

Entwicklung eines Katalysator- und Reaktorsystems für die wasserstoffeffiziente Herstellung des synthetischen Kraftstoff(additivs) Dimethoxymethan

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Natalia Milena Simitsis, M.Sc.

aus Stuttgart

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Regina Palkovits

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Marcellus Liauw

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2025

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2021 bis März 2025 am Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen University unter der Leitung von Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Regina Palkovits angefertigt. Die Doktorandin wurde dabei durch ein Promotionsstipendium der Deutschen Bundestiftung Umwelt (DBU-Aktenzeichen: 20021/719-32) gefördert. Diese Arbeit trug in Teilen zum Forschungsprojekt „NAMOSYN: Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe“ (FKZ 03SF0566P0) und zu einem Forschungsprojekt der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (PA 1689/22-1) bei.

Eidesstattliche Erklärung

Natalia Milena Simitsis

erklärt hiermit, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbstständig, als Ergebnis der eigenen originären Forschung, generiert wurden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt

1. Diese Arbeit wurde vollständig oder größtenteils in der Phase als Doktorandin dieser Fakultät und Universität angefertigt;
2. Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zuvor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt;
3. Wenn immer andere eigene- oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt;
4. Wenn aus anderen eigenen- oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurde stets die Quelle hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate;
5. Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt;
6. Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde;
7. Teile dieser Arbeit wurden zuvor veröffentlicht, und zwar in wissenschaftlichen Zeitschriften (siehe Publikations- und Konferenzliste).

Datum

Unterschrift

*Verbringe nicht die Zeit mit dem Suchen des
Hindernisses, vielleicht ist keines da.*

Franz Kafka

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Menschen bedanken, die mich bei meiner Doktorarbeit unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst bedanke ich mich bei Prof. Dr. Regina Palkovits für ihre Unterstützung während meiner Zeit am ITMC. Danke für das spannende Forschungsthema, das ich seit der Masterarbeit bearbeiten durfte, und die wissenschaftlichen und motivierenden Diskussionen. Ich danke dir auch für die sicheren Arbeitsbedingungen und die zahlreichen Möglichkeiten, meine Ergebnisse zu präsentieren, wodurch ich viele unschätzbare Erfahrungen während der Promotionszeit machen durfte.

Als nächstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Liauw dafür bedanken, meine Promotion als Zweitprüfer zu betreuen.

Die Möglichkeit, über mein Forschungsthema zu promovieren, verdanke ich vor allem der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. Über die finanzielle Förderung hinaus möchte ich mich vor allem für die ideelle Förderung bedanken, durch die ich meinen wissenschaftlichen Horizont über heterogene Katalysatoren hinaus sehr erweitern konnte. Für die zusätzliche finanzielle Unterstützung danke ich „NAMOSYN: Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe“ (FKZ 03SF0566P0) und der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (PA 1689/22-1).

Next, I would like to thank my group leader Dr. Chalachew Asmelash. Your scientific expertise, patience and remarkable willingness to help have guided me through countless scientific questions and challenges since my master's thesis and throughout my doctoral journey. Additionally, your mentorship has inspired me to "be kind and always follow your heart", a lesson that will resonate far beyond my time at the ITMC.

Jens Rubner von der Aachener Verfahrenstechnik (AVT) danke ich für produktive Zusammenarbeit und die technischen Zeichnungen des Membranreaktors.

Ich danke auch vor allem meinen Kolleginnen und Kollegen aus der Service-Abteilung des ITMCs. Insbesondere Noah Avraham-Radermacher und Heike Bergstein danke ich für die zahlreichen XRD- bzw. ICP-OES-Messungen, sowie der GC-Abteilung. Danke an die M-Werkstatt, insbesondere Ralf Thelen, für eure Kompetenz und Hilfsbereitschaft in technischen Fragestellungen, sowie Stefan Aey und Thomas Müller, die mir bei der Instandhaltung meines Reaktorsetups geholfen haben. Danke an Sascha Schulze für dein Engagement, Bestellungen trotz mancher externen Hindernisse so schnell wie möglich abzuwickeln. Vielen Dank für eure engagierte Arbeit!

Ich danke meinen Forschungsstudierenden Kurt Glodde, Frederico Boekhoff, Nisrine Akarai, Jannik Binding und Jens Fußhöller, die mich bei der praktischen Arbeit im Labor unterstützt

haben, meine Ideen in die Tat umzusetzen. Vor allem Jens Fußhöller danke ich für die Arbeit in der Forschungs- und Masterarbeit und dein Vertrauen und deine Motivation für mein Thema.

Außerdem danke ich Fabian Müller, Dr. Marc Calin und Dr. Marvin Mendel für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Danke an mein E-Team vom Femtec Alumnae e.V., dass ihr mich Woche um Woche auf dem Weg der Promotion motiviert und auch darüber hinaus wertvollen Rat in allen Lebenslagen mit mir geteilt habt.

Insgesamt danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen, aus denen im Laufe der Jahre viele Freundinnen und Freunde geworden sind. Dank euch habe ich mich jeden Tag gefreut, ins ITMC zu kommen. Danke an mein Büro 321 in wechselnder Zusammensetzung (Maurice Vennewald, Tobias Riedl, Nikolas Mao Kubo, Sebastian Seidel, Ina Kohlhaas, Matthias Urban, Runa Tschekorsky Orloff und Esther Dälken). Danke auch an mein Labor 331 für unsere rücksichtsvolle Zusammenarbeit und, dass ich mit euch meinen musikalischen Horizont erweitern konnte. *Many thanks to my fumehood-partner Martina Battisti – we managed the chaos, which was never unorganized. Thank you for your practical advice about the challenges of a reactor setup, and your great helpfulness throughout this doctoral journey.* Ich danke vor allem Marti, Babi, Janine und Keanu für die schönen Zeiten, innerhalb und außerhalb des ITMCs.

Schließlich gebührt mein größter Dank meinen Eltern Gabriela und Ilias. Ihr habt mich mein ganzes Leben bei all meinen Entscheidungen unterstützt und gefördert und ich danke euch von Herzen, dass ihr immer für mich da seid. Danke an meinen Bruder Leon und meinen Freundinnen und Freunden, vor allem Hannah, Lili, Bienchen, Isa, Jonas, JJ und der „Ulm-Gang“. Mit euch Zeit zu verbringen hat mich nicht nur während der Promotion, sondern weit darüber hinaus glücklich gemacht. Danke an meinen liebsten Menschen, Marvin, für deine Liebe und Hilfe in allen Lebensbereichen – unsere Chemie stimmt!

Kurzzusammenfassung

Die nicht-oxidative Dehydrierung (NOD) von Methanol in der Gasphase ist eine H₂-effiziente Syntheseroute für das nachhaltige Kraftstoffadditiv Dimethoxymethan (DMM). Die thermodynamische Limitierung und die Unterdrückung von Nebenprodukten sind dabei die zentralen Herausforderungen. In dieser Arbeit wurde deshalb ein neues Katalysator- und Reaktorsystem entwickelt, um die katalytische Aktivität, DMM-Selektivität, Stabilität und Induktionsphase zu verbessern sowie die Erkenntnisse über die Struktur-Aktivitätsbeziehungen zu erweitern. Dafür wurden systematisch neue bifunktionelle Katalysatoren mit dehydrierender und (Lewis-)saurer Funktionalität ausgehend vom zuvor am Institut entwickelten Benchmark Cu/H β -Katalysator entwickelt.

Hierfür wurde der Cu/H β -Katalysator zunächst hinsichtlich seiner Reproduzierbarkeit und Lagerung untersucht und ein neuer, reproduzierbarer Benchmark für die katalytische Performanz festgestellt (DMM-Selektivität: $58,1 \pm 0,4\%$; katalytische Aktivität: $5,05 \pm 0,23 \text{ mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h/g}_{\text{Kat}}$). Der Cu/H β -Katalysator lässt sich in Bezug auf seine dehydrierenden und sauren Eigenschaften (Cu-Beladung bzw. SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis) so maßschneidern, dass jeweils eines der wertvollen Produkte DMM, Dimethylether (DME) oder Methylformiat (MF) als Hauptprodukt mit über 75% Selektivität gebildet wird. Die Dynamik des Cu-Oxidationszustands dient dabei als Deskriptor für die katalytische Performanz. Eine Zr-Dotierung des Cu/H β -Katalysators führt zur Verringerung der DMM-Produktivität, erhöht jedoch die Stabilität und verkürzt die Induktionsphase. Als nächstes wurden neue Metalle als dehydrierendes Zentrum auf dem H β -Zeolithen evaluiert, wobei Ag als vielversprechendster Kandidat identifiziert wurde. Der optimierte Ag/H β -Katalysator erzielt bei 240 °C eine hohe DMM-Selektivität von 73,6% bei einer Aktivität von $2,04 \text{ mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h/g}_{\text{Kat}}$. Er zeichnet sich insbesondere durch eine höhere Robustheit und Stabilität im Vergleich zum Benchmark Cu/H β -Katalysator aus. Auch beim Ag/H β -Katalysator wird eine *in situ* Dynamik des Ag-Oxidationszustands beobachtet, die als Deskriptor für die lange Induktionsphase dient. In der anschließenden Suche nach neuen Cu-beladenen Trägermaterialien zeigen amorphe SiAl-Mischoxide (ASAs) die höchste DMM-Selektivität im Vergleich zu Mischoxiden mit anderen Elementkombinationen. Der Einfluss von Si/Al-Verhältnis, Cu-Beladung sowie Kalzinierungstemperatur wurde systematisch untersucht. Der optimierte Cu/SiAl-Katalysator erzielt bei 200 °C eine DMM-Selektivität von 55,9% bei einer katalytischen Aktivität von $1,02 \text{ mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h/g}_{\text{Kat}}$ nach 6000 min. Die Zeolithstruktur ist folglich nicht zwingend für eine selektive DMM-Bildung notwendig. Um schließlich die thermodynamische Limitierung der NOD von Methanol zu DMM zu überwinden, wurde ein Membranreaktor konzipiert und gebaut, um den während der Reaktion freiwerdenden H₂ *in situ* abzutrennen und das thermodynamische Gleichgewicht potentiell auf die Produktseite zu verschieben.

Abstract

The non-oxidative dehydrogenation (NOD) of methanol in the gas-phase is a H₂-efficient route for the synthesis of the sustainable fuel additive dimethoxymethane (DMM). Overcoming the thermodynamic limitation and suppression of by-products are the central challenges. Therefore, in this work, a new catalyst and reactor system was developed to improve catalytic activity, DMM selectivity, stability, and induction period, as well as to expand the knowledge about structure-activity relationships. To achieve this, new bifunctional catalysts with dehydrogenative and Lewis-acidic functionality were systematically developed based on the previously established benchmark Cu/H β catalyst.

Initially, the Cu/H β catalyst was investigated for its reproducibility and storage properties, establishing a new reproducible benchmark for catalytic performance (DMM selectivity: 58.1 \pm 0.4%; catalytic activity: 5.05 \pm 0.23 mmol_{MeOH}/h/g_{cat}). Furthermore, the Cu/H β catalyst can be tailored regarding its dehydrogenative and acidic properties (Cu loading or SiO₂/Al₂O₃ ratio) so that one of the valuable products (*i.e.*, DMM, dimethyl ether (DME), or methyl formate (MF)) is formed as the main product with over 75% selectivity, respectively. Furthermore, the dynamic Cu oxidation state serves as a descriptor for the catalytic performance. Zr doping of the Cu/H β catalyst leads to a decrease in DMM productivity but increases stability and shortens the induction phase.

Next, new metals were evaluated as dehydrogenative sites on the H β zeolite, where Ag was identified as the most promising candidate. The optimized Ag/H β catalyst achieves a high DMM selectivity of 73.6% at 240 °C with an activity of 2.04 mmol_{MeOH}/h/g_{cat}. It is particularly characterized by higher robustness and stability compared to the benchmark Cu/H β catalyst. Dynamic *in situ* changes of the Ag oxidation state are also observed when using the Ag/H β catalyst, which can serve as a descriptor for the long induction phase.

In subsequent investigations for new Cu loaded support materials, amorphous SiAl mixed oxides (ASAs) show the highest DMM selectivity compared to mixed oxides with other element combinations. The influence of the Si/Al ratio, Cu loading, and calcination temperature was systematically investigated. The optimized Cu/SiAl catalyst achieves a DMM selectivity of 55.9% at 200 °C with a catalytic activity of 1.02 mmol_{MeOH}/h/g_{cat} after 6000 min. Consequently, crystalline microporous zeolite frameworks are not necessarily required for selective DMM formation.

Finally, to overcome the thermodynamic limitation of the NOD of methanol to DMM, a membrane reactor was designed and constructed to *in situ* separate H₂ released during the reaction and therefore potentially shift the thermodynamic equilibrium towards the product side.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung und Motivation.....	1
2 Stand der Forschung und Technik.....	4
2.1 Grünes Methanol.....	4
2.2 Dimethylether	5
2.2.1 Verwendung.....	5
2.2.2 Herstellung und Katalysatoren	5
2.3 Methylformiat.....	6
2.3.1 Verwendung.....	6
2.3.2 Herstellung und Katalysatoren	7
2.4 Dimethoxymethan	7
2.4.1 Verwendung.....	7
2.4.1.1 Nachhaltiges Dieseladditiv	8
2.4.2 Industrielle Synthese: Oxidative Route	9
2.4.3 H ₂ -effiziente Synthese über die nicht-oxidative Dehydrierung.....	10
2.4.3.1 Thermodynamik	10
2.4.3.2 Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts mittels Membranreaktoren	12
2.4.3.3 Bifunktionelle Katalysatoren für die NOD von Methanol zu DMM	13
2.4.3.4 Katalysatoren mit dehydrierender Funktionalität.....	15
2.4.3.5 Katalysatoren mit saurer Funktionalität	16
3 Zielsetzung	21
4 Ergebnisse und Diskussion.....	23
4.1 Cu/H β Benchmark Katalysator	23
4.1.1 Vorläufige Tests zur Reproduzierbarkeit und Lagerung des Cu/H β -Katalysators 23	
4.1.2 Maßgeschneiderte Selektivität des Cu/H β -Katalysators	27
4.1.2.1 Charakterisierung der Cu/H β -Katalysatoren	27

4.1.2.2	Katalytische Tests der Cu/H β -Katalysatoren	35
4.1.3	Dotierung des Cu/H β -Katalysators mit Zr	41
4.2	Neue Metalle als dehydrierende aktive Zentren.....	50
4.2.1	Screening verschiedener Metalle	50
4.2.2	Charakterisierung der Ag/H β (520)- Katalysatoren	51
4.2.3	Katalytische Tests des Ag/H β (520)-Katalysators.....	58
4.2.3.1	Variation der Ag-Beladung	58
4.2.3.2	Variation der Reaktionstemperatur	59
4.2.3.3	Optimierung der Synthesemethode für die Ag-Beladung.....	59
4.2.3.4	Variation der Katalysatorvorbehandlung.....	61
4.2.3.5	Stabilität, Regenerierung und Struktur-Aktivitätsbeziehung des Ag ₂₀ /H β (520)-Katalysators.....	63
4.3	Neue Trägermaterialien.....	66
4.3.1	Kommerzielle primäre und binäre Metalloxide	66
4.3.2	ZrAl-Mischoxid	68
4.3.3	CuZnAl-Mischoxid	69
4.3.4	SiAl-Mischoxid.....	70
4.3.4.1	Variation des Si/Al-Verhältnisses	71
4.3.4.2	Variation der Cu-Beladung	77
4.3.4.3	Variation der Kalzinierungstemperatur	79
4.3.4.4	Vergleich der Trägermaterialien: Benchmark H β -Zeolith und SiAl- Mischoxid 84	
4.4	Membranreaktor.....	88
4.4.1	Konzept.....	88
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	91
6	Methoden	94
6.1	Katalysatorsynthese	94
6.1.1	Materialien und Chemikalien	94
6.1.2	Dealuminierung des H β Benchmark Zeolithen	95

6.1.3	Co-Fällung (Cu-Zn-Al Methanolkatalysator)	95
6.1.4	Co-Fällung (ZrAl Mischoxide)	96
6.1.5	Sol-Gel Synthese (SiAl-Mischoxide)	96
6.1.6	Imprägnierung (<i>incipient wetness impregnation</i> , IWI)	97
6.1.7	Ag Nanopartikelsynthese	97
6.2	Charakterisierungsmethoden	97
6.2.1	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) 97	
6.2.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)	98
6.2.3	N ₂ -Physisorption	98
6.2.4	Thermogravimetrische Analyse (TG)	98
6.2.5	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS)	98
6.2.6	CO-adsorbierte DRIFTS (CO-DRIFTS)	98
6.2.7	Pyridin-adsorbierte Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Py-FTIR)	99
6.2.8	Temperaturprogrammierte Reduktion von H ₂ (H ₂ -TPR)	99
6.2.9	UV/Vis-Spektroskopie	99
6.2.10	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)	100
6.2.11	Temperatur-programmierte Desorption von NH ₃ (NH ₃ -TPD)	100
6.3	Katalytische Tests	100
6.4	Membranreaktor	102
6.4.1	Spezifikationen und Materialien	102
6.4.2	Stromlose Beschichtung (<i>electroless plating deposition</i> , EPD)	104
7	Publikationen und Vorträge	106
8	Literaturverzeichnis	108
9	Appendix	124
9.1	Appendix zu Kapitel 4.1 Cu/H β Benchmark Katalysator	124
9.2	Appendix zu Kapitel 4.2 Neue aktive, dehydrierende Metalle	133
9.3	Appendix zu Kapitel 4.3 Neue Trägermaterialien	135
9.4	Appendix zu Kapitel 4.4 Membranreaktor	145

Abkürzungsverzeichnis

AP	Auger Parameter
ASA	Amorphes Silica-Alumina
BE	Bindungsenergie
CAD	<i>computer-aided design</i> (rechenunterstütztes Konstruieren)
CT	<i>Charge transfer</i> (Ladungsübergang)
DFT	<i>Density functional theory</i> (Dichtefunktionaltheorie)
DME	Dimethylether
DMM	Dimethoxymethan
DRIFTS	<i>Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i> (Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EFAL	<i>Extra framework aluminium</i> (Extra-Gitter-Aluminium)
EPD	<i>Electroless plating deposition</i> (Stromlose Beschichtung)
FA	Formaldehyd
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GHSV	<i>Gas hourly space velocity</i> (Raumgeschwindigkeit)
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy</i> (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
Kat	Katalysator
KE	Kinetische Energie
KW	Kohlenwasserstoff
LPG	<i>Liquefied petroleum gas</i> (Flüssiggas)
MeOH	Methanol
MF	Methylformiat
MFC	<i>Mass flow controller</i> (Massendurchflussregler)
MSI	<i>Metal support interaction</i> (Metall-Trägerwechselwirkung)
n.d.	Nicht detektiert
NOD	Nicht-oxidative Dehydrierung
OME _(x)	Oxymethylenether (mit der Kettenlänge x)
P(X)	Produktivität zum Molekül X
Py-FTIR	Pyridin-adsorbierte Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
S(X)	Selektivität zum Molekül X
S _{BET}	Nach der Brunauer-Emmett-Teller-Methode berechnete spezifische Oberfläche
ss-NMR	<i>Solid state nuclear magnetic resonance</i> (Festkörper-Kernspinresonanz)

TCD	<i>Thermal conductivity detector</i> (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
T _{NH₃-des}	NH ₃ -Desorptionstemperatur
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> (Röntgen-Absorptionsspektroskopie)
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)
XRD	<i>X-ray diffractometry</i> (Röntgen-Diffraktometrie)

1 Einleitung und Motivation

Der anthropogene Klimawandel, der vor allem durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe verursacht wird, ist eine der größten Herausforderungen unserer Zeit. Mit steigender globaler Durchschnittstemperatur steigt die Wahrscheinlichkeit von Extremwetterereignissen, die das Leben auf der Erde massiv bedrohen.^[1] Im Rahmen des Übereinkommens von Paris von 2015 einigte sich deshalb die Mehrheit aller Länder auf eine Begrenzung der globalen Erderwärmung auf unter 2,0 °C bzw. besser unter 1,5 °C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter.^[2] Seit dem 12-Monatszeitraum ab Februar 2023 wurde die globale, jährliche Durchschnittstemperatur von 1,5 °C jedoch überschritten.^[3] Die Verbrennung fossiler Rohstoffe zur Energiegewinnung muss deshalb so schnell wie möglich durch erneuerbare Energiequellen ersetzt werden. Diese zeichnen sich durch ihre naturgemäß fluktuierende Verfügbarkeit in Abhängigkeit des Wetters (z.B. Sonne, Wind) aus.^[4] Dabei bietet es sich an, temporären Überschussstrom für die Umsetzung von chemischen Reaktionen zu nutzen und so die Energie für Zeiten mit zu geringer Stromproduktion zu speichern. Dieses Konzept ist als „Power2X“ bekannt.^[5–7] Insbesondere die elektrolytische Wasserspaltung zur Gewinnung von nachhaltigem H₂ wird viel diskutiert.^[8] Die weitere Umwandlung dieses nachhaltigen H₂ mit CO₂ zu erneuerbaren, synthetischen Kraftstoffen und Plattformchemikalien ist dabei für die längerfristige Energiespeicherung und für die chemische Wertschöpfung geeignet.^[9] Dimethoxymethan (DMM, oder OME₁), der kürzeste der homologen Oxymethylenether (OME_x) mit der allgemeinen Struktur H₃C-O-(CH₂O)_x-CH₃, ist dafür ein vielversprechender Kandidat (Abbildung 1). DMM hat das Potenzial, als nachhaltiges und emissionsreduzierendes Kraftstoffadditiv zusätzlich das Problem der Luftverschmutzung in städtischen Gebieten anzugehen,^[10] die vor allem durch den Verkehrssektor hervorgerufen wird.^[11]

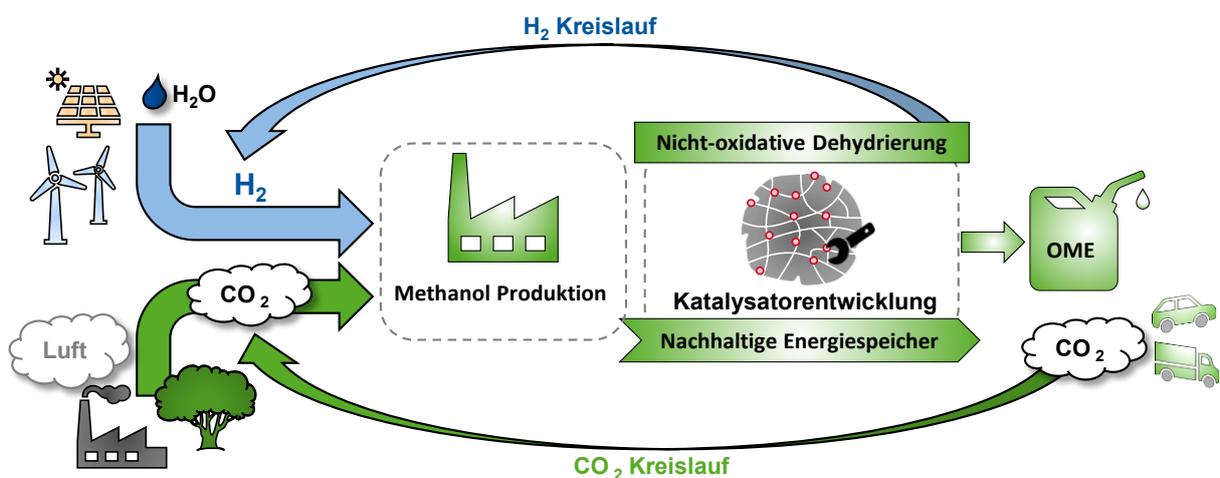


Abbildung 1. Nachhaltige OME-Produktion basierend auf CO₂ und erneuerbarem H₂ mit potenziellem Rohstoffkreislauf.

