dadurch die Aktivierung der C-H-Bindung begünstigt. Zusätzliche Berechnungen zeigen, dass moderate Temperaturänderungen (773–873 K) (Abbildung S10) oder Druckänderungen (0.5–2 atm) (Abbildung S11) nur vernachlässigbare Änderungen (≤ 0.02 eV) der Aktivierungsbarrieren bewirken und die Reihenfolge der Reaktivität ($\text{Co}^{2+}\text{-Z}_2 > [\text{Co}(\text{OH})]^{+}\text{-Z}$) nicht verändern. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die diskutierten mechanistischen Schlussfolgerungen für übliche EDH-Reaktionsbedingungen gültig sind.

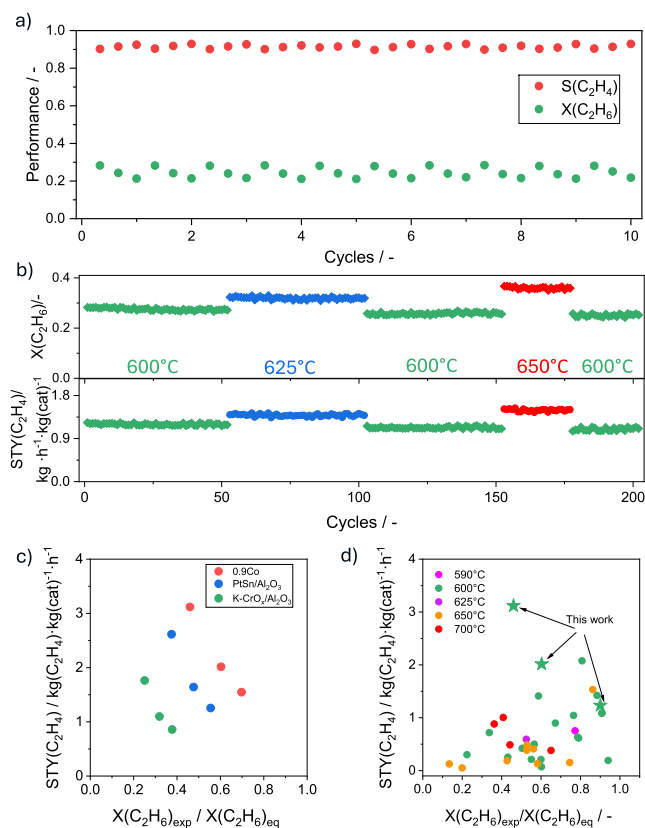


Abbildung 5. a) Ethanumsatz ($X(C_2H_6)$) und Ethenselektivität ($S(C_2H_4)$) an 0.9Co in den ersten 10 EDH-/Regenerationszyklen bei 600 °C. b) Verläufe des Ethanumsatzes im EDH-Feed-Strom ($X(C_2H_6)$) und Raum-Zeit-Ausbeute der Ethenbildung ($STY(C_2H_4)$) an 0.9Co in einer Reihe von 200 EDH-/Regenerationszyklen bei 600 °C (grün), 625 °C (blau) und 650 °C (rot). Reaktionsbedingungen: $T = 600\text{--}650\text{ °C}$, $C_2H_6:N_2 = 0.2:0.8$, $WHSV(C_2H_6) = 5.1\text{ h}^{-1}$. c) Bei unterschiedlichen $X(C_2H_6)_{exp}/X(C_2H_6)_{eq}$ an Pt-Sn/Al₂O₃, K-CrO_x/Al₂O₃ und 0.9Co bestimmte $STY(C_2H_4)$. d) Bei unterschiedlichen Temperaturen an 0.9Co und zuvor getesteten Katalysatoren (Table S3) bestimmte $STY(C_2H_4)$ gegen $X(C_2H_6)_{exp}/X(C_2H_6)_{eq}$. Reaktionsbedingungen für (c): $T = 600\text{ °C}$, $C_2H_6:N_2 = 0.2:0.8$, $WHSV(C_2H_6) = 5.1\text{--}24.1\text{ h}^{-1}$.