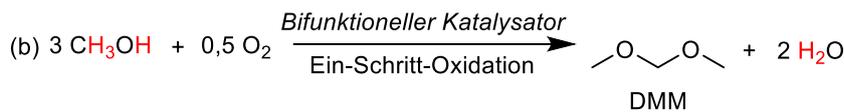
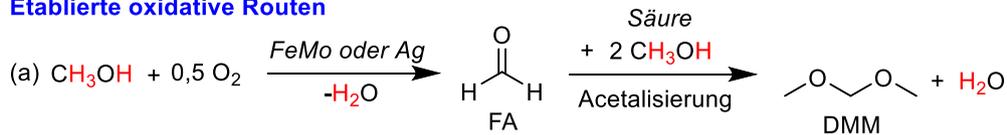
DMM unterdrückt aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts und fehlender C-C-Bindungen die Rußbildung bei der Verbrennung im Dieselmotor erheblich.^[12,13] Der Einsatz von DMM als Dieseladditiv setzt somit die Diesel-typische Ruß-NO_x-Schere außer Kraft, sodass gesundheitsschädliche Emissionen verringert werden.^[14–16,10] Außerdem wird intensiv daran geforscht, DMM nachhaltig aus CO₂ und erneuerbaren H₂-Quellen zu produzieren, v.a. über Methanol als Zwischenprodukt, was seinen Beitrag zur globalen Erderwärmung verringert.^[17] Allerdings ist die Produktion von erneuerbarem H₂ mittels Wasserelektrolyse im Vergleich zum wachsenden Bedarf immer noch begrenzt, sodass H₂-effiziente Prozesse unumgänglich sind.^[18]

Für die DMM-Herstellung ist eine oxidative Route etabliert, bei der Methanol zunächst in Gegenwart von O₂ zu Formaldehyd (FA) und H₂O oxidiert wird (Schema 1 a und b).^[19,20,21a,22,21b,21c,23,24] Diese Route weist insbesondere bei Verwendung von erneuerbarem Methanol, welches aus CO₂ und erneuerbarem H₂ gewonnen wird, eine geringe H₂-Effizienz auf, da der wertvolle H₂ zu H₂O oxidiert wird. Im Gegensatz dazu ist die nicht-oxidative Dehydrierung (NOD) von Methanol zu DMM höchst attraktiv.^[24,25] Dabei wird Methanol ohne Oxidationsmittel zu FA dehydriert, sodass der entstehende H₂ nicht wie bei der etablierten Route zu H₂O oxidiert wird, sondern als wertvolles Koppelprodukt erhalten bleibt. Anschließend reagieren Methanol und FA direkt über Acetalisierung und Kondensation zu DMM (Schema 1 c). H₂ kann entsprechend in die Methanolsynthese zurückgeführt werden. Burre *et al.* zeigten kürzlich, dass die NOD im Vergleich zur oxidativen Route eine erhöhte Prozessenergie aufweist, wenn der produzierte H₂ recycelt wird.^[26] Außerdem kann auf O₂ als Oxidationsmittel verzichtet werden, was die Sicherheit des Prozesses erhöht.^[24]

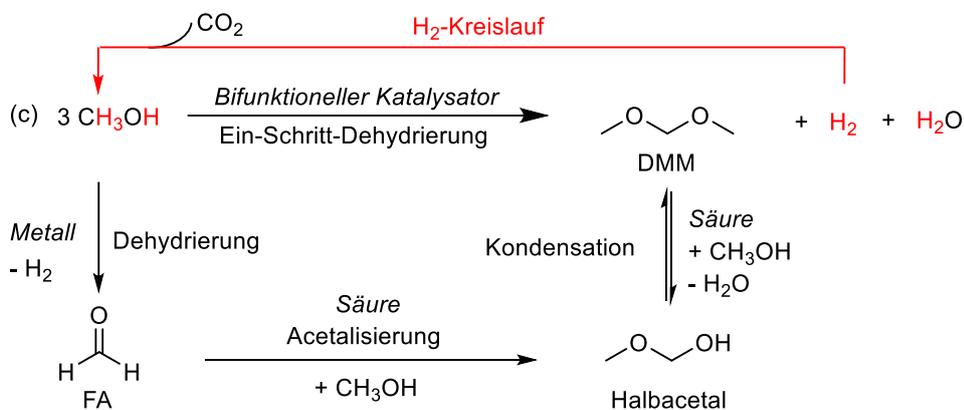
Die technische Umsetzung der NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase in einem Festbett-Durchflussreaktor ist ein sehr attraktiver Weg. Dies geht jedoch mit den Herausforderungen einher, die thermodynamische Limitierung der Gasphasen-Dehydrierung von Methanol zu überwinden, die hohe Reaktionstemperaturen erfordert,^[27,28] sowie Nebenreaktionen wie die Bildung von Dimethylether (DME) und Methylformiat (MF) zu unterdrücken.^[24] Dabei sind DME und MF ebenfalls wichtige, nachhaltige Plattformchemikalien sowie potenzielle H₂-Träger,^[29,30] doch eine selektive Herstellung dieser Moleküle ist für ihre wirtschaftliche Produktion von Vorteil.^[31] Die NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase wurde kürzlich mit einem hochselektiven, bifunktionellen Katalysator mit dispergierten Cu-Nanopartikeln (NP) auf Si-reichem H β -Zeolith realisiert.^[31] Die hohe DMM-Selektivität wurde mit einer geringen Metallbeladung von Cu erreicht, welches vorwiegend die Methanol-Dehydrierung katalysiert. Eine sehr geringe Menge an sauren Stellen des H β -Zeolithen mit hohem Si/Al-Verhältnis ermöglicht dabei die direkte Acetalisierung und Kondensation von FA mit Methanol zu DMM. In weiteren Untersuchungen wird ein dynamischer Reaktionsverlauf und eine lange Induktionszeit von über 13 h für den Cu/H β -Katalysator beobachtet, bis die

hohe DMM-Selektivität von 81,5% bei einem Methanolumsatz von 3,7% bei 200 °C erreicht wird.^[32] Die lange Induktionsphase deutet auf eine langsame Ausbildung der aktiven Zentren unter Reaktionsbedingungen hin. Auch der berichtete Methanolumsatz nimmt während der Laufzeit von 5,6% auf 3,7% nach 25 h ab und entspricht damit nur ca. der Hälfte des thermodynamisch möglichen Gleichgewichtsumsatzes von 7,6% bei 200 °C.

Etablierte oxidative Routen



Nicht-oxidative Dehydrierung (NOD)



Schema 1. Katalysierte Syntheserouten von DMM über a) die industrielle Route zur DMM-Herstellung durch partielle Methanol-Oxidation (Johnson Matthey FORMOX-Prozess) oder Methanol-Dehydrierung gekoppelt mit H₂-Oxidation zu H₂O (BASF-Prozess);^[33] b) eine Ein-Schritt-Methanol-Oxidation zu DMM;^[33] c) die nicht-oxidative Dehydrierung (NOD) von Methanol zu DMM.^[24] Die Reaktion verläuft über FA als Zwischenprodukt, gefolgt von der Acetalisierung und Kondensation mit Methanol zu DMM.

Folglich sind die geringe katalytische Stabilität und geringe DMM-Ausbeuten selbst bei hoher Selektivität die bestehenden Herausforderungen beim Einsatz des Cu/H β -Katalysators. Zudem sind die Ursache der langen Induktionsphase sowie die Struktur-Aktivitätsbeziehungen des Cu/H β -Katalysators noch nicht abschließend aufgeklärt. Deshalb werden in dieser Arbeit, ausgehend vom Cu/H β -Katalysator, neue heterogene, bifunktionelle Katalysatoren sowie ein neues Reaktorsystem für die NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase entwickelt. Dies soll einen H₂-effizienten Zugang zu DMM als nachhaltigem Kraftstoff(additiv) im Sinne einer nachhaltigen Chemie- und Energiewirtschaft ermöglichen.

2 Stand der Forschung und Technik

2.1 Grünes Methanol

Methanol ist eine der wichtigsten Plattformchemikalien in der chemischen Industrie.^[34] Im Jahr 2021 wurden weltweit ca. 107 Mio. Tonnen Methanol produziert.^[35] Davon wird ca. 70% als Rohstoff in der chemischen Industrie für die Herstellung weiterer Chemikalien wie z.B. Formaldehyd, Ether, Methylformiat, Essigsäure oder Olefine (Abbildung 2) verwendet, während ca. 30% als Treibstoff (additiv) oder Energielieferant verbrannt wird.^[36] Die Verwendung von Methanol als zentralen Energie- und Chemierohstoff beschreibt Friedrich Asinger im Jahr 1986 in seiner Vision einer Methanolökonomie.^[37] Diese Vision wurde von George A. Olah aufgegriffen, der eine dreifache Verwendung des C1-Bausteins Methanol als Basis für eine auf einem Kohlenstoffkreislauf basierende Wertschöpfung vorschlägt: i) als Energiespeichermedium, ii) als Treibstoff und iii) als chemischen Rohstoff für die Herstellung weiterer Chemikalien in der Industrie (Abbildung 2).^[38] Da es bereits jetzt viele Anwendungen von Methanol als chemischen Rohstoff^[39,34] und Energielieferant bzw. Treibstoff (additiv)^[40] gibt, können bei der nachhaltigen Transformation somit die existierenden Prozesse und Infrastruktur weiterverwendet werden. Das stellt einen erheblichen Vorteil gegenüber H₂ als Energieträger oder anderen erneuerbaren Plattformchemikalien wie z.B. Biomasse-basierten Chemikalien dar. Die Verwendung von Methanol als Energiespeichermedium eignet sich außerdem im Rahmen des „Power2X“ Konzepts, um zukünftig temporäre Überschüsse der regenerativen Stromerzeugung aus Wind und Sonne zu speichern.^[5,6,41]

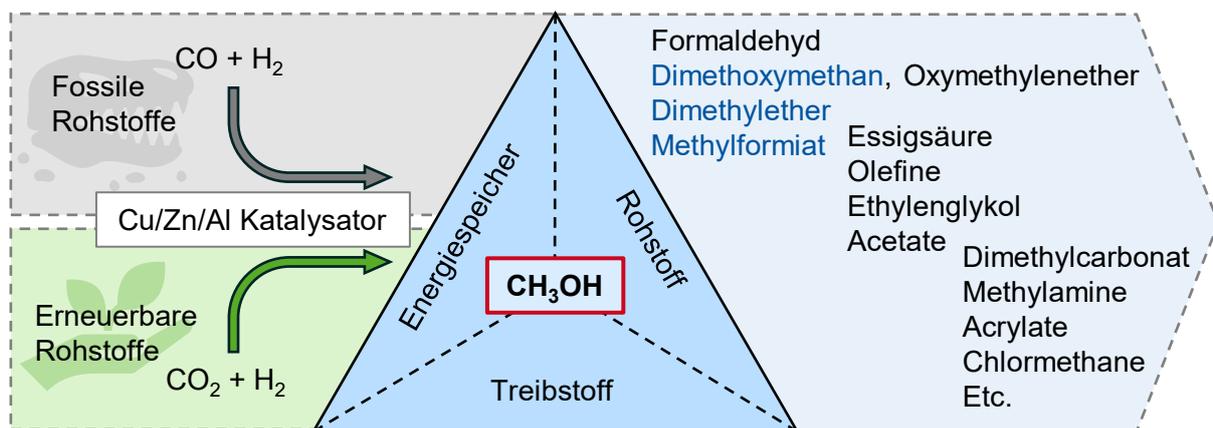


Abbildung 2. Methanol als zentraler Chemie- und Energierohstoff.^[39] Die Reaktionen von Methanol zu den in blau geschriebenen Chemikalien (DMM, DME; MF) werden in dieser Arbeit untersucht.

Konventionell wird Methanol aus Synthesegas (CO/H₂) über einen Cu/Zn/Al₂O₃-Katalysator hergestellt.^[42] Das dafür verwendete Synthesegas wird in der Industrie bisher aus fossilen Rohstoffen gewonnen, beispielsweise über die Dampfreformierung von Erdgas.^[34] Da diese fossilen Kohlenstoffträger endlich sind, schlägt Olah einen Kohlenstoffkreislauf vor, in dem Methanol aus CO₂ und erneuerbarem H₂ anstatt aus fossilem Synthesegas hergestellt wird

(Abbildung 2).^[38] Die technischen und chemischen Herausforderungen bei der Methanolsynthese aus CO₂ und H₂ im Vergleich zu Synthesegas sind dabei vor allem die veränderten Anforderungen an den Wärmetransport sowie die vermehrte Bildung von H₂O während der Reaktion, sodass Anpassungen des Reaktors und Verbesserungen des Katalysators nötig sind.^[43,44] Zur nachhaltigen Methanolsynthese aus CO₂ und H₂ existieren bereits zahlreiche Literaturreviews zu techno-ökonomischen Studien^[45-47], zur Katalysatorforschung^[48a,49,48b] oder zum Reaktordesign.^[44,50] Erste technische Umsetzungen wurden z.B. von Carbon Recycling International realisiert, die als Marktführer jährlich 0,2 Mio. Tonnen „grünes“ Methanol produzieren.^[51,43] Auch wenn dies momentan eine weitaus geringere Menge im Vergleich zur fossilen Methanolproduktion darstellt, prognostizieren Fasihi *et al.*, dass Methanol aus atmosphärischem CO₂ und elektrolytisch hergestelltem H₂ ab 2040 (oder auch früher bei adäquater CO₂-Bepreisung) zu Marktpreisen hergestellt werden kann.^[52] Die Kosten des „grünen“ Methanols werden dabei maßgeblich vom Preis des erneuerbaren H₂ bzw. den für seine Gewinnung notwendigen Stromkosten beeinflusst.^[47,45] Daraus leitet sich die H₂-Effizienz der anschließenden Methanolumwandlung zu Folgeprodukten als ein entscheidender Faktor für die Wirtschaftlichkeit der Prozesse ab. Die in dieser Arbeit untersuchte H₂-effiziente, nicht-oxidative Umwandlung von Methanol zu DMM (bzw. MF und DME, blau geschriebene Produkte in Abbildung 2) ist somit Teil der Vision einer nachhaltigen Methanolökonomie.

2.2 Dimethylether

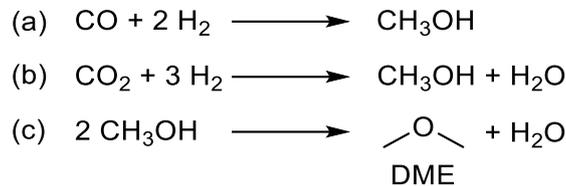
2.2.1 Verwendung

Unter den aus Methanol herstellbaren sauerstoffhaltigen Kraftstoffen hat DME viel Aufmerksamkeit erlangt.^[53] Unter Umgebungsbedingungen liegt es als ungiftiges Gas vor, wird aber bei über 5 bar flüssig.^[54] Somit hat es ähnliche Eigenschaften wie Flüssiggas (*liquefied petroleum gas*, LPG) und kann daher als nachhaltige LPG-Mischung sowie als Gasturbinenkraftstoff für die Stromerzeugung genutzt werden.^[55] DME ist zudem ein vielversprechender Dieseleratzstoff^[56] aufgrund seiner hohen Cetanzahl von über 55, die die von Diesel (über 51) übersteigt, sowie aufgrund seiner passenden Selbstzündungseigenschaften.^[54] Dabei erfordert die Verwendung von DME als Dieseleratzstoff nur eine geringfügige Nachrüstung von Dieselmotoren.^[57] Zudem dient DME in der chemischen Industrie als Rohstoff für Olefine, aus denen Polymere synthetisiert werden.^[58] Außerdem publizierten Schühle *et al.* kürzlich das Potential von DME als H₂-Speichersystem.^[29]

2.2.2 Herstellung und Katalysatoren

Die Herstellung von DME erfolgt über Methanol als Zwischenprodukt (Schema 2). In der Industrie existieren dafür zwei Verfahren.^[59] Im einstufigen Verfahren wird DME ausgehend

von CO (Schema 2a) bzw. CO₂ (Schema 2b) und H₂ über das Zwischenprodukt Methanol (Schema 2c) hergestellt, wobei beide Schritte im selben Reaktor durchgeführt werden.^[60] Im zweistufigen Verfahren werden die Methanolproduktion und die anschließende Kondensation zu DME in zwei verschiedenen Reaktoren nacheinander durchgeführt.^[61,62] Für beide Verfahren können somit erneuerbare Kohlenstoffquellen verwendet werden.^[63]



Schema 2. Herstellung von DME aus CO (a) bzw. CO₂ (b) und H₂ über Methanol als Zwischenprodukt (c). Die Schritte können in einem einstufigen Prozess im selben Reaktor ablaufen oder getrennt in einem zweistufigen Prozess in zwei aufeinander folgenden Reaktoren.^[59]

Die exotherme Kondensation von Methanol zu DME läuft über einen Katalysator mit saurer Funktionalität ab.^[64] In der Literatur bekannte, feste saure Katalysatoren sind z.B. Al₂O₃,^[65,66] Mischoxide,^[67] Al-SBA-15,^[68] Zeolithe^[69] wie Mordenit,^[70] CHA^[71] oder H-ZSM,^[72–74] Heteropolysäuren,^[75] oder Polymere mit Säurefunktionalität^[76] etc. Die Herausforderung bei der Verwendung dieser festen sauren Katalysatoren besteht insbesondere darin, eine hohe DME-Selektivität zu gewährleisten, indem die Bildung von Kohlenwasserstoffen unterdrückt wird, sowie die Deaktivierung des Katalysators durch Wasser, DME und Verkokung zu verhindern.^[59,72,77] Die Deaktivierung durch das stöchiometrisch entstehende Nebenprodukt Wasser wird dabei durch seine Wechselwirkung mit den sauren Zentren des Katalysators verursacht, da es dadurch mit Methanol um das aktive Zentrum konkurriert.^[78,59,62]

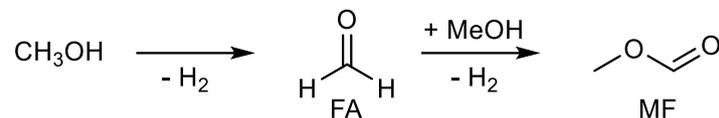
2.3 Methylformiat

2.3.1 Verwendung

Neben DME kann auch die wertvolle Plattformchemikalie MF aus Methanol gewonnen werden. MF ist ein wichtiger Baustein in der C1-Chemie, da es zu CO und Methanol zersetzt werden kann und dadurch eine Alternative zum giftigen CO in chemischen Prozessen darstellt.^[79] Nach Bertau *et al.* muss die MF-Chemie beherrscht werden, um die Vision einer Methanolökonomie im Zuge der Reduzierung der CO₂ Emissionen zu ermöglichen.^[39] Ausgehend von MF kann eine Vielzahl an weiteren Grundchemikalien synthetisiert werden, z.B. Ameisensäure, Dimethylcarbonat, Essigsäure, Dimethylformamid, hochreines CO sowie pharmazeutische Produkte.^[80] Zudem kann MF selbst als Bakterizid, Lösungsmittel, Kältemittel (R611), Bindemittel in Gießereiprozessen und als Treibmittel für Polymere verwendet werden.^[81] Ähnlich wie DME hat MF das Potential, als sauerstoffhaltiger Kraftstoff bzw. -additiv^[82] sowie als nachhaltiger Wasserstoffträger^[30] verwendet zu werden.

2.3.2 Herstellung und Katalysatoren

Die überwiegende industrielle Herstellung von MF basiert auf der Carbonylierung von Methanol mit CO über einen homogenen Na-Methanolat-Katalysator in der Flüssigphase bei 80 °C und 4,5 MPa.^[83,39] Obwohl mit diesem Prozess eine hohe MF-Ausbeute von 99% erreicht werden kann, erfordert der feuchtigkeitsempfindliche und korrosive Na-Methanolat Katalysator eine hohe Reinheit der Edukte sowie einen korrosionsbeständigen Reaktor. Auch die homogene Natur des Katalysators und seine fehlende Rückgewinnung sowie der hohe Betriebsdruck sind Herausforderungen für eine nachhaltige industrielle Anwendung.^[81] Ein weiterer industrieller Syntheseweg ist der Mitsubishi-Prozess, bei dem Methanol über einen Cu-basierten Katalysator zu MF dehydriert und H₂ als wertvolles Nebenprodukt gewonnen wird (Schema 3).^[84–87] Für diese endotherme Reaktion ist die thermodynamische Limitierung die größte Herausforderung, da sie zu geringen MF-Ausbeuten führt.



Schema 3. Nicht-oxidative Dehydrierung von Methanol zu MF über FA als Zwischenstufe.

Es wird angenommen, dass metallische Cu-Spezies die aktiven Zentren für die Methanol-Dehydrierung sind.^[88,89a,87,86,89b,90] Yang *et al.* untersuchten den Mechanismus der Dehydrierung von Methanol zu MF über einen Cu-Katalysator und zeigen, dass Methanol zunächst an Cu⁰-Stellen zu FA dehydriert wird.^[88] Anschließend reagiert FA mit Methoxy-Spezies, die an der Cu⁰-Oberfläche adsorbiert sind, und nicht über den Tishchenko-Mechanismus (Dimerisierung von zwei FA Molekülen). Außerdem katalysieren Cu⁺-Spezies die Zersetzung von FA in CO und H₂. Weitere bekannte Synthesewege für die Herstellung von MF sind die oxidative Dehydrierung von Methanol,^[91] die Hydrierung und Kondensation von CO₂ mit Methanol,^[92] die Veresterung von Methanol und Ameisensäure,^[93] sowie die elektrokatalytische^[94] und die photokatalytische^[95] Synthese ausgehend von Methanol. Kürzlich wurde auch die direkte Synthese von MF aus CO₂ und H₂ (und Methanol) unter Verwendung eines homogenen Ru-Phosphin-Katalysators^[96] sowie eines festen, molekularen Ru-Phosphinpolymer-Katalysators^[97] berichtet.

2.4 Dimethoxymethan

2.4.1 Verwendung

Neben DME und MF kann auch DMM aus Methanol hergestellt werden. Es wird als Lösungsmittel und als Rohstoff in der Pharmazie und Duftstoffherstellung verwendet.^[98] Zudem kann es aufgrund seiner geringen Toxizität das giftige FA als Einbalsamierungsmittel ersetzen.^[99] Im Rahmen einer nachhaltigen Methanolökonomie wird DMM, ähnlich zu DME

und MF, zudem als erneuerbarer H₂-Träger diskutiert.^[100] Die meiste Aufmerksamkeit in der Forschung haben DMM bzw. dessen längere Homologe (OME_x, z.B. OME₃₋₅) jedoch als nachhaltiges Dieseladditiv bzw. -ersatz erlangt. Diese Anwendung wird im folgenden Abschnitt genauer behandelt.

2.4.1.1 Nachhaltiges Dieseladditiv

Im Dieselmotor wird der Treibstoff über Kompression entzündet, d.h. Luft wird in den Verbrennungszyylinder angesaugt und anschließend durch einen Kolben stark komprimiert, sodass sich die Temperatur erhöht. In diese erhitzte, komprimierte Luft wird der Treibstoff eingespritzt und dadurch entzündet. Ist die Luftmenge zu gering oder sind die Temperaturen zu niedrig, verbrennt der Dieseltreibstoff nicht vollständig und es bildet sich Ruß. Im Gegensatz dazu verbrennt aufgrund der hohen Temperaturen im Zündkolben bei zu hoher Luftmenge auch der Stickstoff aus der Luft, sodass Stickoxide (NO_x) entstehen. Diese Dilemma-Situation wird als Ruß-NO_x-Schere bezeichnet (Abbildung 3).^[101,10] Für herkömmlichen Dieseltreibstoff existieren daher zahlreiche Optimierungsansätze, um einen Kompromiss der Verbrennungsbedingungen sowie einer möglichst homogenen Vermischung des eingespritzten Treibstoffs zu erreichen, sodass die Ruß- und NO_x-Emissionen minimiert werden.^[102] Gänzlich verhindern lassen sich diese gesundheitsschädlichen Abgasemissionen,^[11] deren Grenzwerte im Rahmen der Euro Abgasnorm reguliert sind,^[103] bei ausschließlicher Verwendung von Dieseltreibstoff allerdings nicht.

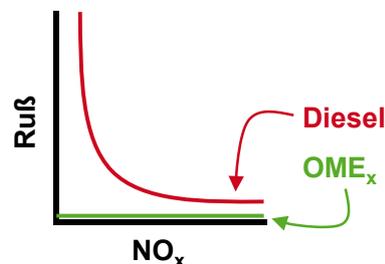


Abbildung 3. Schematischer Verlauf der Ruß-NO_x-Schere für Dieseltreibstoff bzw. OME_x-Treibstoff im Dieselmotor.

Eine Möglichkeit, die Ruß-NO_x-Schere im Dieselmotor außer Kraft zu setzen, ist die Beimischung oder Substitution von O-haltigen Kohlenwasserstoffverbindungen,^[104] wie z.B. DMM oder OME_x.^[57] Diese Etherverbindungen unterdrücken die Bildung von Ruß aufgrund ihres hohen O-Anteils sowie des Fehlens von C-C Bindungen, sodass die Ruß-NO_x-Schere außer Kraft gesetzt und die Emissionen beider Schadstoffe erheblich gesenkt werden können (Abbildung 3).^[16,105] Interessanterweise spielt die Kettenlänge der OME_x bei Verwendung als Dieseladditiv im Hinblick auf die Schadstoffreduktion eine untergeordnete Rolle, sodass die Schadstoffreduktion von DMM vs. OME₃₋₅ bei Verwendung als Dieseladditive nahezu identisch ist.^[12] Omari *et al.* zeigen, dass eine 35-vol% DMM-Dieselmischung den besten Kompromiss aus Minimierung der Rußemissionen (-90%) und Verschlechterung der

Treibstoffeigenschaften (z.B. Heizwert (-15%)) liefert.^[106] Neben dem geringeren Brennwert von OME_x im Vergleich zu Dieseltreibstoff^[107] ist die (noch) teure Herstellung eine Hürde für die Implementierung, vor allem im Vergleich zu anderen nachhaltig herstellbaren Treibstoffen wie H₂, Methanol, DME oder Fischer-Tropsch-Diesel.^[108] Laut Pitsch *et al.* ist die signifikante Emissionsreduktion während der Verbrennung jedoch ein entscheidender Vorteil für die Verwendung von OME_x als Dieseladditiv. Somit könnten sie als komplementäre Technologie neben batteriebetriebenen Fahrzeugen angewendet und zur Defossilisierung bestehender Flotten und Einhaltung der Euro-Emissionsgrenzwerte genutzt werden.^[15] Dabei ist aber eine Verbesserung der Produktionseffizienz, insbesondere die Weiterentwicklung der neueren, H₂-effizienten Produktionsstrategien von OME_x, notwendig.

Im Vergleich zu DMM stellen die langkettigen OME₃₋₅ aufgrund ihrer Diesel-ähnlichen physikochemischen Eigenschaften (Viskosität, Cetanzahl, Dampfdruck etc.) die vielversprechenderen Dieseleratzstoffe dar.^[109,13,107] Für eine Anwendung müssen jedoch die energieintensive Herstellung, die Schulz-Flory-Produktverteilung der OME-Kettenlänge während der Synthese, sowie die Bildung von Wasser als unerwünschtes Nebenprodukt und seine Abtrennung verbessert werden.^[110a,111,112,110b,110c] Trotz vielversprechender Forschung für die nachhaltigere Herstellung von OME₃₋₅, z.B. aus CO₂ und H₂^[113,111] oder mit anschließender Wasserabtrennung über eine reaktive Destillation,^[114] ist DMM vorteilhafter bei Verwendung als Dieseladditiv, da seine Herstellung energieeffizienter ist.^[17,115,113,112,15] Abgesehen davon ist DMM eine wichtige Plattformchemikalie, um OME₃₋₅ herzustellen.^[116] Deutz *et al.* zeigen in einer Lebenszyklus-Analyse, dass durch den Ersatz von 24 Gew.-% Diesel durch DMM die Auswirkung auf die globale Erderwärmung um 22% reduziert werden kann, während gleichzeitig die NO_x- und Rußemissionen um 43% bzw. 75% gesenkt werden.^[17] Die nachhaltige Herstellung von DMM ermöglicht es außerdem, Überschussenergie im Zuge des Ausbaus erneuerbarer Energien und der damit einhergehenden Energiefluktuationen zu speichern (*Power2X*).^[5]

2.4.2 Industrielle Synthese: Oxidative Route

Bei den industriell etablierten Syntheserouten von DMM wird Methanol als Edukt verwendet, welches über sequenzielle Reaktionen zunächst zu FA oxidiert wird und anschließend mit zwei weiteren Methanolmolekülen acetalisiert und kondensiert (Schema 1a und b).^[33,117,118] Diese beiden Schritte können entweder unabhängig in zwei separaten Reaktoren (Schema 1a) ablaufen, was die meiste industrielle Anwendung findet,^[119] oder gekoppelt in einem Reaktor (Schema 1b).^[23] Dabei werden für die Methanoloxidation zu FA Ag-^[118,120-122] oder FeMo-Katalysatoren^[19] verwendet. Die anschließende Acetalisierung und Kondensation zu DMM wird über Säuren wie HCl, H₂SO₄ oder FeCl₃ katalysiert.^[123] Da die Verwendung dieser Mineralsäuren aber eine schwierige Abtrennung und viel Abfall mit sich zieht, wird an der

Implementierung von festen Säuren in diesem Schritt geforscht, z.B. Zeolithe,^[124,125] Ionen-Austauschharze^[126] oder Heteropolysäuren.^[127] Die Synthese von Methanol zu DMM in einem Schritt benötigt einen bifunktionellen Katalysator mit oxidierender und saurer Funktionalität.^[128,23,24] Die dafür untersuchten Katalysatoren lassen sich in Edelmetalle (Ru^[129]- und Re^[130]-basiert) und unedle Metalle (V^[131,22]- und Mo^[20]-basiert) einteilen. Diese etablierten Prozesse wurden stark optimiert, sodass hohe Methanolumsätze von über 95% und hohe DMM-Selektivitäten erzielt werden.^[33] Trotz der hohen katalytischen Leistungen und Prozessreife liegt der größte Nachteil der etablierten Routen im Verlust von wertvollem H₂ als H₂O während der Oxidation von Methanol zu FA, was zu einer geringen Nutzungseffizienz von H₂ führt. Die H₂-Effizienz spielt allerdings bei der Exergieeffizienz und dem CO₂-Fußabdruck der gesamten Prozesskette für die DMM-Produktion eine Schlüsselrolle, wie durch LCA- und Prozessmodellierungsstudien aufgezeigt wurde.^[17,115,132,111,15]

2.4.3 H₂-effiziente Synthese über die nicht-oxidative Dehydrierung

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, ist die H₂-Effizienz von chemischen Reaktionen und Prozessen ein entscheidender Faktor für die Wirtschaftlichkeit im Rahmen einer nachhaltigen Methanolökonomie. Im Gegensatz zur etablierten, oxidativen Umwandlung von Methanol zu DMM, bei der wertvoller H₂ zu H₂O oxidiert wird, bietet sich stattdessen die NOD von Methanol zu DMM an.^[24–26] Ähnlich wie die etablierten, oxidativen Syntheserouten von Methanol zu DMM verläuft die NOD von Methanol zu DMM ebenfalls über die Umwandlung von Methanol zu FA und anschließende Acetalisierung und Kondensation mit zwei weiteren Methanolmolekülen zu DMM (Schema 1c). Der entscheidende Unterschied liegt im ersten Schritt, bei dem in der NOD das Methanol zu FA dehydriert und der entstehende H₂ nicht zu H₂O oxidiert wird, sondern als wertvolles Koppelprodukt erhalten bleibt. Im folgenden Abschnitt (2.4.3.1) wird zunächst die Thermodynamik der NOD von Methanol zu DMM und die sich daraus ergebenden Herausforderungen diskutiert. Anschließend werden die für diese Reaktion berichteten bifunktionellen Katalysatoren (Abschnitt 2.4.3.3) bzw. möglicherweise geeignete Katalysatoren mit dehydrierender (Abschnitt 2.4.3.4) und saurer Funktionalität (2.4.3.5) dargestellt.

2.4.3.1 Thermodynamik

Die NOD von Methanol zu FA ist endotherm, wie anhand der stark positiven Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\theta$ und Gibbs-Energie $\Delta_r G^\theta$ deutlich wird (Nr. 1, Tabelle 1).^[31] Dieser Schritt benötigt somit normalerweise hohe Temperaturen (> 500 °C) bzw. verläuft bei niedrigen Temperaturen (≤ 250 °C) üblicherweise mit vernachlässigbar geringem Methanolumsatz.^[24] Wird dieser Schritt jedoch mit der thermodynamisch günstigeren Acetalisierung und Kondensation gekoppelt (Nr. 2, Tabelle 1), kann das die Dehydrierung von Methanol zu FA begünstigen und thermodynamisch die Bildung von DMM ermöglichen, wie

die deutlich verringerte Reaktionsenthalpie und Gibbs-Energie zeigen (Nr. 3, Tabelle 1). Darüber hinaus steigt der Gleichgewichtsumsatz von Methanol in der NOD zu DMM mit steigender Temperatur von 100 bis 600 °C stetig von 5,5 auf 15,6% an (Abbildung 4).^[31] Allerdings muss beachtet werden, dass im thermodynamischen Gleichgewicht ohne Katalysator und unabhängig von der Temperatur nur die Nebenprodukte DME (Nr. 4, Tabelle 1) und MF (Nr. 6, Tabelle 1) und kein DMM gebildet werden.^[31] Somit ist für die selektive Bildung von DMM über die NOD von Methanol ein höchstselektiver Katalysator nötig, der die Bildung von DME und MF effektiv unterdrückt.

Tabelle 1: Thermodynamische Daten der NOD von Methanol zu DMM sowie der möglichen Nebenreaktionen. Die Abweichung für den Wert für $\Delta_r H^\theta$ in Eintrag Nr. 3 von der Summe aus Nr. 1 und 2 ergibt sich aufgrund einer Rundungsdifferenz. Verwendung der Tabelle mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry (Great Britain) aus der Publikation von Sun et al.,^[31] Erlaubnis erteilt durch Copyright Clearance Center, Inc.

Nr.	Reaktion	$\Delta_r H^\theta$ (298 K, g)	$\Delta_r G^\theta$ (298 K, g)
		[kJ/mol]	[kJ/mol]
1	$\text{CH}_3\text{OH (g)} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$	+92,4	+59,7
2	$\text{CH}_2\text{O (g)} + 2 \text{ CH}_3\text{OH (g)} \rightleftharpoons \text{DMM (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$	-79,4	-27,8
3	$3 \text{ CH}_3\text{OH (g)} \rightleftharpoons \text{DMM (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$	+12,8	+31,9
Nebenreaktionen			
4	$2 \text{ CH}_3\text{OH (g)} \rightleftharpoons \text{DME (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$	-24,1	-16,8
5	$\text{CH}_3\text{OH (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)}$	+90,5	+25,2
6	$2 \text{ CH}_3\text{OH (g)} \rightleftharpoons \text{MF (g)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)}$	+46,5	+26,5
7	$\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$	+41,2	+67,6

Aufgrund der thermodynamischen Limitierung der NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase ist selbst unter Annahme eines 100% selektiven Katalysators bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C ein Methanolumsatz von nur 7,6% erzielbar (Abbildung 4). Prozessberechnungen unter Verwendung des Cu/H β -Katalysators von Sun *et al.*, mit dem ein Methanolumsatz von 3,6% und eine DMM-Selektivität von 80,3% erzielt werden, zeigen allerdings eine um 3 Prozentpunkte höhere Exergieeffizienz (76%) als für den etablierten, zweischrittigen oxidativen Prozess, wenn das Nebenprodukt MF weiterverwendet und nicht verbrannt wird.^[31] Die verbesserte Exergieeffizienz trotz der niedrigen DMM Ausbeute ergibt sich durch die hohe H₂-Effizienz der NOD im Vergleich zum oxidativen Prozess. Für eine ökonomische technische Umsetzung der NOD von Methanol zu DMM ist dabei eine weitere Erhöhung der DMM-Ausbeute zentral, was durch Verbesserungen des Katalysators oder Reaktor- und Prozessoptimierung erreicht werden kann.

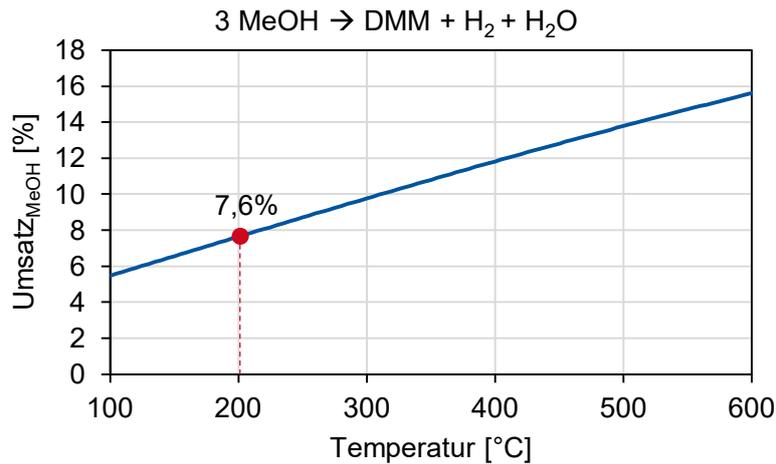


Abbildung 4. Gleichgewichtsumsatz in der NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase unter Annahme eines 100% selektiven Katalysators zu DMM.^[31]

2.4.3.2 Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts mittels Membranreaktoren

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, führt die thermodynamische Limitierung zu geringen DMM-Ausbeuten in der NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase. Eine Möglichkeit, diese Limitierung zu umgehen, ist die *in situ* Abtrennung von H_2 vom Reaktionsgemisch, da so basierend auf dem Prinzip von Le Chatelier das thermodynamische Gleichgewicht in Richtung der Produktseite verschoben werden kann. Eine solche *in situ* Abtrennung ist mittels eines Membranreaktors möglich, dessen Funktionsweise schematisch in Abbildung 5 dargestellt ist.^[133] Dieser enthält eine semipermeable Membran, die einen selektiven Massentransport erlaubt, sodass bestimmte Moleküle aus dem Feed abgetrennt werden können (Permeat), während die restlichen Moleküle des Feeds im Retentat verbleiben. Ein Sweep auf der Permeat-Seite ermöglicht einen kontinuierlichen Strom, über den das Permeat abtransportiert werden kann.

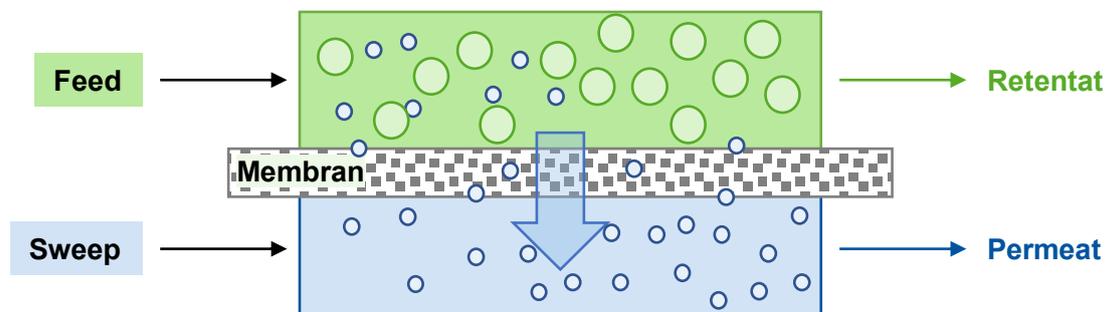


Abbildung 5. Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Membranreaktors, nach Melin et al.^[133]

Die H_2 -Abtrennung mittels Membranen wurde bereits intensiv erforscht und verschiedene Membranmaterialklassen in Reviews diskutiert.^[134–136] In einem Temperaturbereich von 200 – 600 °C sind vor allem mikroporöse Keramiken, wie Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 etc., sowie Metalle,

wie Pd oder Pd-Legierungen, als Membranen für die H₂-Abtrennung geeignet.^[137,135] Die Kombination dieser beiden Materialklassen ergibt selektive und attraktive Kompositmembranen, z.B. Pd-beschichtetes Al₂O₃, da so die dissoziative Adsorption von H₂ auf Pd mit dem kostengünstigen und stabilen Keramikträger kombiniert wird.^[138,139] Solche Pd- oder PdAg-beschichteten Al₂O₃-Kompositmembranen können mittels stromloser Beschichtung (*electroless plating deposition*, EPD) hergestellt werden und erreichen selektive H₂-Abtrennungen für Mischungen von H₂:N₂,^[140,141,138] H₂:N₂:CO₂,^[142] in Reformierungsprozessen von CH₄^[143] oder Ethanol^[144] und für Gasgemische aus der Biomassevergasung.^[139] Des Weiteren wurde eine erfolgreiche Verschiebung des Gleichgewichts über die thermodynamische Limitierung hinaus bereits bei anderen thermodynamisch limitierten Reaktionen erfolgreich realisiert, beispielsweise bei der Dehydrierung von Propan zu Propylen^[145] oder in der Wassergas-Shift-Reaktion.^[146]

2.4.3.3 Bifunktionelle Katalysatoren für die NOD von Methanol zu DMM

Um die NOD von Methanol zu DMM zu katalysieren, benötigt ein geeigneter Katalysator sowohl aktive Stellen für die Dehydrierung von Methanol als auch für die anschließende Acetalisierung und Kondensation zu DMM. Typische Dehydrierungsfunktionalitäten auf heterogenen Katalysatoren sind Metall-NP,^[27] während Acetalisierungen bzw. Kondensationen üblicherweise Säure-katalysiert ablaufen.^[147] Allerdings katalysieren diese Funktionalitäten jeweils auch die unerwünschten Nebenreaktionen zu MF bzw. DME.^[24,31] Somit müssen diese beiden Funktionalitäten eines Katalysators für die NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase systematisch optimiert werden, um eine hohe Aktivität und Selektivität zu DMM zu erreichen.

Es existieren bisher nur wenige Publikationen zu bifunktionellen Katalysatoren für die NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase.^[24,25] Palkovits *et al.* meldeten 2018 ein Patent für das Verfahren der NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase über einen heterogenen Katalysator an.^[148] Kurz danach veröffentlichten To *et al.* eine Studie zur NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase über Cu-beladene Mischoxidkatalysatoren (Si-, Al- oder Zr-basiert).^[149] Dabei wird die höchste DMM-Selektivität von 12,0% mit einem Cu/ZrAlO-Katalysator bei einem Methanolumsatz von 24,7% erzielt. Palkovits und Mitarbeiter untersuchten verschiedene Cu/Zeolith-Katalysatoren, wobei über einen Cu/H β (836)-Katalysator mit niedriger Cu-Beladung von 0,4 bzw. 0,7 Gew.-% die zu diesem Zeitpunkt höchste berichtete DMM-Selektivität von 89,2% bzw. 80,3% bei einem Methanolumsatz von 1,9% bzw. 3,6% erzielt wird.^[31] Hierbei katalysieren die Cu-Zentren die Dehydrierung von Methanol zu FA, während die anschließende Acetalisierung und Kondensation mit Methanol zu DMM von den sauren Zentren des Zeolithen katalysiert wird. Dabei ist die räumliche Nähe der dehydrierenden und sauren Zentren von Vorteil für eine hohe DMM-Selektivität, doch auch

über eine physische Mischung von Cu/SiO₂ und H β -Zeolith wird DMM mit einer Selektivität von 28% gebildet. Für den Cu/H β -Katalysator werden dabei dynamische Veränderungen der Produktselektivitäten und eine lange Induktionszeit von 13 h für die Ausbildung der hohen DMM-Selektivität beobachtet, für die die dynamischen Veränderungen der Cu-Spezies unter Reaktionsbedingungen verantwortlich gemacht werden. Weitere Studien der Arbeitsgruppe zur Optimierung und zum Verständnis der Struktur-Aktivitätsbeziehung des Cu/H β -Katalysators zeigen, dass die Ausbildung eines optimalen Verhältnisses der Cu⁰/Cu⁺-Spezies sowie die Ausbildung von schwachen Lewis-Säurestellen durch die Dealuminierung des H β -Zeolithen optimal für die hohe DMM-Selektivität sind.^[32] Kürzlich publizierten Ren *et al.* einen höchstselektiven Katalysator, bei dem Sulfat-Ionen auf Metalloxidträgern wie ZrO₂ immobilisiert werden und als Ankerpunkte für einzelne Cu-Atome dienen.^[150] Der optimierte Cu/Sulfat-ZrO₂-Katalysator produziert DMM mit der bisher höchsten berichteten Selektivität von 95,16% bei einem Methanolumsatz von 2,98% bei 200 °C. Dabei koordinieren die O-Atome der Sulfat-Ionen mit Cu, sodass sich Cu-O₄-Einzelatomspezies bilden, an denen Methanol zu FA dehydriert wird. Da diese Cu-O₄-Spezies eine geringe Adsorptionsaffinität zu FA aufweisen, wird die Zersetzung von FA zu CO und H₂ unterdrückt. Für die DMM-Bildung reagiert FA mit Methanol an Lewis-sauren Zr⁴⁺-Zentren zu DMM. Die Lewis-Säurefunktionalität der Zr⁴⁺-Spezies erklären die Autoren mit dem Abzug der Elektronendichte von Zr⁴⁺ durch die Sulfat-Ionen. In einer weiteren Studie der Arbeitsgruppe zeigt Cu-beladenes, mit einer sulfonierten ZrO₂-Dünnschicht beschichtetes SBA-15 eine hohe DMM-Ausbeute von 4,69% (93,16% Selektivität) in der NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase.^[151] Die beobachtete Katalysatordeaktivierung führen die Autoren auf die Besetzung der aktiven Stellen durch Wasser zurück. Durch Beimischung eines hydrophoben Polymers zum Katalysator kann die Katalysatordeaktivierung über eine Laufzeit von 24 h verhindert werden.

Die bisher publizierten Katalysatorsysteme basieren somit alle auf Cu als dehydrierendem Metall, welches auf (Lewis-)saure Trägermaterialien (Zeolithe oder (sulfonierte) Metallmischoxide) aufgebracht wird. Während für die Cu/Zeolith-Katalysatoren von Palkovits und Mitarbeitern lange Induktionszeiten beobachtet werden, die durch die *in situ* Veränderungen der Cu⁰/Cu⁺-Spezies erklärt werden, weisen die anderen Katalysatorsysteme (Cu-beladene (sulfonierte) Metallmischoxide) keine derartigen dynamischen Veränderungen des Produktspektrums auf. Daraus lässt sich schließen, dass die Metall-Trägerwechselwirkung (*metal support interaction, MSI*) zwischen Cu und Zeolith im Vergleich zu Cu und (sulfoniertem) Metallmischoxid die dynamischen Veränderungen der katalytisch aktiven Zentren begünstigt.

Da es bisher wenige Studien zu bifunktionellen Katalysatoren für die NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase gibt, bietet es sich an, den Stand der Technik für die einzelnen beiden katalytischen Funktionalitäten (d.h. dehydrierend bzw. sauer) zu untersuchen. Aus der

Kombination der dadurch gewonnenen Erkenntnisse können neue, bifunktionelle Katalysatorsysteme entwickelt werden. Die folgenden Abschnitte 2.4.3.4 bzw. 2.4.3.5 behandeln deshalb den Stand der Technik von heterogenen Katalysatoren mit dehydrierender bzw. saurer Funktionalität.

2.4.3.4 Katalysatoren mit dehydrierender Funktionalität

Für die Dehydrierung von Methanol zu FA in der Gasphase sind aktive Cu-, Ag- und ZnO-Zentren bekannt und in Review-Artikeln diskutiert.^[28,27] Ebenso ist die dehydrierende Aktivität von geträgerten Au-Zentren bekannt.^[152–154] Diese Metalle zeichnen sich, z.B. im Vergleich zu Elementen der Eisen-Platin-Gruppe, die typischerweise für Dehydrierungsreaktionen verwendet werden,^[155] durch eine geringere dehydrierende Aktivität aus, was für die selektive Dehydrierung von Methanol zu FA und Unterdrückung der weiteren Dehydrierung zu CO von Vorteil ist.^[27]

FA wird in der Industrie zu einem Großteil über die oxidative Dehydrierung von Methanol über einen Ag-Vollkatalysator hergestellt (Abschnitt 2.4.2).^[156,118,33,117,120–122] Dabei sind Ag-basierte Katalysatoren auch in der NOD von Methanol zu FA aktiv.^[27,28] Interessanterweise ist die Adsorption von Methanol auf eine reine Ag-Oberfläche sehr schwach, wird aber durch adsorbierte O-Spezies verbessert, welche durch eine vorherige thermische Behandlung an Luft gebildet werden können.^[157,118] Dabei werden drei verschiedene mit Ag interagierende Sauerstoffspezies unterschieden: schwach adsorbierter, molekularer Sauerstoff auf der Ag-Oberfläche (O_α) sowie in den Ag-Bulk diffundierte O-Spezies (O_β), die in die subatomaren Zwischengitterstellen der Ag-Oberfläche diffundieren können (O_γ).^[28,118,158] Dabei wird angenommen, dass die selektive NOD von Methanol zu FA von den O_γ -Spezies katalysiert wird, während O_α -Spezies nur in Gegenwart von O_2 (also in der oxidativen Dehydrierung) aktiv sind und zur vollständigen Oxidation von Methanol zu CO_2 und H_2 führen.^[157,158,118] Hohe Selektivitäten zu FA in der NOD von Methanol sind in der Literatur hauptsächlich für Ag-Trägerkatalysatoren bekannt. Dong *et al.* stellen eine hohe Selektivität zu FA (~ 100%) bei einem hohen Methanolumsatz von 70% über einem Ag/Kaolin-Katalysator bei 600 °C fest.^[159] Des Weiteren können Mischoxidträgermaterialien (SiO_2 - MgO ^[160], SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO ^[161] oder SiO_2 - MgO - Al_2O_3 ^[162]) durch ihre Säure-Base-Eigenschaften die Dehydrierung von Methanol über Ag unterstützen.^[163] Dabei sind Ag-Beladungen von 20 Gew.-% optimal für hohe FA-Ausbeuten.^[159,162,160,161]

Es gibt viele Anwendungen für Cu-basierte, dehydrierende Katalysatoren. Wie in Abschnitt 2.4.3.3 beschrieben, sind alle berichteten bifunktionellen Katalysatorsysteme für die NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase Cu-basiert.^[148,151,150,32,31,149] Zudem wird die industrielle Dehydrierung von Methanol zu MF über Cu katalysiert (Abschnitt 2.3.2).^[87,86,85,84,80] Dabei ist die Natur der katalytisch aktiven Cu-Spezies in Dehydrierungsreaktionen Gegenstand der

aktuellen Forschung, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde. Des Weiteren wurden Synergien zwischen geträgerten Cu-NP und den Säure- bzw. Base-Funktionalitäten des Trägermaterials gefunden, die die dehydrierenden Eigenschaften verbessern, z.B. in der Dehydrierung von Methanol zu MF über Cu/ZSM-5^[90] oder Cu/MgO.^[86]

Geträgerte Au-NP katalysieren ähnlich zu den oben erwähnten Cu- und Ag-basierten Katalysatoren oxidative Dehydrierungen, wie die von Methanol zu FA, was in verschiedenen Review-Artikeln diskutiert wird.^[152,154,153] Kürzlich publizierten Cao *et al.* die Verwendung von Au-Einzelatomkatalysatoren in der NOD von Methanol zu MF, wobei bei 180 °C eine Selektivität zu MF von 100% erzielt wurde.^[164]