Industrielle Relevanz und Benchmarking von Co/SSZ-13

Die Fähigkeit eines Alkan-Dehydrierungskatalysators, nach einer oxidativen Regeneration seine initiale Leistungsfähigkeit zu regenerieren, ist eine entscheidende Voraussetzung für dessen kommerzielle Anwendbarkeit. Obwohl der Umsatz von Ethan an unserem besten 0.9Co-Katalysator innerhalb eines EDH-Zyklus abnahm, konnte der initiale Wert nach der oxidativen Katalysatorregeneration wieder erreicht werden (Abbildung 5a). Aus diesem Grund haben wir diesen Katalysator in einer Reihe von 200 aufeinanderfolgenden Dehydrierungs-/Regenerationszyklen bei 600, 625 und 650 °C unter Verwendung eines Feeds mit 20 Vol.-% Ethan getestet (Abbildung 5b). Die gesamte Dauer des Tests betrug etwa 150 Stunden. Die Ethen-Selektivität blieb ebenfalls stabil und betrug über 85 % (Abbildung S12). Die Abnahme des Ethanumsatzes in einem EDH-Zyklus wird durch die Umwandlung von Ethen zu Koks an aziden Zentren verursacht. Dieses unerwünschte Produkt wurde während des

oxidativen Regenerationsschritts effektiv entfernt. Die durch die Koksverbrennung erzeugte und von dem Katalysator gespeicherte Wärme kann zur Energieversorgung der stark endothermen EDH-Reaktion genutzt werden, wie es beispielsweise im CATOFIN-Propan-Dehydrierungsprozess (PDH) durchgeführt wird. In diesem Prozess dauert ein PDH-Zyklus nur 7–15 Minuten, gefolgt von einer oxidativen Regeneration, was in einer Gesamtzyklusdauer von 15–30 Minuten resultiert.^[36,40] Demnach beeinträchtigt die geringe On-Stream-Leistung des entwickelten Co/SSZ-13-Katalysators innerhalb eines EDH-Zyklus nicht zwangsläufig dessen praktische Relevanz.

Die HRTEM-Messung und das elementare EDS-Mapping des Katalysators nach 200 Reaktionszyklen bestätigten, dass Co²⁺ hochgradig dispergiert blieb. Es konnten keine agglomerierten Kobaltverbindungen beobachtet werden (Abbildung S13). Unsere zusätzliche XAS-Analyse bestätigt darüber hinaus, dass sich die Struktur der isolierten Co²⁺-Spezies nach 200 EDH-/Regenerationszyklen nicht verändert hat, was die hohe Stabilität der Co²⁺-Spezies gegenüber Sinterung belegt (Abbildungen S14, S15).

Der 0.9Co-Katalysator wurde außerdem parallel zu Analoga kommerzieller Pt-Sn/Al₂O₃- und K-CrO_x/Al₂O₃-Katalysatoren getestet, welche allerdings für die nichtoxidative Dehydrierung von Propan zu Propen entwickelt wurden, bei 600 °C unter Verwendung eines Reaktionsfeeds mit 20 Vol.-% C₂H₆ in N₂ bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten getestet. Den Erwartungen entsprechend nimmt die Raum-Zeit-Ausbeute der Ethenbildung ($STY(C_2H_4)$) mit steigendem $X(C_2H_6)_{exp}/X(C_2H_6)_{eq}$ ($X(C_2H_6)_{exp}$ und $X(C_2H_6)_{eq}$ stehen für den experimentellen bzw. den Gleichgewichts-Ethanumsatz) ab (Abbildung 5c). Dies spiegelt die thermodynamische Limitierung bei Annäherung an den Gleichgewichtsumsatz wider. Bei 46 %, 48 % und 38 % des Gleichgewichtsumsatzes betrugen die $STY(C_2H_4)$ -Werte von 0.9Co, Pt-Sn/Al₂O₃ und K-CrO_x/Al₂O₃ 3.1, 1.7, bzw. 0.85 kg(C₂H₄)·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹, was zeigt, dass 0.9Co die kommerziellen Katalysatoren um das Zwei- bis Vierfache übertrifft.