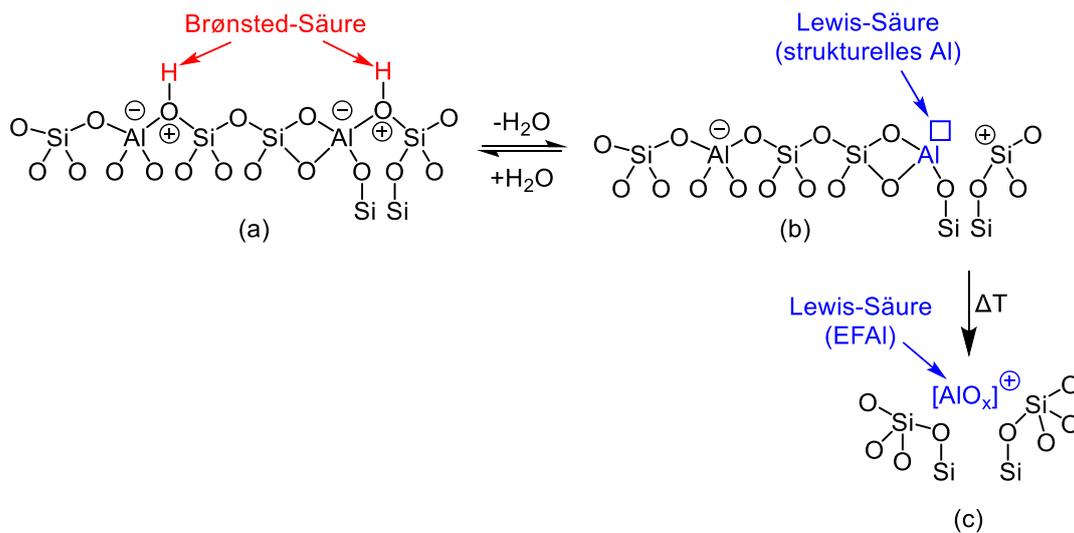
Cheng *et al.* untersuchten die Zersetzung von Methanol an ZnO-Einkristall-Oberflächen.^[165] Hierbei fanden sie eine Struktursensitivität, d.h. Methanol zersetzt sich an der polaren (0001) Oberfläche zu FA, CO und H₂, während die nichtpolare Oberfläche (10 $\bar{1}$ 0) nur die Zersetzung in CO und H₂ katalysiert. Darauf basierend optimierten Sagou *et al.* die Synthesemethode eines ZnO/SiO₂ Katalysators, der in der Gasphasen-NOD von Methanol zu FA eine Selektivität von 90% bei einem Umsatz von 50% erzielt.^[166] Später stellten Mušič *et al.* einen stabilen ZnO(20 Gew.-%)/SiO₂ Katalysator für die NOD von Methanol zu FA in der Gasphase her, der eine Selektivität von 80% zu FA bei einem Umsatz von 26% aufweist.^[167]

2.4.3.5 Katalysatoren mit saurer Funktionalität

Acetalisierungen und Kondensationen verlaufen typischerweise Säure-katalysiert. Die Säure-Funktionalität kann bei bifunktionellen, heterogenen Katalysatoren durch ein Trägermaterial mit sauren Zentren eingebracht werden. Die bisherigen Studien zu bifunktionellen Katalysatoren in der NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase deuten darauf hin, dass schwache, Lewis-saure Zentren des Trägermaterials zu einer hohen DMM-Selektivität führen, z.B. auf dem (dealuminierten) Cu/H β -Zeolithen^[31,32] oder dem Cu-beladenen, sulfonierten ZrO₂-Katalysator.^[150,151] Die genaue Struktur der (Lewis)-sauren, aktiven Zentren dieser Materialien ist jedoch noch nicht vollständig verstanden, was eine präzise Katalysatoroptimierung erschwert. Auf Basis der bisherigen Kenntnisse bieten sich allerdings solche Materialklassen als potenzielle Trägermaterialien an, deren (Lewis-)saure Eigenschaften maßgeschneidert werden können. Hierfür sind Zeolithe, reduzierbare primäre Metalloxide oder binäre Metallmischoxide bekannt, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Alumosilikate, die zahlreiche Anwendungen als saure Katalysatoren in der petrochemischen Industrie und Forschung finden.^[168,169] Dreidimensionale Zeolith-Kristallgitter sind aus tetraedrischen, primären Baueinheiten [TO₄] zusammengesetzt, bei denen das Zentralatom („T-Atom“, Si oder Al) tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben

ist.^[170] Aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszahl von Si^{4+} und Al^{3+} bildet sich eine negative Gitterladung durch jedes Al-Atom aus. Wird diese negative Gitterladung, die an den Al-Zentren lokalisiert ist, protoniert, entstehen verbrückte Brønsted-Säurezentren ($\text{Al}(\text{OH})^+-\text{Si}$) (Schema 4a). In deprotonierter Form bilden die ungesättigten Al^{3+} -Spezies im Kristallgitter Lewis-Säurezentren aus (Schema 4b). Durch thermische Behandlung können sich diese Al-Spezies aus dem Kristallgitter herauslösen und verschiedene Extragitter-Al-Spezies (*extra-framework Al*, *EFAI*) bilden, die Lewis-saure Eigenschaften besitzen (vereinfacht dargestellt in Schema 4c).^[171–174]

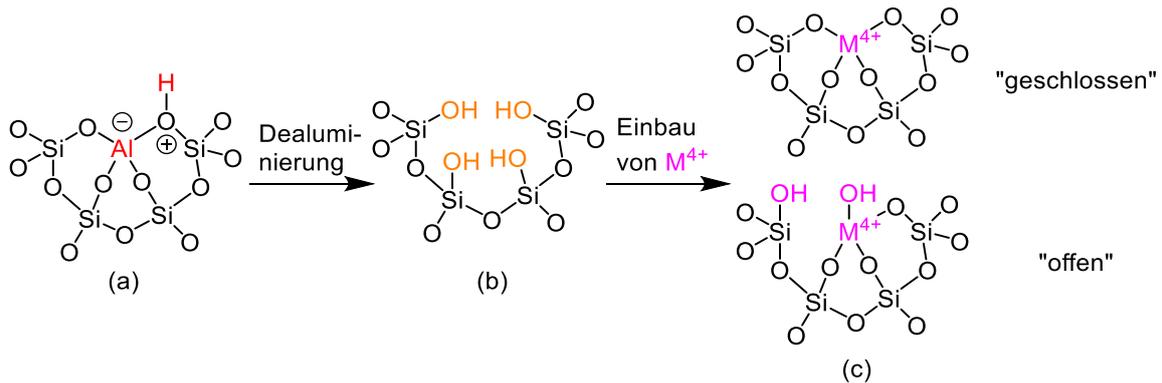


Schema 4. Struktur und Umwandlung von Brønsted- und Lewis-Säurezentren in Zeolithen. Brønsted-Säurezentren ergeben sich durch die Protonierung der negativen Gitterladung am Al-Zentrum (a). Durch Dehydroxylierung bzw. Temperaturbehandlung bilden sich ungesättigte Al^{3+} -Spezies im Gitter (strukturelles Al) (b), bzw. aus dem Zeolith-Gitter entfernte $[\text{AlO}_x]^+$ Spezies (EFAI), die als Lewis-Säurezentren agieren können (c).^[171–173]

Die Anzahl der Säurezentren korreliert somit mit der Anzahl der Al-Zentren und damit mit dem Si/Al-Verhältnis des Zeolithen. Je höher das Si/Al-Verhältnis ist, desto weniger Säurezentren sind vorhanden. Gleichzeitig steigt die Stärke der einzelnen Säurezentren bei Verringerung des Al-Gehalts, da die Elektronendichte von Al-Atomen, die hauptsächlich mit Si-Atomen wechselwirken, stärker abgezogen wird.^[173,175] Darüber hinaus beeinflusst die spezifische Kristallstruktur des Zeolithen dessen Fähigkeit, Gitterspannungen aufgrund der Ladungsverschiebungen durch die Deprotonierung auszugleichen.^[176,177] Die Säureeigenschaften von Zeolithen werden damit von verschiedenen Faktoren beeinflusst, deren Beitrag sich nicht immer klar voneinander abgrenzen lässt.

Es eröffnen sich somit verschiedene Möglichkeiten, die Säureeigenschaften von Zeolithen maßzuschneidern. Eine Methode, um die Säureeigenschaften von Zeolithen maßzuschneidern, ist die Variation des Si/Al-Verhältnisses des Zeolithen, beispielsweise über die post-synthetische Dealuminierung über eine Säurebehandlung^[178] oder eine thermische Dampfbehandlung.^[179] Durch die Dealuminierung werden die durch Al^{3+} verursachten Brønsted-Säurezentren entfernt und es bilden sich Silanolnester (Schema 5a und b). Die durch

die Dealuminierung verursachten Silanolnester besitzen laut Yi *et al.* schwache, Lewis-saure Eigenschaften.^[180] Für den Cu/H β -Katalysator in der NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase zeigen Mebrahtu *et al.*, dass eine Erhöhung des SiO₂/Al₂O₃-Verhältnisses von 25 auf 520 durch Säurebehandlung zur Entfernung aller detektierbaren Brønsted-Säurezentren führt und dass die verbleibenden, schwachen Lewis-Säurezentren für eine hohe DMM-Selektivität vorteilhaft sind.^[32] Durch die Dealuminierung bilden sich Defekte, z.B. EFAl-Spezies,^[172] die für den Cu/H β -Katalysator noch nicht auf atomarer Ebene verstanden wurden.



Schema 5. Entfernung von Brønsted-Säurezentren (a) eines Zeolithen durch Dealuminierung. Nach der Dealuminierung entstehen Silanolnester (b).^[181] In diese Silanolnester können Metallkationen eingebaut werden. Besitzen diese Metallkationen eine Oxidationszahl von M⁴⁺, bilden sich Lewis-Säurezentren aus, die offen oder geschlossen vorliegen können (c).^[182]

Werden die Al³⁺-Zentren von Zeolithen durch tetravalente Metalle (M⁴⁺, z.B. Sn⁴⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺ etc.) substituiert (werden sie also in die durch die Dealuminierung verursachten Silanolnester eingebaut), lassen sich die sauren Eigenschaften der Zeolithe maßschneidern.^[182] Die M⁴⁺-Zentren können dabei geschlossen (nur M-O-Si-Bindungen) oder offen (mit einer Hydroxylgruppe) vorliegen (Schema 5c). Die Lewis- bzw. Brønsted-sauren Eigenschaften hängen dabei stark vom jeweiligen Dotierungsmetall ab, wie Yang *et al.* in Dichtefunktionaltheorie-Studien (*density functional theory*, DFT) berechnen.^[183] Tang *et al.* untersuchten Sn-, Zr- und Ti-substituierte BEA Zeolithe als Katalysatoren in der Lewis-säurekatalysierten Ringöffnung von Epoxiden mit Aminen zur Bildung von β -Aminoalkoholen, wobei durch die Substitution mit Zr eine mittlere, optimale Lewis-Säurestärke und dadurch die höchste TON von 473 mol_{Epoxid}/mol_{Metall} erreicht wird.^[184]

Eine weitere interessante Materialklasse für saure Trägermaterialien sind leicht reduzierbare, primäre Metalloxide wie z.B. TiO₂, das leicht zu Ti³⁺ teilreduziert werden kann und somit eine intrinsische, schwache Lewis-Azidität besitzt.^[185–187] Die sauren Eigenschaften von TiO₂ können über Parameter wie Kristallstruktur,^[188] Morphologie,^[189] Herstellungsmethode^[190] oder Kalzinierungstemperatur^[191] maßgeschneidert werden.

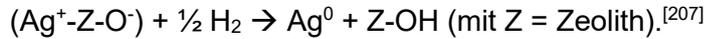
Wie bei Zeolithen, die aus Si⁴⁺ und Al³⁺ zusammengesetzt sind, führt die Dotierung eines Metalloxids mit einem Metall mit unterschiedlicher Oxidationszahl zur Bildung von sauren

Zentren. Tanabe *et al.* haben in den 1970er Jahren eine Hypothese aufgestellt, nach der die (Lewis- oder Brønsted-)sauen Eigenschaften der Oberfläche von binären Metallmischoxiden anhand der jeweiligen Elektronegativitäten und Koordinationszahlen der beiden Metalle vorhergesagt werden können.^[192] Die Gruppe hat auch binäre Metallmischoxide wie Al₂O₃-ZrO₂ in ihrer Zusammensetzung variiert und somit ihre sauren Eigenschaften maßgeschneidert.^[193] In der bereits erwähnten Studie von To *et al.* wurden verschiedene Cu-beladene, primäre und binäre Mischoxide (ZrO₂, Al₂O₃, ZrAlO, SiAlO) als Katalysatorträger in der NOD von Methanol zu DMM verwendet.^[149] Über Cu/Al₂O₃ wird DME mit 72,3% Selektivität als Hauptprodukt gebildet, während über Cu/ZrO₂ hauptsächlich MF mit einer Selektivität von 63,5% gebildet wird. Dies erklären die Autoren durch die starken Säurezentren von Al₂O₃, während ZrO₂ sehr schwache Säurezentren basierend auf Pyridin-adsorbierter Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (py-FTIR) aufweist. Werden Al und Zr in einem Mischoxid kombiniert, ergibt sich eine Verteilung der Lewis-Säurestärke, was sich in der Katalyse über Cu/ZrAlO in einer Verringerung der Selektivitäten zu DME (47,4%) bzw. MF (4,4%) zugunsten einer erhöhten DMM-Selektivität (12,0%) äußert.

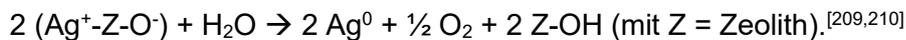
Amorphe, Si-Al-basierte Mischoxide (ASAs) werden ähnlich wie Zeolithe als Katalysatoren in der petrochemischen Industrie verwendet, beispielsweise für Säure-katalysierte C-H-Aktivierungen.^[194] Es wird angenommen, dass ASAs teilweise ähnliche Säurezentren wie Zeolithe aufweisen, z.B. verbrückte Si-(OH)⁺-Al Brønsted-Säurezentren.^[195] Insgesamt ist die Säurestärke von ASAs im Vergleich zu Zeolithen jedoch schwächer, da aufgrund der fehlenden kristallinen Struktur die Ladungsverschiebungen durch die Deprotonierung schlechter im Festkörper verteilt werden können.^[177,176] Die amorphe Struktur der ASAs führt auch zu sehr heterogenen Säurezentren bzw. Hydroxylgruppen, deren atomare Zusammensetzung und Umgebung noch immer Gegenstand aktueller Forschung sind.^[196,197] Abgesehen von der Si-Substitution durch Al, ähnlich wie in Zeolithen, werden in ASAs tetraedrische und oktaedrische Al-Oberflächenspezies sowie aggregierte Al-Spezies beobachtet,^[198] die alle unterschiedliche Lewis- oder Brønsted-saure Eigenschaften und Hydroxylgruppen besitzen können.^[196] Dabei können die Hydroxylgruppen und sauren Eigenschaften der ASAs über die Parameter der Synthesemethode (Sol-Gel)^[199,200] sowie über das Si/Al-Verhältnis^[201–203] und die Kalzinierungstemperatur^[198,204] beeinflusst werden.

Generell ist noch anzufügen, dass die Hydroxylgruppen und sauren Eigenschaften von Trägermaterialien im Allgemeinen auch von den auf ihnen geträgerten Metallen beeinflusst werden können. So stellen Hattori *et al.* für Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ und Co-Mo/SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren fest, dass sich beim Kontakt mit H₂ unter Reaktionsbedingungen durch die dissoziative H₂-Adsorption und Spillover auf den Katalysatorträger Protonen bilden, die die sauren Eigenschaften des Katalysators beeinflussen.^[205] Darüber hinaus verursachen die Reduktion bzw. Oxidation von geträgerten Metall-Spezies aufgrund der MSI auch

Ladungsverschiebungen auf der Trägermaterialoberfläche und beeinflussen somit potenziell dessen saure Eigenschaften.^[206] Ein Beispiel dafür sind Ag^+ -Spezies auf einem dehydrierten Zeolithen ($\text{Ag}^+\text{-Z-O}^-$). Die Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 mit H_2 kann nach Baker *et al.* die Hydroxylgruppen des Zeolithen regenerieren:



Chebbi *et al.* stellen entsprechend einen Einfluss der Reduktion von Ag^+ Spezies auf die sauren Eigenschaften von $\text{Ag}/\text{Zeolithen}$ fest.^[208] Darüber hinaus kann auch die Autoreduktion von Ag^+ zu Ag^0 die Oberflächenspezies des Zeolithen beeinflussen. Im Vorhandensein des Zeolith-Kristallwassers können bei der Autoreduktion von Ag^+ zu Ag^0 Brønsted-saure Zentren wieder hergestellt werden:



Außerdem können auch ionische Einzelatomspezies, z.B. Ag^+ , in Ionen-ausgetauschten Zeolithen als Lewis-saure Zentren reagieren.^[211] Auch für den $\text{Cu}/\text{H}\beta$ -Katalysator haben Mebrahtu *et al.* dynamische Veränderungen der Lewis-Säurekonzentrationen in Abhängigkeit der reduktiven bzw. oxidativen Behandlung sowie unter Reaktionsbedingungen festgestellt, die bisher jedoch nicht auf atomarer Ebene verstanden wurden.^[32]

Insgesamt lassen sich bei bifunktionellen, heterogenen Katalysatoren mit einem sauren Trägermaterial also wechselseitige Einflüsse der verschiedenen Funktionalitäten, z.B. durch dehydrierende Metalle wie Cu oder Ag, feststellen. Die katalytische Performanz dieser Materialien kann somit durch eine Überlagerung dieser wechselseitigen Einflüsse zustande kommen, die nicht immer klar voneinander zu trennen sind. Dies macht es herausfordernd, die aktiven Spezies auf atomarer Ebene zu verstehen und Struktur-Aktivitätsbeziehungen festzustellen.

3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines neuen Katalysator- und Reaktorsystems für die NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase. Ausgehend vom am Institut entwickelten Cu/H β -Katalysator^[32] sollen systematisch neue Katalysatoren mit verbesserter katalytischer Aktivität, DMM-Selektivität, Stabilität und Induktionsphase entwickelt werden. Dabei liegt der Fokus auch darauf, ein erweitertes Verständnis der Struktur-Aktivitätsbeziehungen des Cu/H β -Katalysators und der neuen Katalysatoren zu erlangen. Zusätzlich soll ein Konzept eines Membranreaktors für eine *in situ* Abtrennung von H₂ entwickelt werden, mit dem potenziell die thermodynamische Limitierung in der NOD von Methanol zu DMM überwunden werden kann.

Hierfür wird der bifunktionelle Cu/H β -Katalysator zunächst näher untersucht. In Vorversuchen werden seine Reproduzierbarkeit und Lagerungsfähigkeit getestet (Abschnitt 4.1.1). Anschließend wird untersucht, inwiefern die dehydrierende (Cu-Beladung) und saure (SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis des H β -Zeolithen) Funktionalität des Benchmark Cu/H β -Katalysators maßgeschneidert werden kann, um selektiv eines der wertvollen Produkte DME, MF oder DME aus der nicht-oxidativen Umsetzung von Methanol zu erhalten (4.1.2). Auf Basis dieser Erkenntnisse soll auch das Verständnis der Struktur-Aktivitätsbeziehungen erweitert werden. Diese Ergebnisse wurden kürzlich publiziert.^[212] Schließlich wird der Cu/H β -Katalysator mit Zr dotiert, um seine katalytische Performanz zu verbessern (Abschnitt 4.1.3).

In einem nächsten Schritt werden neue Katalysatormaterialien ausgehend vom Cu/H β -Katalysator entwickelt (Abbildung 6). Hierfür werden einerseits neue Metalle (Ag, Au, ZnO) auf den H β (520)-Zeolithen aufgebracht, die in der Literatur für ihre dehydrierenden Eigenschaften bekannt sind (Abschnitt 4.2.1).^[27,28,164] Der vielversprechendste Kandidat wird anschließend charakterisiert (Abschnitt 4.2.2) und im Hinblick auf seine katalytische Performanz in der NOD von Methanol zu DMM optimiert. Es werden Struktur-Aktivitätsbeziehungen festgestellt (Abschnitt 4.2.3). Diese Ergebnisse wurden kürzlich publiziert.^[213]

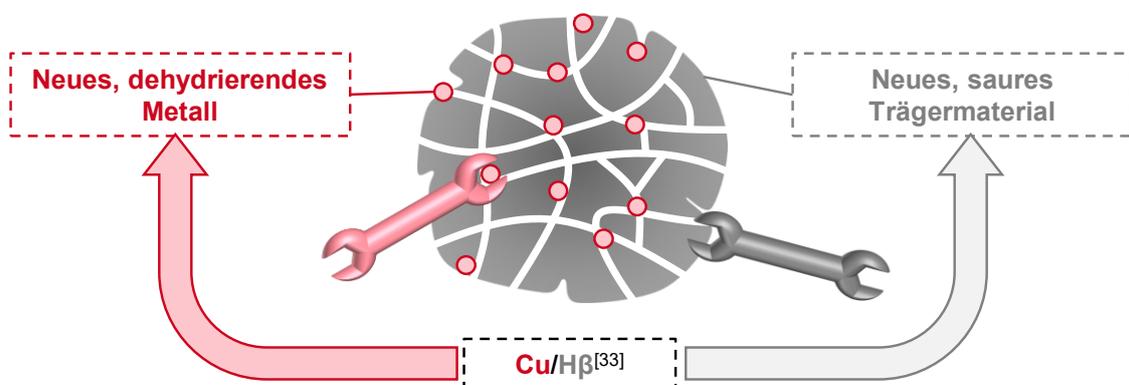


Abbildung 6. Strategie zur Entwicklung neuer bifunktioneller Katalysatoren für die NOD von Methanol zu DMM ausgehend vom Cu/H β -Katalysator.^[32] Es werden einerseits neue, dehydrierende Metalle auf den H β -Zeolithen aufgebracht. Andererseits werden neue, saure Trägermaterialien mit Cu beladen. Die Materialien werden jeweils in der NOD von Methanol zu DMM getestet.

Andererseits werden neue Trägermaterialien mit bekannten (Lewis-)sauren Eigenschaften mit Cu beladen und in der NOD von Methanol zu DMM getestet. Hierzu bieten sich primäre, reduzierbare Metalloxide wie TiO_2 an, die über intrinsische Lewis-saure Eigenschaften verfügen (Abschnitt 4.3.1), sowie verschiedene Kombinationen von binären Metallmischoxiden (Zr-Al (Abschnitt 4.3.2), Zn-Al (Abschnitt 4.3.3) und Si-Al (Abschnitt 4.3.4)), deren Lewis-saure Eigenschaften über ihre Elementzusammensetzung^[193,192] und Syntheseparameter^[204,198] maßgeschneidert werden können.

Doch selbst mit einem höchstselektiven Katalysator und vollem Umsatz im thermodynamischen Gleichgewicht bei relativ hohen Temperaturen (240 °C) liegt die DMM Ausbeute unter 10%.^[31] Eine vielversprechende Möglichkeit, diese Limitierung zu umgehen, ist eine *in situ* Abtrennung von H_2 vom Reaktionsgemisch, um das Gleichgewicht in Richtung DMM zu verschieben. Membranreaktoren mit einer Pd-beschichteten, porösen Keramikmembran sind diesbezüglich bereits bekannte Systeme^[142,214,138,143] und ein entsprechender Membranreaktor wird in dieser Arbeit konzipiert (Abschnitt 4.4). Insgesamt soll in dieser Arbeit ein leistungsstarkes katalytisches Verfahren entstehen, das einen energie- und H_2 -effizienten Zugang zu DMM als aussichtsreichem synthetischen Kraftstoff erlaubt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Benchmark Cu/H β -Katalysator

Die Entwicklung eines neuen Katalysatorsystems für die NOD von Methanol zu DMM erfolgt ausgehend von dem am Institut entwickelten und optimierten bifunktionellen Benchmark Cu/H β -Katalysator.^[31,32] Zunächst wird die Reproduzierbarkeit und der Einfluss der Lagerung des Cu/H β -Katalysators im Abschnitt 4.1.1 systematisch untersucht. Da die Struktur-Aktivitätsbeziehung des Cu/H β -Katalysators noch nicht vollständig entschlüsselt wurde, wird anschließend untersucht, inwiefern die Produktselektivität in der nicht-oxidativen Umsetzung von Methanol zu DME, MF oder DMM durch eine systematische Variation der dehydrierenden und sauren Eigenschaften des Cu/H β -Katalysators beeinflusst werden kann (Abschnitt 4.1.2). Um den Benchmark Cu/H β -Katalysator weiter zu verbessern, wird dieser schließlich im Abschnitt 4.1.3 mit Zr dotiert und der Einfluss auf die katalytische Performanz beleuchtet.

4.1.1 Vorläufige Tests zur Reproduzierbarkeit und Lagerung des Cu/H β -Katalysators

Teile der Daten dieses Abschnitts zur Untersuchung der Lagerungsfähigkeit wurden im Rahmen der Masterarbeit von Jens Fußhöller im Zeitraum von 15.02.2024 – 15.08.2024 (Arbeitskreis: Prof. Regina Palkovits) unter enger Betreuung von Natalia Simitsis erhoben.

Darstellung Eigenanteil:

Natalia Simitsis plante die Experimente zur Lagerungsfähigkeit des Cu/H β -Katalysators und Jens Fußhöller führte diese durch. Natalia Simitsis interpretierte die von Jens Fußhöller ausgewerteten Daten mit ihm in wissenschaftlicher Diskussion.

Um reproduzierbare und verlässliche Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit zu gewährleisten, wird der zuvor am Institut entwickelte und optimierte Benchmark Cu/H β -Katalysator^[31,32] für die NOD von Methanol zu DMM in Bezug auf seine Reproduzierbarkeit und Lagerungsfähigkeit untersucht. Hierfür wird die in früheren Studien optimierte Cu-Beladung von 1 Gew.-% auf dem dealuminierten H β (520)-Zeolithen mit einem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von 520 verwendet (= Cu1/H β (520)).^[32] In Abbildung 7 sind die Selektivität und Aktivität nach 1500 min Laufzeit der bisher von verschiedenen Mitarbeitern am Institut hergestellten Cu1/H β (520)-Katalysatorbatches aufgetragen. Die Abszisse in Abbildung 7 zeigt das Datum, an dem der jeweilige Cu1/H β (520)-Katalysatorbatch getestet wurde. Die Reaktionsverläufe sind in Abbildung 45 – 45, Appendix, dargestellt. In der Regel wurden die Katalysatoren direkt am Tag nach dem finalen Kalzinierungsschritt in der Reaktion getestet (vgl. Abschnitt 6.1.6). Für die Katalysatorsynthese wurden im Laufe der fünf Jahre verschiedene Chargen des NH₄ β -Zeolithen (Abcr) sowie des Cu-Präkursors Cu(NO₃)₂ * 3 H₂O (Acros) verwendet. Die Ergebnisse in den Jahren 2019 – 2020 wurden von Mebrahtu *et al.* publiziert und stellen den bisherigen Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysator dar, welcher mit Ausnahme des Batches vom

2020-02-17 nach 1500 min Laufzeit bei 200 °C eine DMM-Selektivität von $80,0 \pm 1,0\%$ bei einer katalytischen Aktivität von $4,67 \pm 0,18 \text{ mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h}/\text{g}_{\text{Kat}}$ aufweist.^[32] Es kann angenommen werden, dass das Material von 2020-02-17 einen Ausreißer darstellt und eventuell zu lange nach dem Kalzinierungsschritt gelagert wurde, was zu einer Veränderung der katalytischen Aktivität führt, wie später noch diskutiert wird. Der nächste Katalysatorbatch (2022-10-14), der im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und getestet wurde, zeigt eine starke Verringerung der katalytischen Aktivität ($0,98 \text{ mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$) bei etwa gleichbleibender DMM-Selektivität von 78,2%. Der Rückgang der katalytischen Aktivität kann auf eine verringerte Aktivität der dehydrierenden Zentren zurückgeführt werden, welche den ersten Schritt der Methanol-Dehydrierung zu FA katalysieren. Dies könnte für den Batch vom 2022-10-14 daran liegen, dass die verwendete Charge des $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Präkursors zu alt war und aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften womöglich Wasser adsorbiert hatte.^[215] Dadurch könnte die Cu-Beladung bei diesem Material zu niedrig sein, was die niedrige katalytische Aktivität erklären würde. Aus diesem Grund wurde für den Katalysatorbatch 2023-05-30 eine neue Charge des $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Präkursors desselben Herstellers verwendet. Dies führt ab diesem Zeitpunkt zu einem Anstieg der Aktivität auf durchschnittlich $5,05 \pm 0,23 \text{ mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h}/\text{g}_{\text{Kat}}$, was über der erzielten Aktivität des Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysators liegt. Zudem ist die DMM-Selektivität ($58,1 \pm 0,4\%$) zugunsten einer erhöhten MF Produktion ($38,6 \pm 1,3\%$ vs. $17,0 \pm 1,0\%$ für 2019 – 2020) verringert. Die Cu1/H β (520)-Katalysatorbatches, die ab 2023 hergestellt wurden, weisen also eine erhöhte dehydrierende Funktionalität auf. Nichtsdestotrotz sind die katalytischen Ergebnisse seit 2023-05-30 unter Verwendung der neuen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Charge reproduzierbar. Die Unterschiede zu den Ergebnissen, die 2019 – 2020 produziert wurden, könnten wie oben vermutet durch möglicherweise leicht variierende Cu-Beladungen auf den verschiedenen Cu1/H β (520)-Katalysatorbatches erklärt werden. Die Cu-Beladung aller einzelnen Katalysatorbatches wurden allerdings nicht quantifiziert, sodass diese Hypothese nicht abschließend bestätigt werden kann. Sie wird allerdings durch frühere Studien untermauert, in denen gezeigt wurde, dass der Methanolumsatz und die dehydrierenden katalytischen Eigenschaften bei Verwendung des Cu/H β -Katalysatorsystems stark von der Cu-Beladung abhängen, insbesondere bei niedrigen Cu-Beladungen von 0,5 – 1 Gew.-%.^[32] Da sich die katalytischen Ergebnisse von 2019 – 2020 nicht reproduzieren lassen, werden für die vorliegende Arbeit die reproduzierbaren Ergebnisse der neueren Cu1/H β (520)-Katalysatorbatches von 2023 – 2024 als neuer Benchmark gewählt.

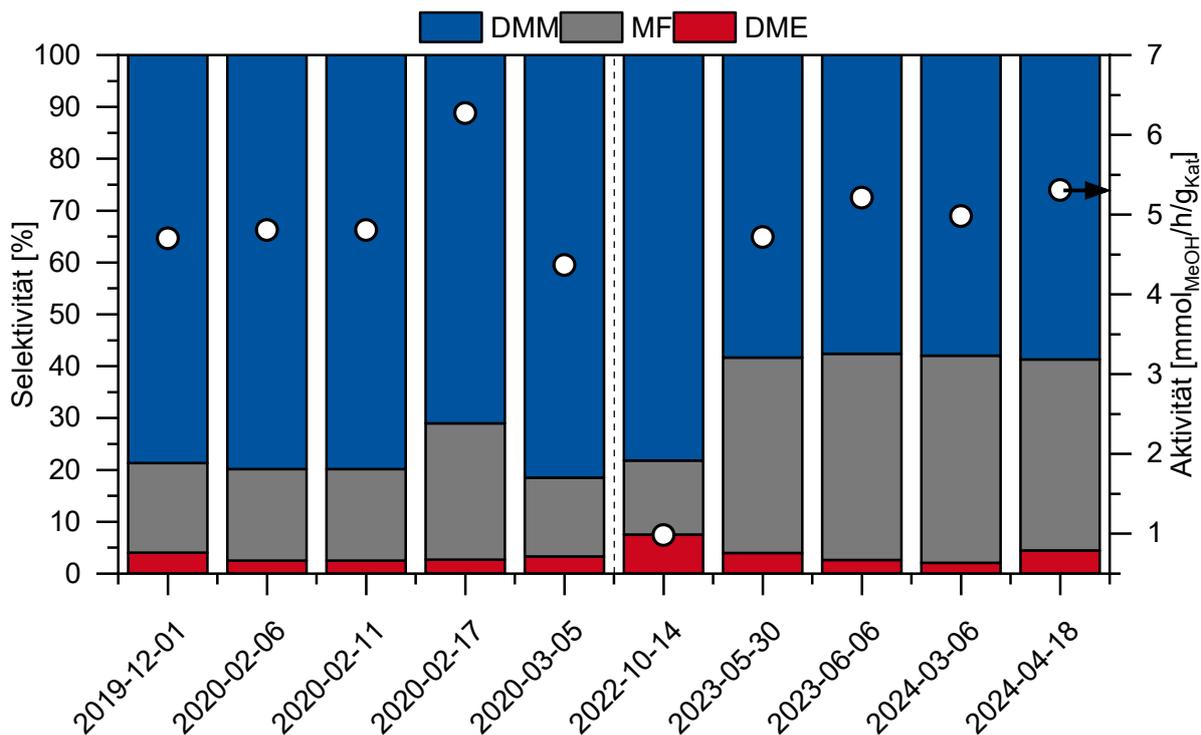


Abbildung 7. Katalytische Ergebnisse für verschiedene Cu1/Hβ(520) Batches. Die Zahl auf der Abszisse gibt das Datum an, an dem der jeweilige Katalysator getestet wurde. In der Regel wurden die Cu1/Hβ(520)-Katalysatoren direkt am Tag nach der Kalzinierung in der Reaktion getestet. Die Daten von 2019 – 2020 wurden von Mebrahtu et al. erhoben.^[32] Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, *in situ* Reduktion vor Reaktion (450 °C, H_2 -Flussrate = 20 mL/min, 3 h). Die Ergebnisse wurden nach 1500 min Laufzeit erhalten.

Um in dieser Arbeit eine korrekte wissenschaftliche Untersuchung neuer Katalysatorsysteme ausgehend vom Benchmark Cu1/Hβ(520)-Katalysator zu ermöglichen, wird im Folgenden der Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die katalytische Performanz untersucht. Es wurden drei Lagerbedingungen desselben Cu1/Hβ(520)-Katalysatorbatches vor der *in situ* Reduktion und katalytischen Reaktion untersucht:

- „frisch“: Lagerung unter Umgebungsbedingungen für einen Tag nach der Kalzinierung (entspricht dem Katalysatorbatch, der am 2024-04-18 getestet wurde),
- „amb“: Lagerung für drei Wochen nach der Kalzinierung unter Umgebungsbedingungen (*ambient*),
- „frz“: Lagerung für drei Wochen nach der Kalzinierung unter Ar-Atmosphäre bei -18 °C (*frozen*) und anschließend unter Ar-Atmosphäre aufgetaut und verwendet.

Die katalytischen Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit sind in Abbildung 8 dargestellt. Die katalytische Aktivität steigt von 5,31 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} (frisch) auf 6,13 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} (amb) bzw. 6,01 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} (frz) an, während die Selektivität zu DMM von 58,7% (frisch) auf 52,6% (amb) bzw. 49,8% (frz) zugunsten einer erhöhten MF-Selektivität (36,8% (frisch); 43,3% (amb); 46,2 (frz)) sinkt. Die Selektivität zu DME bleibt unverändert bei 4,4 – 4,1%. Somit steigt die dehydrierende Funktionalität des Cu1/Hβ(520)-Katalysators aufgrund der Lagerung über

drei Wochen deutlich, wie an der erhöhten katalytischen Aktivität und MF-Selektivität erkennbar ist. Die dehydrierende Funktionalität kann nach bisherigen Erkenntnissen möglichen Cu^+/Cu^0 Spezies auf dem $\text{Cu1/H}\beta(520)$ -Katalysator zugeordnet werden.^[212,32,31] Allerdings ist eine Veränderung des Cu-Oxidationszustands während der Lagerung unwahrscheinlich, da angenommen werden kann, dass nach dem Kalzinieren ausschließlich Cu^{2+} Spezies vorliegen^[216,217] und diese weder unter Ar-Atmosphäre bei -18 °C noch unter Umgebungsbedingungen reduzieren. Eine mögliche Erklärung für die Erhöhung der dehydrierenden Funktionalität könnte stattdessen eine Veränderung der MSI zwischen Cu-Partikeln und der H β -Zeolithoberfläche sein. Da der dealuminierte H β -Zeolith Defektstellen wie Silanol-ester aufweist,^[181] könnte eine interne Restrukturierung dieser Defektstellen während der Lagerung auftreten,^[218] was die MSI mit Cu verändern könnte. Für eine interne Restrukturierung und beispielsweise gegen die Adsorption von Wasser auf dem Zeolithen spricht, dass die Veränderungen der katalytischen Ergebnisse von „frz“ und „amb“ sehr ähnlich sind. Diese veränderten MSI scheinen die Reduzierbarkeit des $\text{Cu1/H}\beta(520)$ zu beeinflussen, sodass auf den für drei Wochen gelagerten $\text{Cu1/H}\beta(520)$ -Katalysatoren „amb“ und „frz“ nach der *in situ* Reduktion stärker dehydrierende Spezies vorliegen als bei „frisch“. Die Lagerung des $\text{Cu1/H}\beta(520)$ -Katalysators hat somit einen großen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der katalytischen Ergebnisse in der NOD von Methanol zu DMM. Um die Herausforderungen in Bezug auf die Lagerung und Reproduzierbarkeit des $\text{Cu1/H}\beta(520)$ -Katalysators anzugehen, werden alle in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren immer am Tag nach dem finalen Kalzinierungsschritt („frisch“) in der Reaktion getestet.

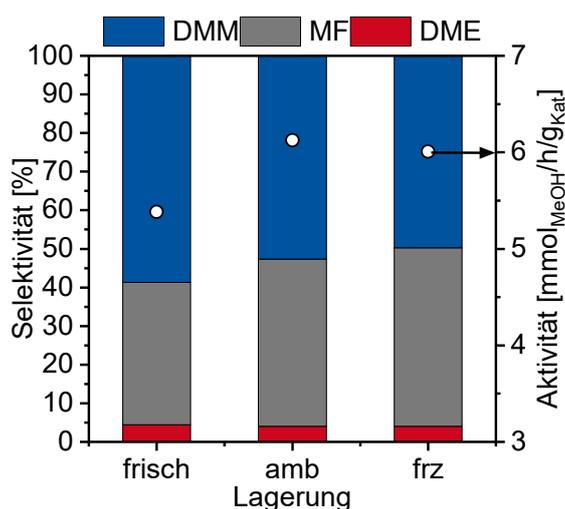


Abbildung 8. Katalytische Ergebnisse für $\text{Cu1/H}\beta(520)$, welcher „frisch“ am Tag nach der Kalzinierung getestet wurde, „amb“ nach dem Kalzinieren für drei Wochen unter Umgebungsbedingungen gelagert wurde bzw. „frz“ nach dem Kalzinieren für drei Wochen unter Ar-Atmosphäre bei -18 °C gelagert wurde. Reaktionsbedingungen: 200 °C , 1 atm , $\text{GHSV} = 14549\text{ mL/h/g}_{\text{Kat}}$, $0,1\text{ g}$ Katalysator verdünnt mit $0,9\text{ g SiC}$, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = $19,7\text{ mL/min}$, *in situ* Reduktion vor Reaktion (450 °C , H_2 -Flussrate = 20 mL/min , 3 h). Die Ergebnisse wurden nach 1500 min Laufzeit erhalten. Diese Daten wurden im Rahmen der Masterarbeit von Jens Fußhüller unter enger Betreuung von Natalia Simitsis erhoben.

4.1.2 Maßgeschneiderte Selektivität des Cu/H β -Katalysators

Teile dieses Abschnitts wurden veröffentlicht in:

N. Simitsis, C. Mebrahtu, R. Palkovits, *ChemCatChem* 2024, e202301704.

Darstellung Eigenanteil:

Die Experimente, Analytik und Charakterisierungen in dieser Veröffentlichung wurden von der Erstautorin Natalia Simitsis oder unter enger Anleitung von den Forschungsstudenten Frederico Boekhoff und Jannik Binding durchgeführt. Natalia Simitsis wertete die Daten aus und interpretierte diese in wissenschaftlicher Diskussion mit Dr. Chalachew Mebrahtu und Prof. Dr. Regina Palkovits. Das Manuskript wurde von Natalia Simitsis verfasst und von den Co-Autoren korrigiert. Dr. Chalachew Mebrahtu und Prof. Dr. Regina Palkovits betreuten die Studie als korrespondierende Autoren und gaben konzeptionelle Beratung.

Aus vorherigen Studien ist bekannt, dass das SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis des Zeolithen sowie die Cu-Beladung die sauren bzw. dehydrierenden Eigenschaften des bifunktionellen Cu/H β -Katalysatorsystems bestimmen und mit der Produktselektivität in der nicht-oxidativen Methanolumsetzung korrelieren.^[32] Somit liegt es nahe zu untersuchen, bis zu welchem Ausmaß die Produktselektivität zu DME, MF oder DMM in der nicht-oxidativen Methanolumsetzung durch eine systematische Variation der dehydrierenden und sauren Eigenschaften des Cu/H β -Katalysators beeinflusst werden kann. Dafür werden die saure bzw. dehydrierende Funktionalität des Cu/H β -Katalysators systematisch über eine Variation des SiO₂/Al₂O₃-Verhältnisses (25 bzw. 520) bzw. der Cu-Beladung (0,5 bzw. 20 Gew.-%) maßgeschneidert. Hierfür wird zunächst ausgehend vom kommerziell erhältlichen NH₄ β -Zeolithen (SiO₂/Al₂O₃ = 25) das NH₄⁺-Kation mittels Kalzinierung durch ein Proton ausgetauscht, um den H β (25)-Zeolithen zu erhalten.^[125] Basierend auf einem zuvor optimierten Dealuminierungsverfahren mittels Säurebehandlung kann anschließend das SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis auf 520 erhöht werden.^[32] Mittels Imprägnierung (*incipient wetness impregnation*, IWI) wird das Ausgangsmaterial H β (25) mit 0,5 Gew.-% Cu und der H β (520)-Zeolith mit 0,5 bzw. 20 Gew.-% Cu beladen. Die entsprechenden Materialien werden als CuA/H β (B) bezeichnet, wobei A die Cu-Beladung in Gew.-% und B das SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis des Zeolithen bezeichnen.

4.1.2.1 Charakterisierung der Cu/H β -Katalysatoren

Zunächst wurden die physikochemischen Eigenschaften der Cu/H β -Katalysatoren untersucht. Alle N₂-Physisorptionsisothermen der H β - und Cu/H β -Materialien (Abbildung 9) zeigen ein Plateau bei niedrigen Partialdrücken, welches maßgeblich für mikroporöse Materialien ist (Typ I-Isotherme).^[219] Des Weiteren kann für alle Katalysatoren eine schmale

Hystereseschleife bei höheren Partialdrücken beobachtet werden, welche womöglich durch mesoporöse Zwischenräume zwischen den Zeolithpartikeln verursacht wird.^[32]

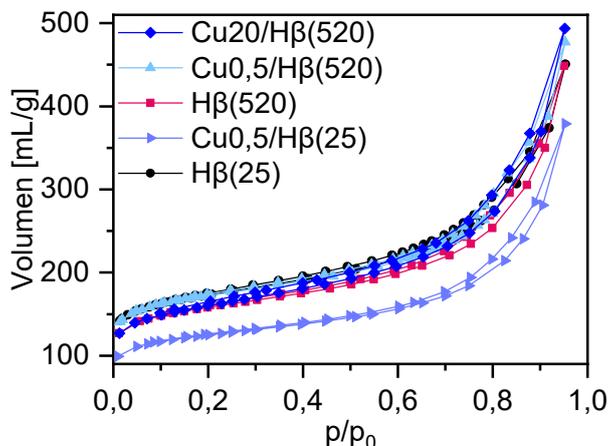


Abbildung 9. N_2 -Physisorptionsisothermen der H β - und Cu/H β -Materialien.

In Tabelle 2 sind die Werte für die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode (S_{BET}) sowie das Porenvolumen aufgelistet. Eine Beladung von 0,5 Gew.-% Cu auf H β (25) oder H β (520) führt jeweils zu einer Verringerung der S_{BET} um 8,6% (-51 m²/g) bzw. 6,3% (-37 m²/g) verglichen mit dem jeweiligen unbeladenen Zeolithen. Auch das Mikroporenvolumen sinkt leicht um 0,1 mL/g bzw. 0,4 mL/g für 0,5 Gew.-% Cu auf H β (25) bzw. H β (520), während sich das jeweilige Mesoporenvolumen leicht um 0,1 mL/g für Cu0,5/H β (25) bzw. um 0,6 mL/g für Cu0,5/H β (520) erhöht. Die Verringerung des Mikroporenvolumens deutet darauf hin, dass Cu-Partikel teilweise die Mikroporen blockieren oder Cu-Cluster, bestehend aus wenigen Atomen, in den Mikroporen vorliegen und diese so teilweise blockieren.^[220] Da gleichzeitig eine Erhöhung des Mesoporenvolumens auftritt, insbesondere für den dealuminierten Cu0,5/H β (520)-Katalysator, könnte durch die IWI und die Kalzinierung eine interne Restrukturierung aufgrund der Defekte in der Zeolithstruktur auftreten und zum teilweisen Aufbrechen der Mikroporen führen, wodurch vermehrt Mesoporen entstehen.^[221] Eine hohe Cu-Beladung von 20 Gew.-% verringert die S_{BET} auf 430 m²/g, was mit einer signifikanten Verringerung des Mikro- und Mesoporenvolumens einhergeht (0,13 bzw. 0,46 mL/g). Dies lässt sich wahrscheinlich durch eine teilweise Blockierung der Zeolithporen durch die hohe Cu-Beladung erklären. Allerdings könnte auch das erhöhte Gewicht des Cu20/H β (520)-Katalysators durch das schwerere Element Cu im Vergleich zum unbeladenen H β -Zeolithen zur verringerten S_{BET} führen. Des Weiteren wurde die Cu-Beladung mittels ICP-OES quantifiziert und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Die gemessenen Werte für die Cu-Beladungen stimmen gut mit den jeweiligen Nennwerten überein.

Tabelle 2. Elementare Zusammensetzung und Textureigenschaften der Cu/H β -Katalysatoren. Die Cu-Beladung wurde mittels ICP-OES-Analyse bestimmt. Basierend auf N₂-Physisorptionsmessungen wurde die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode (S_{BET}) und das Mikroporenvolumen nach der t-plot Methode errechnet. Die Werte für H β (25) und H β (520) wurden von Mebrahtu et al. entnommen.^[32]

Katalysator	Cu-Beladung [Gew.-%]	S_{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [mL/g]		
			Mikroporen	Mesoporen	Gesamt
H β (25) ^[32]	-	595	0,17	0,52	0,69
Cu0,5/H β (25)	0,44	544	0,16	0,53	0,69
H β (520) ^[32]	-	592	0,18	0,56	0,74
Cu0,5/H β (520)	0,54	555	0,14	0,62	0,76
Cu20/H β (520)	19,8	430	0,13	0,46	0,59

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme (*powder X-ray diffractogram*, XRD) der H β - und Cu/H β -Materialien sowie das mittels VESTA^[222] berechnete XRD von CuO sind in Abbildung 10 dargestellt. Die XRDs der H β (25)- und H β (520)-Materialien zeigen sehr ähnliche Reflexe, die der H β -Zeolithkristallstruktur entsprechen. Die Dealuminierung führt also zu keiner beobachtbaren Veränderung der Zeolithkristallstruktur, was den Erkenntnissen aus früheren Arbeiten entspricht.^[32]

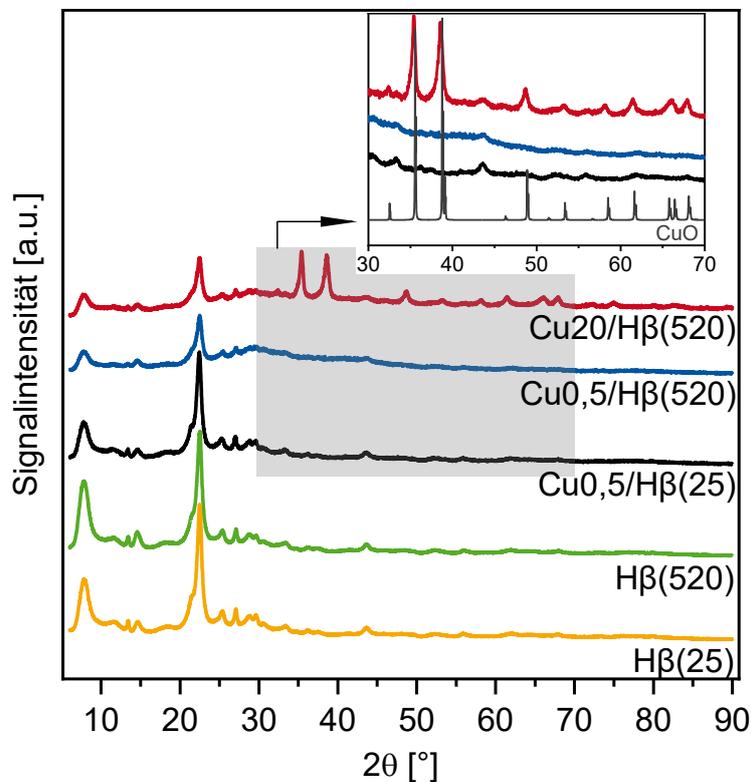


Abbildung 10. XRDs der H β - und Cu/H β -Materialien, sowie von CuO, welches mittels VESTA^[222] auf Basis der Raumgruppe von CuO berechnet wurde.