Die Performance des 0.9Co-Katalysators wurde in Bezug auf dessen $STY(C_2H_4)$ zusätzlich mit EDH-Katalysatoren auf dem neusten Stand der Technik verglichen. Um einen angemessenen Vergleich der bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen getesteten Katalysatoren zu gewährleisten, ist es wichtig, die entsprechenden Werte des Gleichgewichtsumsatzes zu berücksichtigen. Denn die Katalysatoraktivität nimmt mit zunehmender Annäherung an das Gleichgewicht ab (Abbildung 5c). Daher sind in Abbildung 5d die $STY(C_2H_4)$ -Werte gegen $X(C_2H_6)_{exp}/X(C_2H_6)_{eq}$ dargestellt. Der 0.9Co-Katalysator erreichte bei 600 °C $STY(C_2H_4)$ -Werte von 3.1, 2.0 bzw. 1.2 kg(C₂H₄)·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹ bei 46 %, 60 % bzw. 90 % des Gleichgewichtsumsatzes von Ethan. Diese Werte übertreffen diejenigen der meisten zuvor publizierten EDH-Katalysatoren, welche teilweise sogar bei höheren Temperaturen getestet wurden. Ein vor Kurzem entwickelter CoO_x/Zeolith-Beta-Katalysator zeigte eine etwas höhere Produktivität.^[4] Dieser Katalysator enthält ebenfalls überwiegend isolierte Co²⁺-Spezies, was die Bedeutung der Verwendung von Zeolithträgern für die Herstellung

hochaktiver Katalysatoren unterstreicht. Diese Co^{2+} -Spezies werden ausschließlich durch Silanoldefekte stabilisiert, die durch die Dealuminierung von Zeolith-Beta generiert wurden. Im Gegensatz dazu besetzen die Co^{2+} -Ionen in unserem Co/SSZ-13-System bevorzugt gepaarte Gerüst-Al-Zentren, die sich in den 6MR-Fenstern befinden, und bilden strukturell klar definierte isolierte Co^{2+} - Z_2 -Spezies. Letztere sind selbst bei 650 °C äußerst stabil gegenüber reaktionsbedingten Restrukturierungen, wodurch eine beständige Leistungsfähigkeit des Katalysators gewährleistet ist. Die Autoren von Ref.[4] berichteten nicht über die Beständigkeit der isolierten Co^{2+} -Spezies in den CoO_x /Zeolith-Beta-Katalysatoren während der EDH-Reaktion bei Temperaturen von über 550 °C.

Die hohe Ethenproduktivität bei nahezu Gleichgewichtsumsatz von Ethan in Verbindung mit der unerwartet hohen Beständigkeit (Abbildung 5b) macht den 0.9Co-Katalysator zu einem vielversprechenden Kandidaten für die industrielle Ethan-Dehydrierung. Diese vielversprechenden Katalysatoreigenschaften könnten gemeinsam mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Art der aktiven Zentren und deren gezielter Herstellung zur Entwicklung von Katalysatoren mit noch höherer Effizienz beitragen, die nicht nur Kobalt, sondern auch andere Metalle und zusätzliche, geeignete Promotoren enthalten.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Co/SSZ-13-Katalysatoren mit isolierten Co^{2+} -haltigen Spezies als das erste hochbeständige Material für die EDH-Reaktion identifiziert wurden. Die Co/SSZ-13-Katalysatoren übertreffen die meisten zuvor entwickelten EDH-Katalysatoren hinsichtlich ihrer Ethenproduktivität bei industriell relevanten Ethanumsätzen und Ethenselektivität. Der optimierte 0.9Co-Katalysator ist in der Lage, seine anfängliche Leistungsfähigkeit in über 200 Reaktions-Regenerationszyklen bei 600–650 °C mit einer Gesamtdauer von etwa 150 Stunden vollständig zu regenerieren. Umfassende spektroskopische, mikroskopische und temperaturprogrammierte Analysen zeigen, dass sich die katalytisch aktive Spezies in den 6MR-Fenstern befindet (Co^{2+} - Z_2 -Spezies, wobei Z für ein geladenes Zentrum des Zeolithgerüsts steht). Co^{2+} -haltige Spezies in den 8MR-Fenstern ($[\text{Co}(\text{OH})]^+$ -Z-Spezies) spielen hingegen eine untergeordnete Rolle. Die Co^{2+} - Z_2 -Spezies bildet sich bevorzugt bei niedrigeren Co-Beladungen, bis die freien 6MR-Stellen nahezu gesättigt sind. In-situ-XAS-Messungen bestätigen, dass die Co^{2+} - Z_2 -Stellen unter reduktiven Bedingungen strukturell und elektronisch stabil sind. Die Ursachen für die unterschiedliche Aktivität der beiden Co^{2+} -haltigen Spezies in den 6MR- und 8MR-Fenstern konnten mithilfe von DFT-Berechnungen aufgeklärt werden. Die Co^{2+} - Z_2 -Stellen weisen eine niedrigere Aktivierungsbarriere für die geschwindigkeitsbestimmende C–H-Spaltung, eine günstige elektronische Konfiguration für die C–H-Bindungsaktivierung sowie einen ununterbrochenen katalytischen Zyklus auf. Das steht in deutlichem Gegensatz