Allerdings kann eine leicht verringerte Intensität sowie eine leichte Verbreiterung der H β -Reflexe bei $2\theta = 30^\circ$ für Cu_{0,5}/H β (520) und Cu₂₀/H β (520) beobachtet werden. Dies deutet auf eine verringerte Kristallinität der Cu/H β (520)-Katalysatoren im Vergleich zum unbeladenen H β (520)-Zeolithen hin. Allerdings wird die Intensität der Beugungssignale auch durch die für die XRD-Messung verwendete Probenmenge beeinflusst, sodass eine eindeutige Aussage über die Kristallinität hier schwierig ist. Des Weiteren sind für die Cu/H β -Katalysatoren mit einer geringen Cu-Beladung von 0,5 Gew.-% keine Reflexe für CuO oder andere Cu-Spezies zu beobachten. Dies weist auf eine hohe Dispersion möglicher Cu-Partikel auf diesen Materialien hin. Allerdings liegt hier die Cu-Beladung unterhalb der Nachweisgrenze für XRD.^[223] Im Gegensatz dazu führt eine hohe Cu-Beladung von 20 Gew.-% zu zusätzlichen Beugungssignalen bei $35,4^\circ$; $38,7^\circ$; $48,7^\circ$; $53,3^\circ$; $58,1^\circ$; $61,5^\circ$; $66,0^\circ$ bzw. $68,0^\circ$, welche dem Beugungsmuster von CuO entsprechen.^[224,225] Dies deutet auf die Bildung größerer CuO-Kristallite auf dem kalzinierten Cu₂₀/H β (520)-Katalysator hin.

Die sauren Stellen der Cu/H β -Katalysatoren wurden bezüglich ihrer Konzentration und Art (Brønsted- oder Lewis-Typ) mittels py-FTIR quantifiziert (Abbildung 11). Die Adsorption von Pyridin auf dem Cu_{0,5}/H β (25)-Katalysator führt zu Schwingungsbanden bei 1544 cm^{-1} und 1636 cm^{-1} (Adsorption an Brønsted-Säurezentren) und bei 1610 cm^{-1} und 1454 cm^{-1} (Adsorption an Lewis-Säurezentren). Die Schultern bei 1597 cm^{-1} und 1444 cm^{-1} entsprechen Pyridinschwingungen von H-gebundenem Pyridin an den Silanolgruppen des Zeoliths. Die Schwingung bei 1490 cm^{-1} kann den sich überlappenden Schwingungen von Pyridin zugeordnet werden, welches an Brønsted- oder Lewis-Säurezentren adsorbiert ist.^[226] Im Gegensatz dazu zeigen die Cu/H β (520)-Katalysatoren eine Verschiebung der an Lewis-Säurezentren gebundenen Pyridinschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen (1450 cm^{-1}) und es können keine Schwingungen für an Brønsted-Säurezentren gebundenes Pyridin beobachtet werden. Für die Quantifizierung der Brønsted-Säurezentren wird das Signal bei 1544 cm^{-1} (welches nur bei Cu_{0,5}/H β (25) beobachtet wird) integriert (Abbildung 48, Appendix). Um die Lewis-Säurezentren zu quantifizieren, wird eine Dekonvolution der Schwingungen bei 1454 cm^{-1} bzw. 1450 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1444 cm^{-1} in zwei Komponenten durchgeführt und die jeweilige anteilige Schwingung bei 1454 cm^{-1} bzw. 1450 cm^{-1} integriert (Abbildung 49, Appendix). Die so ermittelten Säurekonzentrationen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die höchste Gesamtsäurekonzentration ($182\text{ }\mu\text{mol/g}$) kann für Cu_{0,5}/H β (25) bestimmt werden, wobei das Brønsted/Lewis-Säureverhältnis 1,73 entspricht. Die hohe Gesamtsäurekonzentration kann durch das niedrige SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis im Vergleich zum dealuminierten H β (520)-Zeolithen erklärt werden, da die Anzahl der Al³⁺-Zentren im Zeolithgerüst mit der Anzahl der Säurezentren korreliert (vgl. Abschnitt 2.4.3.5).^[171] Im Gegensatz dazu sinkt die Lewis-Säurekonzentration für beide Cu/H β (520)-Katalysatoren stark auf 4 bzw. $33\text{ }\mu\text{mol/g}$ für 0,5 bzw. 20 Gew.-% Cu.

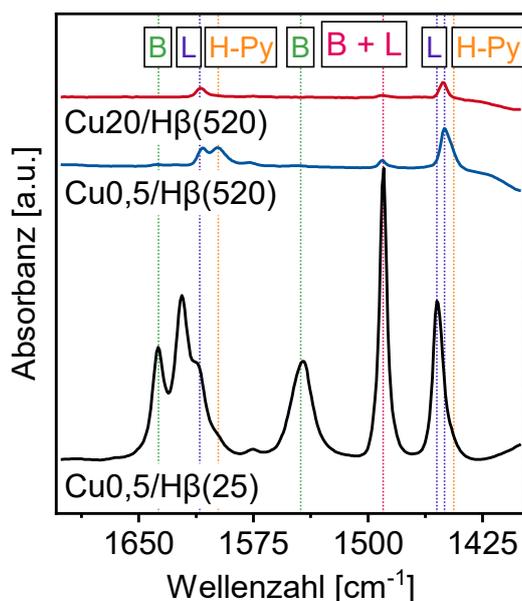


Abbildung 11. Py-FTIR Spektren der kalzinierten Cu/H β -Katalysatoren. Hierbei sind die Wellenzahlen der Pyridinschwingungen markiert, an denen Pyridin mit Brønsted-Säurezentren (B), Lewis-Säurezentren (L) oder beiden (B + L) sowie über H-Brücken (H-Py) auf der Oberfläche der Cu/H β -Katalysatoren wechselwirkt.

Außerdem können für diese beiden Katalysatoren keine mittels py-FTIR beobachtbaren Brønsted-Säurezentren detektiert werden, was durch die Dealuminierung erklärt werden kann. Obwohl noch kleine Mengen an Al im dealuminierten H β (520)-Zeolithen nachweisbar sind,^[32] welche aufgrund des Ladungsunterschieds zum Si⁴⁺ grundsätzlich zu Brønsted-Säurezentren führen können, kann die Entfernung aller beobachtbaren Brønsted-Säurezentren der Cu/H β (520)-Katalysatoren durch die Dehydroxylierung und Restrukturierung der verbleibenden Al-Spezies im Zeolithgerüst während des Kalzinierungsprozesses zurückgeführt werden. Die dadurch womöglich gebildeten EFAl-Spezies besitzen Lewis-saure Eigenschaften (vgl. Abschnitt 2.4.3.5, Schema 5).^[174,172]

Tabelle 3. Brønsted- bzw. Lewis-Säurekonzentrationen der Cu/H β -Katalysatoren, welche mittels py-FTIR quantifiziert wurden. N.d. = nicht detektiert.

Katalysator	Säurekonzentration ($\mu\text{mol/g}$)		
	Brønsted	Lewis	Gesamt
Cu0,5/Hβ(25)	116	67	182
Cu0,5/Hβ(520)	n.d.	4	4
Cu20/Hβ(520)	n.d.	33	33

Darüber hinaus führt die hohe Cu-Beladung von 20 Gew.-% zu einer erhöhten Lewis-Säurekonzentration im Vergleich zu 0,5 Gew.-% Cu (33 bzw. 4 $\mu\text{mol/g}$). Dies könnte durch die Ausbildung von schwach Lewis-sauren Cu²⁺-Spezies auf dem Zeolithen erklärt werden.^[227] Bei

einer höheren Cu-Beladung könnten folglich mehr dieser Lewis-sauren Cu^{2+} -Zentren vorliegen. Das bedeutet außerdem, dass die sauren Eigenschaften des bifunktionellen Cu/H β -Katalysators nicht nur vom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des H β -Zeolithen abhängen, sondern auch von der Cu-Beladung und den möglichen Cu-Spezies. Für den Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysator wurde zudem beobachtet, dass die Lewis-Säurekonzentration auch stark von der Katalysatorbehandlung wie Reduktion oder Reaktion abhängt (neben dem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des H β -Zeolithen).^[32] Das deutet darauf hin, dass auch der Cu-Oxidationszustand die Lewis-Säurezentren beeinflusst und somit die sauren und dehydrierenden Eigenschaften des bifunktionellen Cu/H β -Katalysators gegenseitig voneinander abhängig sein könnten. Aus diesem Grund wird der Cu-Oxidationszustand für die verschiedenen Cu/H β -Katalysatoren in Abhängigkeit der Reduktionsbehandlung im Folgenden näher untersucht.

Die Reduzierbarkeit der Cu/H β -Katalysatoren wurde über eine temperaturprogrammierte Reduktion mit H_2 (H_2 -TPR) untersucht und die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt. Der Cu20/H β (520)-Katalysator zeigt ein relativ schmales Reduktionssignal bei 331 °C, welches typischerweise bei der Reduktion von Bulk-CuO auftritt, bei der Cu^{2+} in einem Schritt zu Cu^0 reduziert wird.^[228] Dies ist im Einklang mit den XRD-Ergebnissen, in denen die Präsenz von CuO-Kristalliten auf dem Cu20/H β (520)-Katalysator beobachtet wurde. Eine Verringerung der Cu-Beladung auf 0,5 Gew.-% auf dem H β (520)-Zeolithen resultiert in zwei getrennte Reduktionssignale bei 277 °C und 444 °C. Diese können den beiden aufeinanderfolgenden Reduktionsschritten von $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ (< 350 °C) und $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ (> 350 °C) zugeordnet werden, was typisch für hochdispersierte Cu^{2+} -Spezies ist^[228,229] und in ähnlicher Weise bereits für den Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysator in früheren Studien beobachtet wurde.^[32] Im Gegensatz dazu führt dieselbe Cu-Beladung von 0,5 Gew.-% auf dem H β (25)-Zeolithen zu einem breiten, überlappenden Signal mit zwei Maxima bei 271 °C bzw. 332 °C. Diese breite Verteilung der Reduktionstemperaturen deutet womöglich auf die Koexistenz verschiedener CuO-Spezies auf dem H β (25)-Zeolithen mit unterschiedlicher MSI hin. Ein ähnliches Reduktionsverhalten wurde für Cu1/H β (25) in früheren Studien beobachtet.^[32] Je näher sich zwei Cu^{2+} -Ionen auf einem Trägermaterial befinden, desto geringer ist der Temperaturunterschied der beiden Reduktionsschritte ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ und $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$).^[230] Daraus lässt sich schließen, dass der Cu0,5/H β (520)-Katalysator die höchste Dispersion der Cu^{2+} -Spezies im Vergleich zu den anderen Cu/H β -Katalysatoren aufweist. Um weiterhin die MSI der Cu/H β -Katalysatoren zu untersuchen, wurden CuO und H β (520) kalziniert und physisch vermischt („CuO + H β (520)“ mit 20 Gew.-% Cu). Diese Mischung zeigt in den H_2 -TPR-Ergebnissen ein breites, asymmetrisches Reduktionssignal mit einem Maximum bei 325 °C. Im Vergleich dazu führt die Beladung von Cu auf H β durch die IWI-Synthesemethode zu Cu-Reduktionssignalen bei höheren Temperaturen, was auf eine stärkere MSI aufgrund der verwendeten Synthesemethode hinweist. Generell unterscheiden sich die

Reduktionseigenschaften der hier diskutierten Cu/H β -Katalysatoren deutlich voneinander und hängen sowohl von der Cu-Beladung als auch vom SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis des H β -Zeolithen ab. Somit ist es wahrscheinlich, dass sich bei allen Cu/H β -Katalysatoren unterschiedliche Cu-Spezies (Cu²⁺, Cu⁺ oder Cu⁰) während der *in situ* Reduktion und während der Reaktion ausbilden.

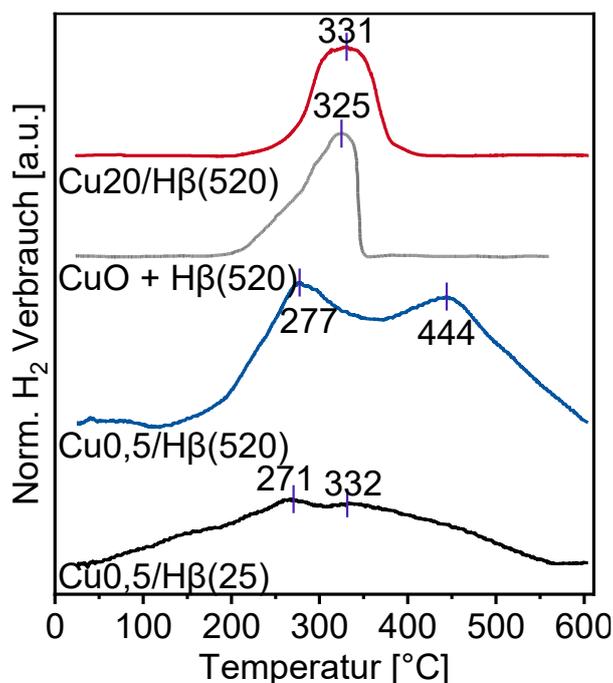


Abbildung 12. H₂-TPR Ergebnisse der kalzierten Cu/H β -Katalysatoren sowie einer physischen Mischung aus kalziertem CuO und kalziertem H β (520) mit 20 Gew.-% Cu. Der H₂-Verbrauch wurde auf die Cu-Menge normalisiert und es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt.

Da die Cu₂₀/H β (520)- und Cu_{0,5}/H β (520)-Katalysatoren deutliche Unterschiede in ihrem Reduktionsverhalten aufweisen und bekannt ist, dass das Verhältnis der Cu⁺/Cu⁰ Spezies eine entscheidende Rolle für die Selektivität und Aktivität in der NOD von Methanol spielt, ist es sinnvoll, den Cu-Oxidationszustand zu Beginn der Reaktion, also nach der *in situ* Reduktion, zu untersuchen. Typischerweise wird die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) für Untersuchungen des Oberflächenoxidationszustands von Katalysatoren verwendet. Allerdings könnte bei der für die XPS-Messungen notwendigen Evakuierung der Proben möglicherweise eine Autoreduktion von Cu²⁺ oder Cu⁺ Spezies auftreten, was den beobachteten Cu-Oxidationszustand verfälschen würde.^[231] Stattdessen sind CO-DRIFTS Messungen geeignet, um den Cu-Oxidationszustand zu untersuchen. Mit dieser Methode können Cu⁺-Spezies nachgewiesen werden, da CO bei Raumtemperatur stark an Cu⁺ adsorbiert, während die Adsorption an Cu⁰ schwach und an Cu²⁺ vernachlässigbar ist und CO somit leicht von jenen beiden Spezies durch Spülen mit Inertgas desorbiert werden kann.^[232,233] Um also die Präsenz von Cu⁺ nach der *in situ* Reduktion, also zum Start der Reaktion, zu untersuchen, wurden die Cu/H β (520)-Katalysatoren *in situ* (in der DRIFTS Zelle) reduziert (450 °C, 3 h), dann auf 30 °C unter N₂-Fluss abgekühlt und anschließend wurde CO

bis zur Sättigung adsorbiert. Daraufhin wurde mit N_2 gespült, um schwach adsorbiertes CO zu entfernen, und anschließend ein Spektrum aufgezeichnet (Abbildung 13). Der $Cu_{0,5}/H\beta(520)$ -Katalysator zeigt ein intensives Signal bei 2150 cm^{-1} , welches typisch für Schwingungen von linear adsorbiertem CO an isolierten Cu^+ -Spezies ist.^[234,235] Zudem ist eine Schulter bei 2134 cm^{-1} vorhanden, die der Schwingung von verbrückt adsorbiertem CO an zwei benachbarten Cu^+ -Spezies zugeordnet werden kann.^[236a,230,234,236b] Somit sind Cu^+ -Spezies nach der *in situ* Reduktion, zu Beginn der Reaktion, auf dem $Cu_{0,5}/H\beta(520)$ -Katalysator vorhanden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um isolierte Cu^+ -Spezies, da die Schulter für die CO-Adsorption an benachbarten Cu^+ -Spezies bei 2134 cm^{-1} eine sehr geringe Intensität aufweist. Im Gegensatz dazu werden beim $Cu_{20}/H\beta(520)$ -Katalysator keine Schwingungen von adsorbiertem CO nach der *in situ* Reduktion beobachtet. Das deutet auf die Präsenz von ausschließlich Cu^0 und keinen Cu^+ Spezies auf der Oberfläche möglicher Cu-Partikel des $Cu_{20}/H\beta(520)$ -Katalysators hin (die Präsenz von Cu^{2+} kann aufgrund der Reduktion ausgeschlossen werden). Diese Interpretation wird durch die H_2 -TPR Ergebnisse untermauert, die zeigen, dass $Cu_{20}/H\beta(520)$ bereits ab 400 °C vollständig reduziert sein sollte, was unterhalb der Reduktionstemperatur von 450 °C liegt, wohingegen $Cu_{0,5}/H\beta(520)$ auch bei Temperaturen von über 450 °C noch nicht vollständig reduziert ist. Eine Ursache dafür kann eine stärkere MSI zwischen Cu und dem $H\beta(520)$ -Zeolithen bei $Cu_{0,5}/H\beta(520)$ verglichen mit $Cu_{20}/H\beta(520)$ sein.

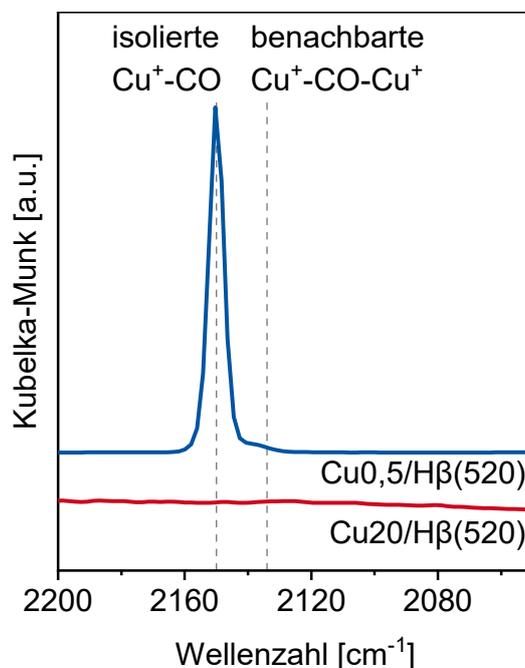


Abbildung 13. CO-DRIFTS Messungen der $Cu/H\beta(520)$ -Katalysatoren nach der *in situ* Reduktion (450 °C , 3 h , H_2 -Flussrate = 20 mL/min) bei 30 °C .

4.1.2.2 Katalytische Tests der Cu/H β -Katalysatoren

Im Folgenden wird untersucht, inwiefern die Produktselektivität in der nicht-oxidativen Umsetzung von Methanol durch die sauren und dehydrierenden Funktionalitäten der maßgeschneiderten Cu/H β -Katalysatoren beeinflusst werden kann. Die katalytischen Tests wurden in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor in der Gasphase unter identischen Reaktionsbedingungen (240 °C, 1 atm, 14549 mL/h/g_{Kat}) durchgeführt. Die katalytische Aktivität sowie die Selektivitäten nach 1500 min Laufzeit der Cu/H β -Katalysatoren, der unbeladenen H β -Zeolithe sowie die der physischen Mischung „CuO + H β (520)“, welche 20 Gew.-% Cu enthält, sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Reaktionsverläufe der Cu/H β -Katalysatoren sind zudem in Abbildung 14 dargestellt.

Tabelle 4. Katalytische Ergebnisse in der nicht-oxidativen Methanolumsetzung für die verschiedenen Cu/H β -Katalysatoren, die unbeladenen H β -Zeolithe sowie die physische Mischung „CuO + H β (520)“, die 20 Gew.-% Cu enthält. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min). Die Ergebnisse wurden nach 1500 min Laufzeit erhalten.

Katalysator	Aktivität [mmol _{MeOH} /h/g _{Kat}]	S(DME) [%]	S(MF) [%]	S(DMM) [%]	S(CO) [%]	S(CO ₂) [%]
H β (25)	95,82	100,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu _{0,5} /H β (25)	97,26	100,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H β (520)	0,72	70,9	13,9	14,9	n.d.	n.d.
Cu _{0,5} /H β (520)	2,56	10,4	12,3	77,3	n.d.	n.d.
Cu ₂₀ /H β (520)	17,89	4,2	74,5	16,0	3,7	1,6
Cu ₂₀ /H β (520) ^a	2,03	0,6	79,3	20,0	n.d.	n.d.
CuO + H β (520)	0,78	81,3	4,8	13,8	n.d.	n.d.

a: wurde bei einer GHSV von 72572 mL/h/g_{Kat} getestet.

Eine niedrige Cu-Beladung von 0,5 Gew.-% sowie ein niedriges SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von 25 des Cu_{0,5}/H β (25)-Katalysators führen zur fast ausschließlichen Bildung von DME (gerundet 100,0% Selektivität mit Spuren von CH₄ und C₂-C₄-Kohlenwasserstoffen (KW), Abbildung 50 und Tabelle 21, Appendix) mit einer hohen Aktivität von 97,26 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}. Außerdem ist der Cu_{0,5}/H β (25)-Katalysator über die getestete Laufzeit von 1500 min außerordentlich stabil (Abbildung 14 a). Der unbeladene H β (25)-Zeolith zeigt sehr ähnliche katalytische Ergebnisse (gerundet 100,0% Selektivität zu DME, Spuren von CH₄ und C₂-C₄-KW, Aktivität von 95,82 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}, Reaktionsverlauf in Abbildung 51, Appendix). Der Cu_{0,5}/H β (25)-Katalysator übertrifft aufgrund seiner hohen Aktivität, Stabilität und ausgezeichneten DME-Selektivität die für die DME Herstellung industriell verwendeten Al₂O₃-basierten

Katalysatoren^[237,66,238] und ist vergleichbar mit anderen berichteten Zeolith-basierten Katalysatoren für diese Reaktion.^[64,73,239]

Wird hingegen das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des H β (25) durch Dealuminierung auf 520 erhöht (= Cu0,5/H β (520)), wird DMM als Hauptprodukt mit einer Selektivität von 77,3% bei einer Aktivität von 2,56 $\text{mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h}/\text{g}_{\text{Kat}}$ nach 1500 min gebildet. Der unbeladene H β (520)-Zeolith weist eine geringe katalytische Aktivität von 0,72 $\text{mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h}/\text{g}_{\text{Kat}}$ auf und bildet dabei DME als Hauptprodukt mit 70,9% Selektivität. Interessanterweise werden auch geringe Mengen an DMM und MF (14,9% bzw. 13,9% Selektivität) gebildet, obwohl der unbeladene H β (520)-Zeolith keine dehydrierenden Cu-Zentren besitzt. Matsumura *et al.* beobachteten die Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd über eine dehydratisierte SiO_2 Oberfläche, wobei Si-O-Si Spezies mittels FTIR-Studien als aktives Zentrum für die Adsorption und Dehydrierung von Ethanol identifiziert wurden.^[240] Zudem wurde die dissoziative Adsorption von Methanol über MCM-41 als Methoxy-Spezies und seine Zersetzung zu FA ebenfalls an verbrückten und asymmetrisch verformten Si-O-Si Spezies beobachtet.^[241] Somit könnte die geringe Bildung von DMM bzw. MF über den unbeladenen H β (520) möglicherweise durch die geringe dehydrierende Aktivität von Si-O-Si Spezies erklärt werden.

Durch eine Erhöhung der Cu-Beladung auf 20 Gew.-% auf dem H β (520)-Zeolithen (= Cu20/H β (520)) wird nach 1500 min hauptsächlich MF gebildet (74,5% Selektivität mit einer Aktivität von 17,89 $\text{mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h}/\text{g}_{\text{Kat}}$). Da während der Methanoldehydrierung zu MF auch die Methanolzersetzung zu CO und, über die Wassergas-Shift-Reaktion mit H_2O , auch CO_2 gebildet werden kann,^[242,90] wurden CO und CO_2 bei Verwendung des Cu20/H β (520)-Katalysators über einen mit einem TCD ausgestatteten offline-Gas-Chromatographen (GC) quantifiziert. Für beide Nebenprodukte (CO und CO_2) wurden dabei allerdings nur geringe Selektivitäten unter 4% nach 1500 min beobachtet. Da Cu0,5/H β (520) und Cu20/H β (520) sehr unterschiedliche katalytische Aktivitäten aufweisen, wurde auch untersucht, ob die katalytische Aktivität die Produktselektivität beeinflusst. Dafür wurde der Cu20/H β (520)-Katalysator bei einer höheren GHSV von 72572 $\text{mL}/\text{h}/\text{g}_{\text{Kat}}$ getestet (Tabelle 4 und Abbildung 52, Appendix). Dabei verringert sich die Aktivität auf 2,03 $\text{mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h}/\text{g}_{\text{Kat}}$, welche vergleichbar mit der Aktivität des Cu0,5/H β (520) von 2,56 $\text{mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h}/\text{g}_{\text{Kat}}$ ist, doch das Hauptprodukt bleibt MF mit einer Selektivität von 79,2%. Ein Einfluss der katalytischen Aktivität auf das Produktspektrum kann in diesem Fall somit ausgeschlossen werden.

Die Reaktionsverläufe für Cu0,5/H β (520) bzw. Cu20/H β (520) (Abbildung 14b bzw. c) zeigen zudem jeweils eine um 33% bzw. 67% abnehmende katalytische Aktivität über die Laufzeit von 1500 min sowie lange Induktionsphasen von über 1500 min, was auf einen sehr dynamischen Reaktionsverlauf hinweist.

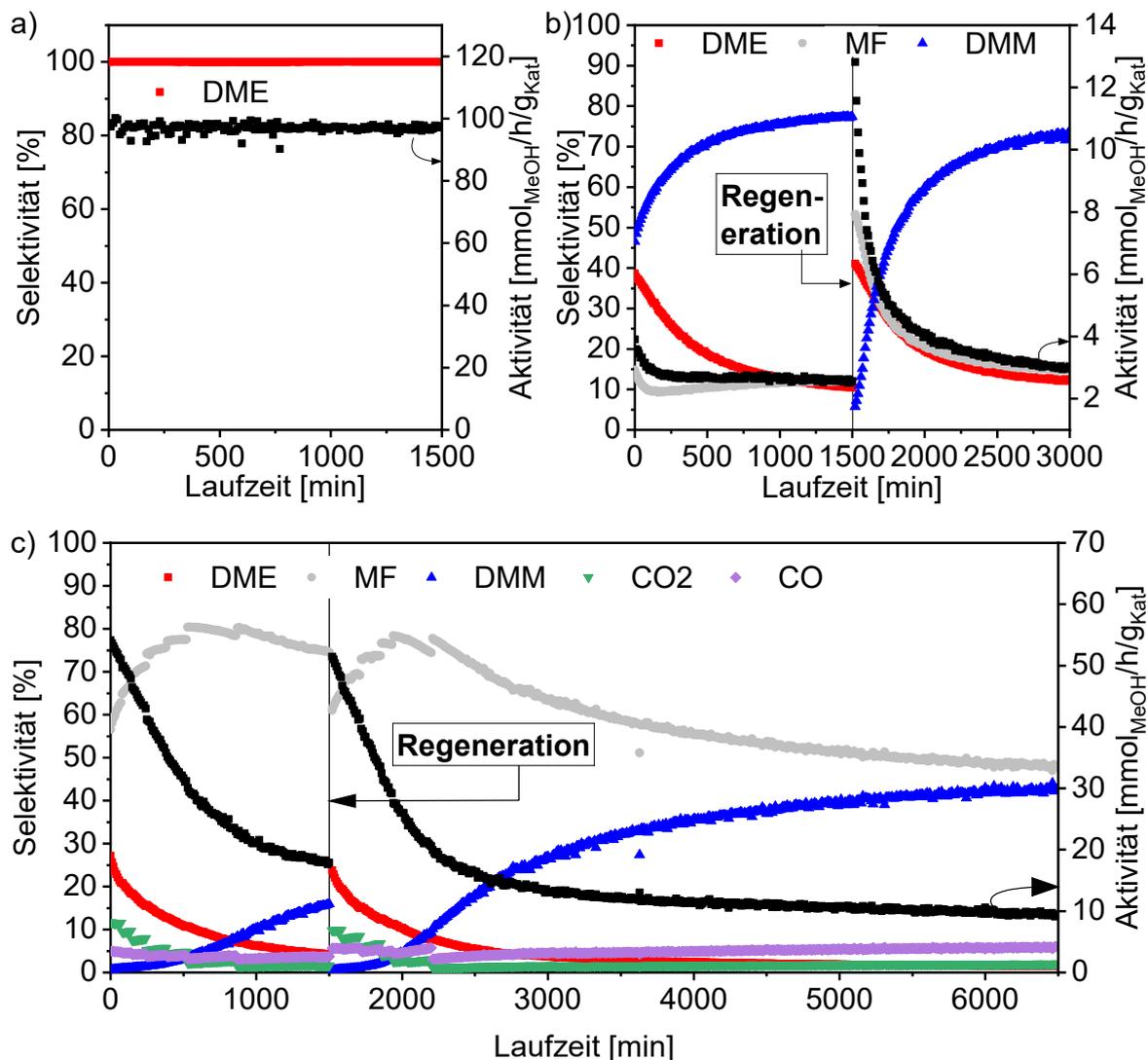


Abbildung 14. Reaktionsverläufe in der nicht-oxidativen Methanolumsetzung über a) Cu_{0,5}/Hβ(25), b) Cu_{0,5}/Hβ(520) und c) Cu₂₀/Hβ(520). Reaktionsbedingungen: 240 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min). Für die Katalysatorregeneration für b) und c) wurde die Reaktion nach der entsprechenden Laufzeit gestoppt, der Reaktor abgekühlt und die Katalysatoren jeweils in situ re-kalzinieren (450 °C, 3,5 h, syn. Luft-Flussrate = 20 mL/min) und re-reduziert (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

Mögliche Ursachen für die Katalysatordeaktivierungen können die Verkokung des Katalysators, Sintern der Cu-NP oder eine Veränderung des Cu-Oxidationszustands während der Reaktion sein.^[243] Da in früheren Studien allerdings nach der Reaktion keine organischen Rückstände bzw. Koks auf dem Benchmark Cu₁/Hβ(520)-Katalysator mittels TG-MS und IR detektiert wurden^[31] und auch keine KWs (C₂₂) über Cu_{0,5}/Hβ(520) bzw. Cu₂₀/Hβ(520) gebildet werden, kann Verkokung als Deaktivierungsursache ausgeschlossen werden. Wenn die Deaktivierung allerdings aufgrund einer Veränderung des Cu-Oxidationszustand geschieht, sollte eine Regenerierung des ursprünglichen Cu-Oxidationszustands mittels Re-Kalzinierung und Re-Reduktion der Cu/Hβ(520)-Katalysatoren möglich sein. Um dies zu testen, wurde der Methanolfluss nach 1500 min Laufzeit gestoppt, der Reaktor unter N₂-Fluss auf Raumtemperatur abgekühlt und der jeweilige Katalysator *in situ* re-kalzinieren und re-

reduziert. Wie in Abbildung 14b) und c) zu sehen ist, kann die katalytische Performanz beider Cu/H β (520)-Katalysatoren durch die Regeneration wiederhergestellt werden und die Induktionsphase startet für beide Katalysatoren erneut. Somit scheint der Cu-Oxidationszustand sowohl die Produktselektivität als auch die katalytische Aktivität zu bestimmen. Die Selektivitäten sowohl zu DME als auch zu MF nehmen während des Reaktionsverlaufs ab und steigen nach der Regeneration wieder auf den Ausgangswert des ersten Laufs an. Das deutet darauf hin, dass der Cu-Oxidationszustand sowohl die saure als auch die dehydrierende Funktionalität des bifunktionellen Cu/H β -Katalysators beeinflusst. Die in den py-FTIR Messungen quantifizierten Veränderungen der Lewis-Säurekonzentration in Abhängigkeit von der Cu-Beladung (Abbildung 11 und Tabelle 3) und der Katalysatorbehandlung, die in früheren Studien untersucht wurde,^[32] untermauern diese Hypothese. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung mit den katalytischen Regenerationsexperimenten verknüpft, sodass Rückschlüsse auf die Rolle des Cu-Oxidationszustands und sein Einfluss auf die Struktur-Aktivitätsbeziehung gezogen werden können.

Die ausschließliche Bildung von DME über den Cu_{0,5}/H β (25)-Katalysator kann auf seine hohe Säurekonzentration (sowohl vom Brønsted- als auch vom Lewis-Typ, Abbildung 11 und Tabelle 3) zurückgeführt werden. Werden hingegen durch die Dealuminierung des H β (25)-Zeolithen alle mittels py-FTIR nachweisbaren Brønsted-Säurezentren entfernt und die Lewis-Säurezentren signifikant verringert, sinkt die DME-Selektivität auf 10,4% bzw. 4,2% für Cu_{0,5}/H β (520) bzw. Cu₂₀/H β (520) und es wird jeweils DMM bzw. MF als Hauptprodukt gebildet (nach 1500 min Laufzeit, Tabelle 4). Folglich dominieren die sauren Zentren auf den Cu/H β (520)-Katalysatoren nicht mehr den Reaktionsverlauf. Auch wenn die Lewis-Säurekonzentration der Cu/H β (520)-Katalysatoren bei einer hohen Cu-Beladung ansteigt (d.h. von 4 auf 33 $\mu\text{mol/g}$ für 0,5 bzw. 20 Gew.-% Cu), überwiegt die dehydrierende Funktionalität immer noch die saure Funktionalität für Cu₂₀/H β (520), wie an der Produktselektivität (hohe MF-Selektivität im Vergleich zur niedrigen DME-Selektivität), zu erkennen ist. Für den Benchmark Cu₁/H β (520)-Katalysator konnte gezeigt werden, dass die dynamische Ausbildung eines passenden Cu⁺/Cu⁰-Verhältnisses für eine hohe DMM-Selektivität verantwortlich ist und die langen Induktionsphasen verursacht.^[32,31] In der Literatur wird Cu⁰ als aktives Zentrum für die Dehydrierung von Methanol zu MF beschrieben,^[244,90,86] während Cu⁺ die Zersetzung von FA in CO und H₂ in dieser Reaktion katalysiert.^[88] Somit lässt sich auch für die NOD von Methanol zu DMM oder MF vermuten, dass der Cu-Oxidationszustand deskriptiv für die Produktselektivität ist. Abbildung 15 stellt schematisch einen möglichen Zusammenhang zwischen der Dynamik des Cu-Oxidationszustands, den Katalysatorbehandlungen sowie den Veränderungen der Aktivität und Produktselektivitäten dar.

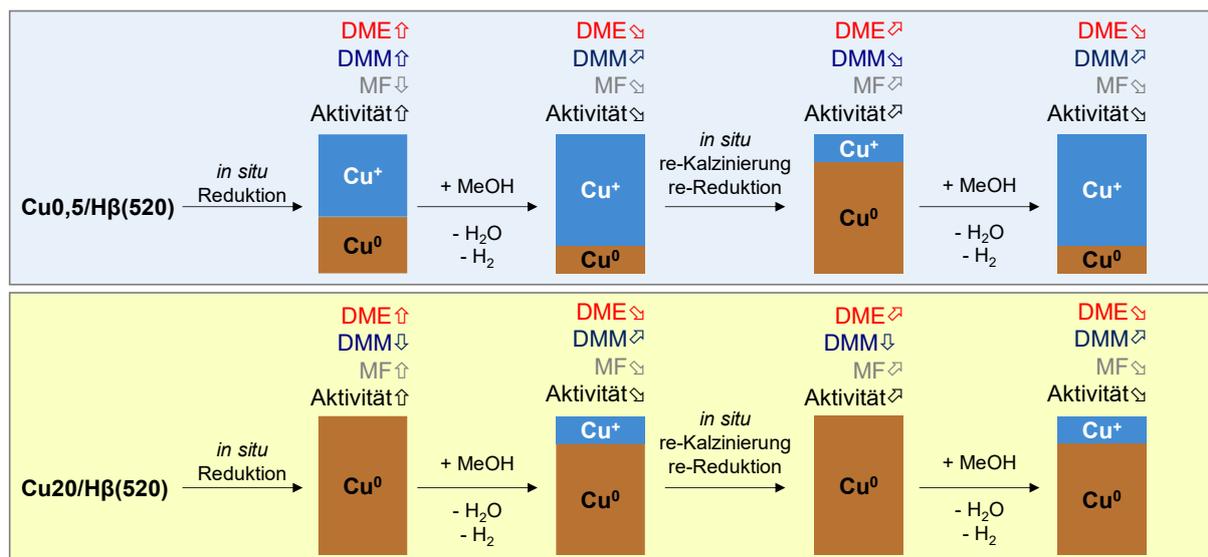


Abbildung 15. Mögliche Veränderungen des Cu-Oxidationszustands von Cu_{0,5}/Hβ(520) und Cu₂₀/Hβ(520) sowie der Aktivität und Produktselektivität in Abhängigkeit der Katalysatorvorbehandlungen und Reaktionsbedingungen. Die Veränderung des Cu-Oxidationszustands dient hier als Deskriptor, da seine Veränderungen sowohl die sauren als auch die dehydrierenden katalytischen Eigenschaften beeinflussen.

Basierend auf den H₂-TPR- und CO-DRIFTS-Ergebnissen kann für Cu_{0,5}/Hβ(520) angenommen werden, dass sich zu Beginn der Reaktion (nach der *in situ* Reduktion) fein dispergierte Cu⁺-Spezies auf dem Katalysator befinden. Allerdings kann dabei nicht ausgeschlossen werden, dass sich zu diesem Zeitpunkt auch Cu⁰-Spezies aufgrund der relativ hohen Reduktionstemperatur von 450 °C auf dem Cu_{0,5}/Hβ(520)-Katalysator befinden. Auch Kefirov *et al.* haben nach der Reduktion bei 450 °C auf Ionen-ausgetauschten Cu-BEA-Zeolithen mittels CO-DRIFTS und H₂-TPR hauptsächlich Cu⁺-Spezies und einige Cu⁰-Spezies beobachtet.^[217] Die lange Induktionsphase von über 1500 min für Cu_{0,5}/Hβ(520), welche mit einem Anstieg der DMM-Selektivität einhergeht (Abbildung 14 b), kann vermutlich auf die Ausbildung eines für die DMM-Bildung vorteilhafteren Cu⁺/Cu⁰-Verhältnisses zurückgeführt werden.^[31,32] Nach der Regeneration steigt die Aktivität des Cu_{0,5}/Hβ(520)-Katalysators stark auf 12,81 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} an und MF wird zunächst als Hauptprodukt gebildet (53,2% Selektivität), während die DMM-Selektivität auf 5,7% sinkt. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich nach der Regeneration (und somit der zweiten Reduktion) mehr Cu⁰ auf Cu_{0,5}/Hβ(520) bildet als bei der ersten Reduktion. Nach 1700 min Laufzeit übersteigt die DMM-Selektivität jedoch die MF-Selektivität und steigt nach 3000 min auf 73,1% an. Diese Dynamik ist höchstwahrscheinlich auf die erneute Anpassung des Cu⁺/Cu⁰-Verhältnisses zurückzuführen, die aus der Re-Oxidation einiger Cu⁰- zu Cu⁺-Spezies resultiert. Da sowohl H₂ als auch H₂O als Nebenprodukte während der NOD von Methanol zu DMM entstehen, könnte ihr reduzierendes bzw. oxidierendes Potenzial die Dynamik des Cu-Oxidationszustands während der Reaktion verursachen.

Wenn die Cu-Beladung auf 20 Gew.-% erhöht wird, liegt zu Beginn der Reaktion (nach der *in situ* Reduktion) basierend auf den H₂-TPR- und CO-DRIFTS-Analysen ausschließlich Cu⁰ auf

dem Katalysator vor, welches bekanntermaßen die Dehydrierung von Methanol zu MF katalysiert.^[88,90,86,244] Hierbei stellt sich die Frage, ob lediglich Bulk-Cu⁰ die Reaktion katalysiert oder ob die MSI mit dem H β (520)-Zeolithträger eine entscheidende Rolle spielt. Um dies zu testen, wurde die physische Mischung „CuO + H β (520)“ mit 20 Gew.-% Cu als Katalysator unter identischen Reaktionsbedingungen in der nicht-oxidativen Methanolumwandlung getestet. Wie aus Tabelle 4 zu entnehmen ist, zeigen sowohl „CuO + H β (520)“ als auch H β (520) jeweils eine hohe DME-Selektivität von 81,3% bzw. 70,9% und eine sehr geringe Aktivität von 0,78 bzw. 0,72 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} nach 1500 min sowie sehr ähnliche Reaktionsverläufe (Abbildung 54 bzw. Abbildung 53, Appendix). Da die physische „CuO + H β (520)“ Mischung keine bedeutenden Unterschiede zum H β (520) zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass die Cu-Spezies in der physischen Mischung katalytisch inaktiv sind. Somit ist die MSI zwischen Cu⁰ und dem H β (520)-Zeolithen des Cu₂₀/H β (520)-Katalysators, welche sich während der IW und der Kalzinierung ausbildet und die zudem zu einem veränderten Reduktionsverhalten in der H₂-TPR Analyse führt, für die Dehydrierung von Methanol zu MF notwendig.

Bei Betrachtung des Reaktionsverlaufs für Cu₂₀/H β (520) (Abbildung 14 c) fällt auf, dass die MF-Selektivität bis zu einer Laufzeit von 530 min zunächst auf 80,4% ansteigt und dann zugunsten einer zunehmenden DMM-Bildung abnimmt, welche innerhalb von 1500 min von 0,6% auf 16,0% ansteigt. Währenddessen sinkt die katalytische Aktivität von 54,14 auf 17,89 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}. Dies könnte möglicherweise durch eine graduelle Re-Oxidation von Cu⁰ zu Cu⁺ auf dem Cu₂₀/H β (520)-Katalysator durch das während der anfänglichen DME Bildung gebildete Wasser verursacht werden. Das erklärt die verstärkte Bildung von DMM auf Kosten der MF-Bildung während des Reaktionsverlaufs. Generell sind solche dynamischen Cu-Oxidationszustände, die wechselseitig das Reaktionsgeschehen beeinflussen und gleichzeitig von den entstehenden (Neben-)Produkten beeinflusst werden, in der Literatur bekannt. Beispiele hierfür sind die elektrochemische CO₂-Reduktion zu Ethylen über Cu-Elektroden,^[245] die Umsetzung von NO bzw. N₂O mit CO über Cu-, Cu₂O- oder CuO-basierte Katalysatoren,^[246] sowie die photokatalytische H₂-Bildung über verschiedene, auf TiO₂ geträgerte Cu-Spezies.^[247] Nach der *in situ* Regeneration wird die ursprüngliche katalytische Performanz des Cu₂₀/H β (520)-Katalysators vom ersten Lauf wieder hergestellt und die Induktionsphase startet erneut. Dabei wird zunächst wieder eine hohe MF-Selektivität beobachtet, welche während der weiteren Laufzeit zugunsten einer erhöhten DMM-Bildung sinkt und wieder mit einer Katalysatordeaktivierung einhergeht. Der Deaktivierungsprozess und das dynamische Reaktionsverhalten sind folglich reversibel. Dies untermauert die Hypothese, dass der Cu-Oxidationszustand eine Schlüsselrolle bei der Produktselektivität und Aktivität einnimmt, da die oxidierten Cu⁺ Spezies auf dem verbrauchten Cu₂₀/H β (520)-Katalysator nach der Regeneration wieder zu Cu⁰ reduziert werden. Wie in Abbildung 14 c) zu

sehen ist, stellt sich nach 6000 min Laufzeit ein stationärer Zustand mit einer Selektivität zu DMM bzw. MF von 42,6% bzw. 48,3% ein. Das ist für eine mögliche industrielle Anwendung sehr attraktiv, da, obwohl MF und DMM voneinander abgetrennt werden müssten, die gesamte Exergieeffizienz der NOD von Methanol aufgrund des geringen H₂-Verbrauchs im Vergleich zur oxidativen Methanoldehydrierung zu DMM verbessert ist.^[26,31]

4.1.3 Dotierung des Cu/H β -Katalysators mit Zr

Teile der Daten dieses Abschnitts sind im Rahmen der Masterarbeit von Jens Fußhöller im Zeitraum vom 15.02.2024 – 15.08.2024 (Arbeitskreis: Prof. Regina Palkovits) unter Betreuung von Natalia Simitsis entstanden.

Darstellung Eigenanteil:

Das Konzept bzw. Vorversuche zur Zr-Dotierung des Cu/H β -Katalysators wurden von Natalia Simitsis entwickelt bzw. durchgeführt. Natalia Simitsis plante die Experimente und Charakterisierungen zur Dotierung des Cu/H β -Katalysators mit Zr in enger Zusammenarbeit mit Jens Fußhöller, der diese durchführte. Natalia Simitsis interpretierte die von Jens Fußhöller ausgewerteten Daten mit ihm in wissenschaftlicher Diskussion. Die DRIFTS-Daten in Abbildung 17 und Abbildung 56, Appendix wurden von Natalia Simitsis ausgewertet und interpretiert.

Wie bisher gezeigt wurde, treten bei Verwendung des Cu/H β -Katalysators in der NOD von Methanol zu DMM einige Herausforderungen auf, wie die Katalysatordeaktivierung, eine lange Induktionsphase sowie die thermodynamisch limitierte katalytische Aktivität.^[32,31,212] Insbesondere die Katalysatordeaktivierung und die lange Induktionsphase hängen, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, mit dem Cu-Oxidationszustand und dessen Einfluss auf die dehydrierenden und sauren Eigenschaften des Cu/H β -Katalysators zusammen. Aus diesem Grund liegt es nahe, das Cu/H β -Katalysatorsystem mit Elementen zu dotieren, welche einen stabilisierenden Einfluss auf die Säurezentren des Zeolithen und/oder auf den Cu-Oxidationszustand haben können und somit die katalytische Performanz potenziell verbessern. Geeignete Kandidaten hierfür sind tetravalente Heteroatome, wie bspw. Zr⁴⁺, die die Fehlstellen des dealuminierten Zeolithen besetzen können und nicht zur Bildung von Brønsted-Säurezentren in Zeolithen führen, sondern stattdessen als Lewis-Säurezentren reagieren können (vgl. Abschnitt 2.4.3.5, Schema 5).^[182] Im folgenden Abschnitt wird deshalb die Dotierung des Cu₁/H β (520)-Katalysators mit Zr durchgeführt und der Effekt auf die katalytische Performanz in der NOD von Methanol zu DMM untersucht.

Es wurden drei verschiedene Zr-Beladungen auf den zuvor optimierten, dealuminierten H β (520)-Zeolithen aufgebracht (1; 3,7 bzw. 7,4 Gew.-%). Hierbei entspricht die Zr-Beladung von 7,4 Gew.-% der Anzahl an Zr-Atomen, die der Anzahl an Al-Fehlstellen im H β (520)

(0,81 mmol/g) entspricht.^[32] Somit kann bei einer Zr-Beladung von 7,4 Gew.-% theoretisch jede Al-Fehlstelle mit einem Zr-Atom besetzt werden. In Vorstudien wurde die IWI-Synthesemethode optimiert und dabei für die sequentielle IWI (Zr-IWI auf H β (520) → Kalzinierung → Cu-IWI → Kalzinierung) die höchste katalytische Aktivität (2,59 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}) und DMM-Selektivität (69,0%) beobachtet (Abbildung 55, Appendix). Dementsprechend wurde diese Synthesemethode für die weitere Untersuchung der Zr-dotierten Cu/H β -Katalysatoren verwendet. Die Katalysatoren werden als CuAZrB/H β (520) bezeichnet, wobei A bzw. B jeweils die Beladung von Cu bzw. Zr in Gew.-% angeben. In Tabelle 5 sind die physikochemischen Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen (S_{BET}, Mikro- und Mesoporenvolumen) der kalzinierten Zr/H β (520)-Materialien sowie die mittels ICP-OES quantifizierten Zr- und Cu-Beladungen der CuZr/H β (520)-Katalysatoren aufgelistet.

Tabelle 5. N₂-Physisorptionsergebnisse für die Zr/H β (520)-Materialien. Es wurde die spezifische Oberfläche (S_{BET}) sowie die Porenvolumina der Mikro- und Mesoporen bestimmt. Zudem sind die mittels ICP-OES quantifizierten Zr- und Cu-Beladungen der CuZr/H β (520)-Katalysatoren aufgelistet.

Katalysator	S _{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [mL/g]		
		Mikroporen	Mesoporen	Gesamt
Zr1/H β (520)	497	0,15	0,40	0,55
Zr3,7/H β (520)	519	0,16	0,41	0,57
Zr7,4/H β (520)	503	0,15	0,40	0,55
	Zr-Beladung [Gew.-%]	Cu-Beladung [Gew.-%]		
Cu1Zr1/H β (520)	0,71	1,49		
Cu1Zr3,7/H β (520)	2,95	0,91		
Cu1Zr7,4/H β (520)	5,46	0,87		

Durch die Zr-Beladung sinkt die S_{BET} von 592 m²/g für den unbeladenen H β (520) (Tabelle 2) auf 497 – 519 m²/g für die Zr/H β (520)-Materialien. Die S_{BET} der Zr/H β (520)-Materialien unterscheiden sich somit kaum voneinander. Ein ähnlicher Trend kann für das Mikro- und Mesoporenvolumen beobachtet werden. Im Vergleich zum unbeladenen H β (520) sinken sowohl das Mikro- als auch das Mesoporenvolumen von 0,18 bzw. 0,56 mL/g durch die Zr-Beladung auf 0,15 – 0,16 mL/g bzw. 0,40 – 0,41 mL/g, bleiben aber für alle Zr-Beladungen sehr ähnlich. Würden Zr-Spezies, z.B. ZrO₂-Partikel, die Zeolithporen blockieren, wäre zu erwarten, dass S_{BET} und Porenvolumen mit steigender Zr-Beladung abnehmen, was nicht der Fall ist. Es liegt daher nahe, dass die Verringerung der S_{BET} und des Mikro- und Mesoporenvolumens eher aufgrund Restrukturierungen des Zeolithen, beispielsweise auch

durch die Kalzinierung nach der Zr-IWI, zustande kommt, als durch Blockierung der Poren durch Zr-Spezies. Das ist ein erster Hinweis darauf, dass Zr fein dispergiert auf dem Zeolithen verteilt ist und vermutlich hauptsächlich die Silanolnester (= Al-Fehlstellen) des H β (520)-Zeolithen besetzt. Die N₂-Physisorptionsisothermen (Abbildung 16 a) der Zr/H β (520)-Materialien und zeigen alle die für den mikroporösen H β -Zeolithen erwartete Typ I Isotherme, (vgl. Abschnitt 4.1.2.1). Die Elementquantifizierungen mittels ICP-OES (Tabelle 5) ergeben für alle CuZr/H β (520)-Katalysatoren eine etwas niedrigere, experimentelle Zr-Beladung als angestrebt. Dies deutet daraufhin, dass das verwendete ZrOCl₂ * H₂O vermutlich Wasser adsorbiert hatte, sodass weniger Zr auf den H β (520)-Zeolithen aufgebracht wurde als angestrebt war. Es könnten allerdings auch Ungenauigkeiten bei den ICP-OES Messungen aufgetreten sein, die auf einen nicht vollständigen Aufschluss der Feststoffe zurückzuführen sein könnten. Dies könnte auch die mittels ICP-OES bestimmte, vom Nominalwert von 1 Gew.-% abweichenden Cu-Beladungen (1,49 – 0,87 Gew.-%) erklären. Nichtsdestotrotz bestätigt die ICP-OES Analyse die steigenden Zr-Beladungen in der Reihe der Zr/H β (520) Materialien.