zu den $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ -Z-Stellen, bei welchen eine erleichterte Desorption von Wasser die Regeneration der aktiven Zentren stört. Diese Arbeit liefert somit nicht nur ein aktives und beständiges EDH-Katalysatorsystem, sondern legt auch die auf atomarer Ebene erforderlichen Designprinzipien fest, um Co-Zeolith-Katalysatoren der nächsten Generation für kommerzielle Anwendungen nutzbar zu machen.

Zusätzliche Informationen

Die Autoren haben in den Supporting Information zusätzliche Referenzen zitiert.

Danksagung

Die finanzielle Unterstützung durch das Land Mecklenburg-Vorpommern wird dankend anerkannt. Diese Arbeit wurde außerdem durch die Nationale Stiftung für Naturwissenschaften von China (National Natural Science Foundation of China (22176216)) finanziell gefördert. Wir danken dem DESY (Hamburg, Deutschland), einem Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft HGF, für die Bereitstellung der experimentellen Anlagen. Teile dieser Studie wurden an PETRA III durchgeführt und wir möchten Dr. Edmund Welter für seine Unterstützung bei der Verwendung der P65-Beamline danken. Die Strahlzeit wurde für den Antrag Nr. I-20230372 gewährt.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Schlüsselwörter: Co/SSZ-13 • Co^{2+} - Z_2 -Zentren • Ethandehydrierung • isolierte Co^{2+} -Ionen • Struktur-Performance-Beziehungen

- [1] L. Liu, L. Wang, F.-S. Xiao, *EES Catal.* **2024**, 2, 923–931.
- [2] S. Najari, S. Saeidi, P. Concepcion, D. D. Dionysiou, S. K. Bhargava, A. F. Lee, K. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 4564–4605.
- [3] Z. Yang, H. Li, H. Zhou, L. Wang, L. Wang, Q. Zhu, J. Xiao, X. Meng, J. Chen, F.-S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 16429–16436.
- [4] A. Bhowmick, S. Srinivas, J. Zhang, J. Moncada, C. J. Titus, B. Ravel, C. Jaye, D. A. Fischer, G. Yarema, S. Luo, *ACS Catal.* **2025**, 15, 10372–10390.
- [5] T. Ren, M. Patel, K. Blok, *Energy* **2006**, 31, 425–451.

- [6] A. Boulamanti, J. A. Moya, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2017**, *68*, 1205–1212.
- [7] T. Otroshchenko, G. Jiang, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, E. V. Kondratenko, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 473–527.
- [8] Y. Dai, X. Gao, Q. Wang, X. Wan, C. Zhou, Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5590–5630.
- [9] Z. Maeno, S. Yasumura, X. Wu, M. Huang, C. Liu, T. Toyao, K.-i. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4820–4832.
- [10] J. Pan, J. Lee, M. Li, B. A. Trump, R. F. Lobo, *J. Catal.* **2022**, *413*, 812–820.
- [11] X. Yu, G. Li, S. Tao, B. Wang, C. Liu, H. Jing, F. Shi, X. Cui, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202201612.
- [12] L. Liu, H. Li, H. Zhou, S. Chu, L. Liu, Z. Feng, X. Qin, J. Qi, J. Hou, Q. Wu, *Chem* **2023**, *9*, 637–649.
- [13] X. Wang, Y. Li, W. Yu, Y. Xu, B. Liu, X. Liu, *Carbon Res. Convers.* **2025**, *8*, 100244.
- [14] Y. Xu, W. Yu, H. Zhang, J. Xin, X. He, B. Liu, F. Jiang, X. Liu, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13001–13019.
- [15] S. Song, M. Zhao, I. Barba-Nieto, M. Fernández-García, X. Chen, Y. Fo, R. Zhang, Z. Zhao, P. Concepción, J. Liu, W. Song, C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 33666–33678.
- [16] G. Li, T. Li, B. Wang, Y. Ding, X. Cui, F. Shi, *Chin. J. Catal.* **2025**, *70*, 322–332.
- [17] Q. Zhang, V. A. Kondratenko, X. Ding, J. Weiss, S. Bartling, E. Fedorova, D. Zhao, D. E. Doronkin, D. Wang, C. Kubis, *Chin. J. Catal.* **2025**, *74*, 108–119.
- [18] Q. Zhang, Y. Li, T. Otroshchenko, V. A. Kondratenko, K. Wu, E. A. Fedorova, D. E. Doronkin, S. Bartling, H. Lund, G. Jiang, *J. Catal.* **2024**, *432*, 115440.
- [19] H. Zhou, H. Li, L. Wang, S. Chu, L. Liu, L. Liu, J. Qi, Z. Ren, A. Cai, Y. Hui, *Nat. Catal.* **2025**, 1–11.
- [20] S. Wei, Y. Fan, L. Yang, P. Wang, J. Xu, D. Yang, X. Zong, Y. Tang, Y. Dai, Y. Yang, *Appl. Catal. B Environ.* **2025**, *371*, 125233.
- [21] K. Yu, S. Srinivas, C. Wang, W. Chen, L. Ma, S. N. Ehrlich, N. Marinkovic, P. Kumar, E. A. Stach, S. Caratzoulas, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 11749–11760.
- [22] M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265–5329.
- [23] Y. Wu, P. Deng, L. Liu, J. Zhang, H. Liu, X. Gao, F.-S. Xiao, L. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2025**, *54*, 4745–4762.
- [24] P. Del Campo, C. Martínez, A. Corma, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8511–8595.
- [25] E. Borfecchia, P. Beato, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8097–8133.
- [26] S. Song, J. Li, Z. Wu, P. Zhang, Y. Sun, W. Song, Z. Li, J. Liu, *AIChE J.* **2022**, *68*, e17451.
- [27] W. Deng, D. He, D. Chen, Z. Huang, J. Deng, Y. Luo, *Commun. Mater.* **2024**, *5*, 215.
- [28] Z. Sobalík, Z. Tvarůžková, B. Wichterlová, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1077–1085.
- [29] J. Sárkány, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5251–5257.
- [30] J. Luo, F. Gao, K. Kamasamudram, N. Currier, C. H. Peden, A. Yezerets, *J. Catal.* **2017**, *348*, 291–299.
- [31] S. Barth, D. Zengel, T. J. Gonçalves, P. N. Plessow, F. Studt, J.-D. Grunwaldt, M. Casapu, *Nat. Catal.* **2025**, 1–18.
- [32] E. Borfecchia, K. Lomachenko, F. Giordano, H. Falsig, P. Beato, A. Soldatov, S. Bordiga, C. Lamberti, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 548–563.
- [33] F. Giordano, P. N. Vennestrom, L. F. Lundegaard, F. N. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12741.
- [34] S. H. Krishna, A. Goswami, Y. Wang, C. B. Jones, D. P. Dean, J. T. Miller, W. F. Schneider, R. Gounder, *Nat. Catal.* **2023**, *6*, 276–285.
- [35] H. Zhang, J. Li, D. Wang, Y. Wang, H. Xiong, *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *503*, 215637.
- [36] J. J. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10613–10653.
- [37] P. J. Smeets, Q. Meng, S. Corthals, H. Leeman, R. A. Schoonheydt, *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *84*, 505–513.
- [38] Z. Zhao, Y. Xing, S. Li, X. Meng, F.-S. Xiao, R. McGuire, A.-N. Parvulescu, U. Müller, W. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 9973–9979.
- [39] B. Kerkeni, D. Berthout, D. Berthomieu, D. Doronkin, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, C. Chizallet, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 16741–16755.
- [40] Z. Nawaz, *Rev. Chem. Eng.* **2015**, *31*, 413–436.

Manuskript erhalten: 06. September 2025

Überarbeitetes Manuskript erhalten: 10. Dezember 2025

Manuskript akzeptiert: 15. Dezember 2025

Endgültige Fassung online: ■■■■■