Die XRDs der kalzinierten Zr/H β (520)- und CuZr/H β (520)-Katalysatoren sind in Abbildung 16b) und c) dargestellt und zeigen das typische Beugungsmuster des H β (520)-Zeolithen (Abbildung 10, Abschnitt 4.1.2.1). Es sind keine Reflexe für CuO^[224] oder ZrO₂^[248] Spezies zu erkennen, was auf eine hohe Dispersion beider Elemente auf dem H β (520)-Zeolithen hindeutet, wie bei der Diskussion der N₂-Physisorptionsergebnisse bereits vermutet wurde. Wie auch bei den Cu/H β (520)-Katalysatoren (Abbildung 10, Abschnitt 4.1.2.1) ist eine leichte Verbreiterung der Reflexe bei 2 θ = 30° nach der Metallbeladung und Kalzinierung zu beobachten, die mit einer verringerten Kristallinität der H β (520)-basierten Katalysatoren zu erklären ist.

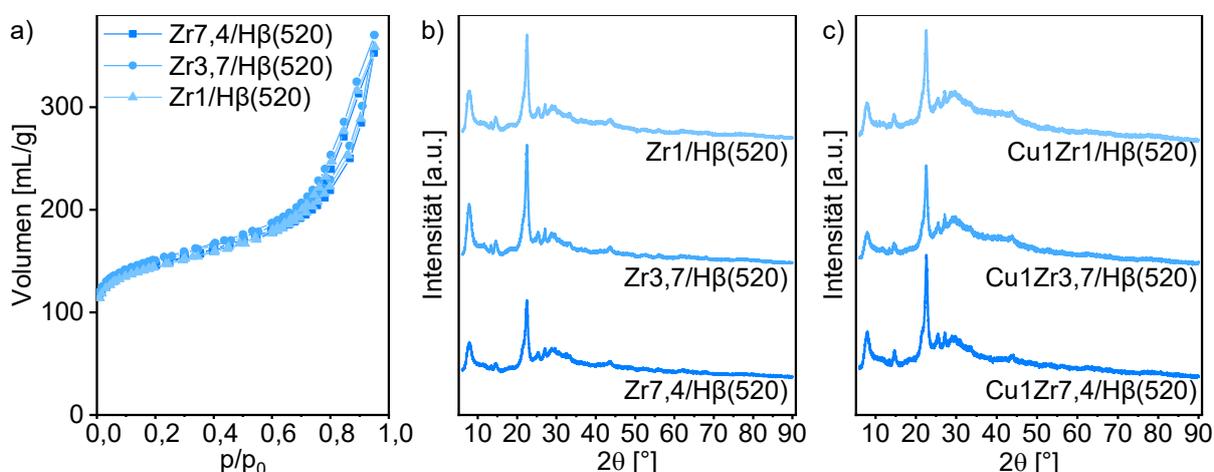


Abbildung 16. a) N₂-Physisorptionsisothermen der Zr/H β (520)-Materialien, b) XRDs der Zr/H β (520)-Materialien sowie c) der CuZr/H β (520)-Katalysatoren.

Der Einbau von tetravalenten Zr-Spezies in die Fehlstellen bzw. Silanolster des H β (520)-Zeolithen beeinflusst die Gitterschwingungen des Materials. Wie Bordiga *et al.*^[233] beschreiben, treten im relativen Transparenzfenster des Zeolithen, d.h. im Bereich von 1000 – 850 cm⁻¹, asymmetrische Streckschwingungen der Si-O-Si-Bindungen der tetraedrigen [SiO₄]-Einheiten des Zeolith-Gitters auf. Eine Störung dieser Einheiten, z.B. durch die Bildung von Fehlstellen wie im Prozess der Dealuminierung oder bei der Substitution der T-Stellen durch Heteroatome, führt zur Ausbildung neuer IR-Banden. Die Intensität dieser neuen Schwingungen ist proportional zur Konzentration dieser Fehlstellen oder Heteroatome.^[168] Somit kann der Einbau der Zr-Atome in den H β (520)-Zeolithen mittels IR-Messungen im Bereich des Transparenzfensters des Zeolithen untersucht werden. Dafür wurden DRIFTS der Zr/H β (520)-Materialien aufgenommen (Abbildung 17). Für alle Zr/H β (520)-Materialien ist ein überlappendes Signal im Bereich von 1000 – 850 cm⁻¹ mit Maxima bei 979 bzw. 960 cm⁻¹ zu erkennen. Wie in der Studie von Tang *et al.*^[184] kann hier die Schwingung bei niedrigen Wellenzahlen (960 cm⁻¹) der asymmetrischen Streckschwingung von O₃Si-O-□ zugeordnet werden (d.h. mit Defektstellen (□) durch die Dealuminierung), welche sich nach dem Einbau von Zr⁴⁺ (= O₃Si-O-Zr) zu höheren Wellenzahlen (979 cm⁻¹) verschiebt. Die Schwingung bei 979 cm⁻¹ bestätigt somit den erfolgreichen Einbau von Zr⁴⁺-Spezies in die H β (520)-Zeolithstruktur für alle Zr-Beladungen.

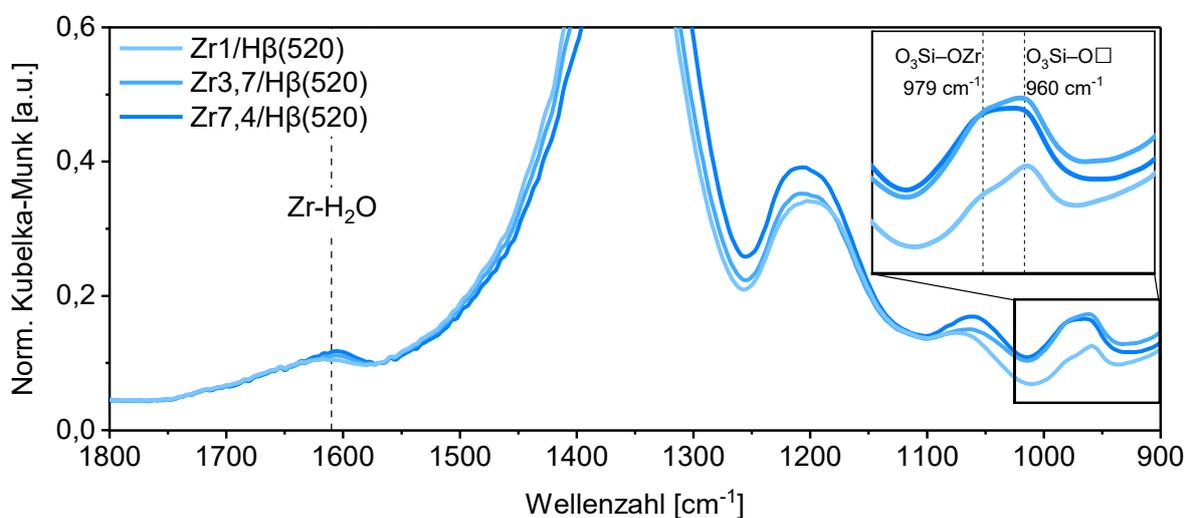


Abbildung 17. DRIFTS-Gitterschwingungen der Zr/H β (520)-Materialien. Vor der Messung wurden die Proben 2 h lang bei 200 °C unter N₂-Fluss ausgeheizt, um adsorbiertes Wasser von der Oberfläche zu entfernen. Die gezeigten Spektren wurden bei 30 °C aufgenommen.

Des Weiteren wurden die Signale bei 979 cm⁻¹ bzw. 960 cm⁻¹ dekonvolviert (Abbildung 56, Appendix) und die Intensitätsverhältnisse der beiden Signale bestimmt. Für Zr-Beladungen von 1; 3,7 bzw. 7,4 Gew.-% können Intensitätsverhältnisse (I_{979}/I_{960}) von 0,70; 1,14 bzw. 1,19 bestimmt werden (Tabelle 22, Appendix). Der Anstieg des Anteils der Schwingung bei 979 cm⁻¹ mit steigender Zr-Beladung kann somit einer höheren Konzentration von Zr⁴⁺ auf T-Stellen des H β (520)-Zeoliths zugeordnet werden. Des Weiteren könnte die Schwingung bei

1610 cm^{-1} adsorbiertem H_2O an Zr-Spezies zugeordnet werden, deren Intensität auch mit steigendem Zr-Gehalt wie zu erwarten steigt.^[248] Allerdings ist diese Zuordnung nicht ganz eindeutig, da alle Proben vor der DRIFTS Messung ausgeheizt wurden, sodass der Großteil des adsorbierten Wassers entfernt sein müsste. Es kann jedoch sein, dass stark adsorbiertes Wasser, z.B. auch das Kristallwasser des Zeolithen, beim Ausheizen nicht entfernt wurde und somit entsprechende IR-Banden noch detektiert werden.

Nachdem der erfolgreiche Einbau von Zr^{4+} in den $\text{H}\beta(520)$ -Zeolithen gezeigt wurde, soll der Einfluss der Zr-Dotierung auf die Silanolgruppen des $\text{H}\beta(520)$ -Zeolithen untersucht werden. Dafür sind in Abbildung 18 die Silanol-Streckschwingungsbanden von $\text{H}\beta(520)$, $\text{Cu1/H}\beta(520)$, $\text{Zr}_{3,7}/\text{H}\beta(520)$ und $\text{Cu1Zr}_{3,7}/\text{H}\beta(520)$ dargestellt. Für alle Materialien wird ein breites Signal bei ca. 3525 cm^{-1} beobachtet (Abbildung 18a), welches H-verbrückten Si-OH-Schwingungen ($\text{H-Brücken}_{\text{Si-OH}}$) zugeordnet werden kann, welche aufgrund der Wechselwirkungen von Silanolnestern bzw. internen Silanolspezies auftreten.^[233,202] In der vergrößerten Ansicht in Abbildung 18b) wird für $\text{H}\beta(520)$, $\text{Cu1/H}\beta(520)$ sowie $\text{Zr}_{3,7}/\text{H}\beta(520)$ ein scharfes Signal bei 3733 cm^{-1} mit einer Schulter bei 3743 cm^{-1} beobachtet. Beide Signale können der Streckschwingung der O-H-Bindung von Silanolgruppen zugeordnet werden, wobei interne, H-verbrückte Si-OH-Gruppen ($\text{Si-OH}_{\text{intern}}$) bei einer niedrigeren Wellenzahl auftauchen, weil die O-H-Bindung aufgrund der H-Brückenwechselwirkung geschwächt wird, und externe, isolierte Si-OH-Gruppen ($\text{Si-OH}_{\text{isoliert}}$) der höheren Wellenzahl zugeordnet werden können.^[180]

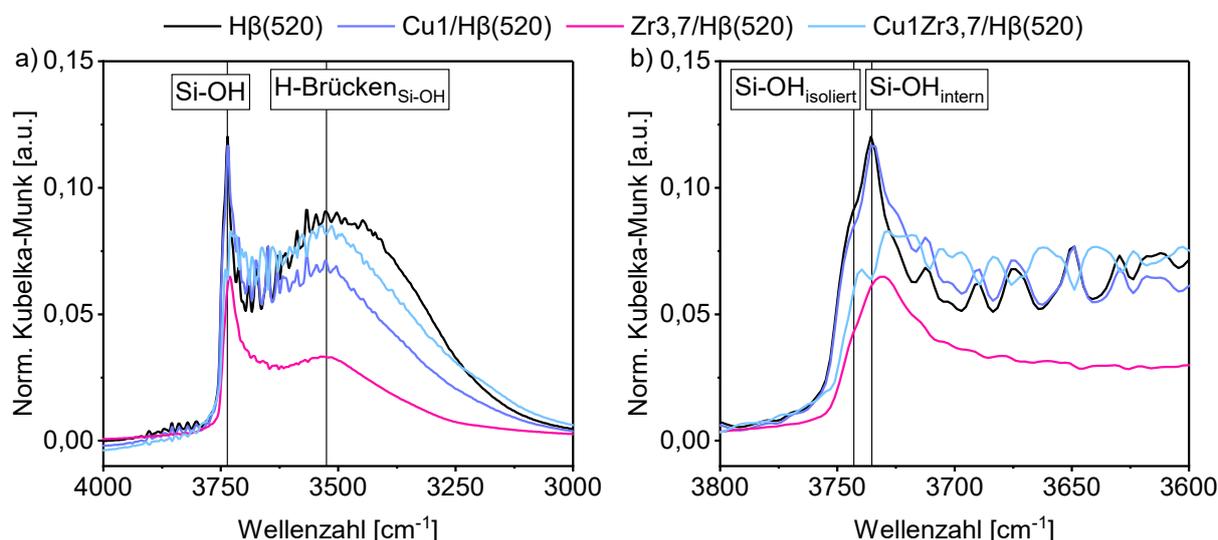


Abbildung 18. DRIFTS-Ergebnisse der Si-OH-Schwingungen von $\text{H}\beta(520)$, $\text{Cu1/H}\beta(520)$, $\text{Zr}_{3,7}/\text{H}\beta(520)$ und $\text{Cu1Zr}_{3,7}/\text{H}\beta(520)$ im Bereich von a) $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ und b) im Bereich der Si-OH-Schwingungen ($3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$). Die Proben wurden vor der Messung 2 h lang bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 -Fluss ausgeheizt, um adsorbiertes Wasser von der Oberfläche zu entfernen. Die gezeigten Spektren wurden bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen.

Interessanterweise ist die Intensität beider Si-OH-Streckschwingungen bei $\text{Zr}_{3,7}/\text{H}\beta(520)$ und $\text{Cu1Zr}_{3,7}/\text{H}\beta(520)$ wesentlich schwächer als bei $\text{H}\beta(520)$ und $\text{Cu1/H}\beta(520)$ und bei $\text{Cu1Zr}_{3,7}/\text{H}\beta(520)$ lediglich als Schulter der breiten $\text{H-Brücken}_{\text{Si-OH}}$ -Bande zu beobachten.

Dies könnte dadurch erklärt werden, dass der Einbau von Zr in die Silanolster zur Verringerung der Si-OH-Gruppen führt, da diese zu Si-O-Zr-Gruppen kondensieren, wie auch in Abbildung 17 anhand der Gitterschwingungen deutlich wird.^[184] Die Cu-Beladung und erneute Kalzinierung (=Cu1Zr3,7/H β (520)) verringert das Intensitätsverhältnis der Si-OH_{isoliert}- bzw. Si-OH_{intern}- vs. H-Brücken_{Si-OH}-Schwingungen verglichen mit dem Zr3,7/H β (520). Vermutlich wechselwirkt Cu also mit den restlichen Si-OH_{isoliert}- bzw. Si-OH_{intern}-Gruppen auf dem Zr3,7/H β (520)-Material. Die Verringerung der Si-OH_{isoliert}- bzw. Si-OH_{intern}-Gruppen könnte allerdings auch auf die erneute Kalzinierung zurückzuführen sein, wodurch die Dehydroxylierung der Si-OH-Gruppen vermehrt stattfinden kann.^[180]

Basierend auf den DRIFTS-Ergebnissen wird somit ein signifikanter Einfluss der Zr-Dotierung auf die Silanolspezies auf der Zeolithoberfläche vermutet. Dies kann einen Einfluss auf die MSI zwischen Cu und dem H β -Zeolithen und auf die Reduzierbarkeit der Cu-Spezies haben, wie in früheren Studien gezeigt wurde.^[32,212] Aus diesem Grund wurden H₂-TPR-Experimente der CuZr/H β (520)-Katalysatoren durchgeführt, um den Einfluss der Zr-Beladung auf die Reduzierbarkeit von Cu zu untersuchen (Abbildung 19). Da ZrO₂ bei sehr hohen Temperaturen reduziert^[249] und in Vorstudien für die Zr/H β (520)-Materialien kein Reduktionssignal bis 600 °C beobachtet wurde, können die für CuZr/H β (520) beobachteten Reduktionssignale ausschließlich der Reduktion der Cu-Spezies zugeordnet werden. Aus Abbildung 19 wird deutlich, dass ein steigender Zr-Gehalt den Temperaturabstand der beiden Reduktionsschritte von Cu²⁺ → Cu⁺ (< 350 °C) und Cu⁺ → Cu⁰ (> 350 °C)^[216,228] stark verringert, sodass die Reduktion von Cu²⁺ → Cu⁰ bei höheren Zr-Beladungen von 3,7 und 7,4 Gew.-% in einem Schritt geschieht. Dies ist typisch für die Reduktion von Bulk-CuO.^[228,230,229] Eine höhere Zr-Beladung scheint also die Bildung von Bulk-CuO im Gegensatz zu isolierten Cu-Spezies auf dem CuZr/H β (520)-Katalysator zu fördern.

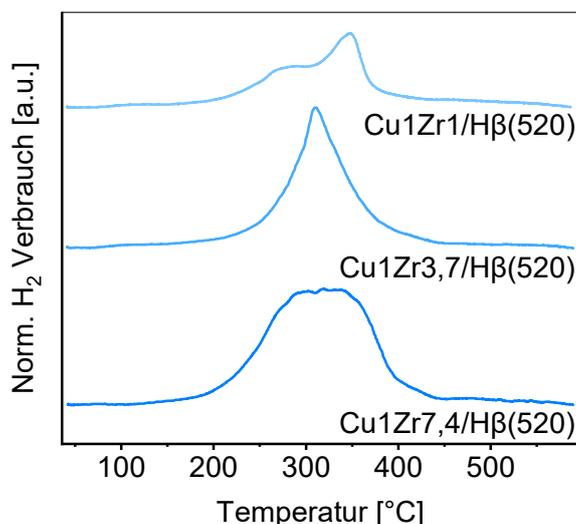


Abbildung 19. H₂-TPR Ergebnisse der kalzinierten CuZr/H β (520)-Katalysatoren. Die Daten wurden auf die Cu Menge normalisiert und basislinienkorrigiert.

Zusätzlich sinkt die Reduktionstemperatur mit steigendem Zr Gehalt, was auf eine verringerte MSI zwischen Cu und dem Zeolithträger hindeutet. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Besetzung der „Ankerstellen“ für Cu (z.B. Silanol-ester oder andere Defektstellen des Zeolithgerüsts) durch Zr auf der H β (520)-Zeolithoberfläche sein. Dies wird auch durch die in den DRIFTS-Experimenten beobachteten Veränderungen der Silanol- und Defektstellen des H β (520)-Zeolithen aufgrund der Zr-Dotierung gestützt. Folglich scheint die Zr-Dotierung die Zeolithoberfläche so zu verändern, dass Cu bei der anschließenden IWI eher agglomerierte statt isolierter Spezies bildet, die eine geringere MSI und leichtere Reduzierbarkeit aufweisen.

Die CuZr/H β (520)-Katalysatoren wurden in der NOD von Methanol zu DMM getestet und die Selektivitäten nach 1500 min Laufzeit sind in Abbildung 20 in Abhängigkeit der Aktivität bzw. der Zr-Beladung aufgetragen. Zusätzlich ist die Deaktivierung der Katalysatoren über 1500 min Laufzeit aufgetragen. Die jeweiligen Reaktionsverläufe sind Abbildung 57, Appendix zu entnehmen. Eine steigende Zr-Beladung (0 – 7,4 Gew.-%) verringert die katalytische Aktivität der CuZr/H β (520)-Katalysatoren von 5,31 auf 2,59 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}. Dabei verändert sich gleichzeitig die Produktselektivität. Wird die Zr-Beladung von 0 auf 7,4 Gew.-% erhöht, steigt die Selektivität zu DMM sowie DME um jeweils ca. 10 Prozentpunkte (DMM: 58,7% → 69,0% und DME: 4,4 → 14,3%) auf Kosten einer verringerten MF-Bildung (36,8% → 16,7%).

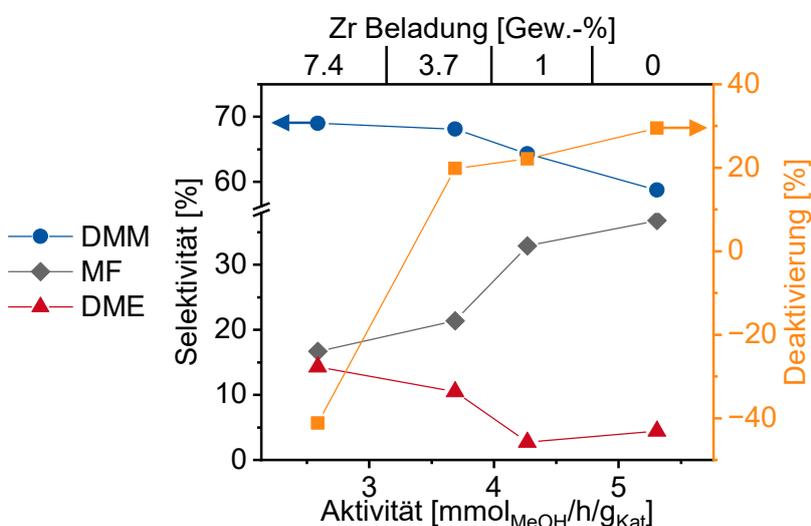


Abbildung 20. Katalytische Ergebnisse in der NOD von Methanol zu DMM über CuZr/H β -Katalysatoren mit variierender Zr-Beladung (die Beladung von 0 Gew.-% entspricht dem Cu1/H β (520)-Katalysatorbatch 2024-04-18). Zusätzliche Auftragung der Deaktivierung innerhalb von 0 – 1500 min Laufzeit (eine negative Deaktivierung bedeutet eine Zunahme der katalytischen Aktivität). Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, n(CH₃OH)/n(N₂) = 0,24, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min). Die Ergebnisse wurden nach 1500 min Laufzeit erhalten.

Somit werden durch die Zr-Dotierung die dehydrierenden Zentren geschwächt, welche eine hohe katalytische Aktivität und die MF-Bildung begünstigen. Insgesamt sinkt durch eine steigende Zr-Dotierung auch die DMM-Produktivität (3,12; 2,75; 2,51 bzw. 1,79 mmol_{DMM}/h/g_{Kat} für eine Zr-Beladung von 0; 1; 3,7 bzw. 7,4 Gew.-% nach 1500 min Laufzeit), doch die MF-

Produktivität sinkt stärker, was zur höheren DMM-Selektivität führt. Allerdings verbessert sich die Stabilität mit steigender Zr-Beladung, wie an der entsprechend verringerten Deaktivierung (Abbildung 20) zu erkennen ist. Bei der höchsten getesteten Zr-Beladung steigt die Aktivität sogar noch während der Laufzeit von 0 – 1500 min, wie am negativen Wert für die Deaktivierung (-41,2%) zu erkennen ist, sodass das volle Potential dieses Katalysators noch nicht erreicht wurde. Zudem verkürzt sich die Induktionsphase von > 1500 min für den Zr-freien Cu1/H β (520)-Katalysatorbatch vom 2024-04-18 (vgl. Abbildung 7, Abschnitt 4.1.1) auf ca. 700 – 800 min für die Zr-beladenen Katalysatoren (Abbildung 57, Appendix). Die Dotierung mit Zr scheint also die dehydrierenden Zentren einerseits zu schwächen, was zur geringeren Aktivität und MF-Selektivität führt, andererseits scheint es die vorhandenen aktiven Zentren dabei zu stabilisieren. Wie im Zusammenhang mit den H₂-TPR- und DRIFTS-Messungen diskutiert wurde, verändert der Einbau von Zr in die Silanol- und Defektstellen des H β (520) die Silanol-Spezies auf der Zeolithoberfläche und beeinflusst somit die MSI zwischen Cu und dem H β (520)-Zeolithen stark. Das wiederum hat einen Einfluss auf die möglichen Cu⁰- und Cu⁺-Spezies, welche dynamisch und *in situ* gebildet werden und die Produktselektivität maßgeblich beeinflussen (Abschnitt 4.1.2).^[212] Es muss allerdings noch hinzugefügt werden, dass die verringerte Aktivität mit steigender Zr-Beladung auch am veränderten Gewicht des Katalysators durch Zr liegen könnte. Durch die hohe Zr-Masse sind bei gleichbleibender Katalysatormasse weniger Cu und H β (520) vorhanden. Zudem zeigen die ICP-OES-Ergebnisse der CuZr/H β (520)-Katalysatoren Schwankungen des Cu-Gehalts (Tabelle 5). Insbesondere die verringerte Cu-Menge des Cu1Zr7,4/H β (520)-Katalysators könnte somit auch zur verringerten dehydrierenden Aktivität beitragen. Unabhängig davon konnte durch die Zr-Dotierung jedoch die Induktionsphase verkürzt sowie die Katalysatordeaktivierung verringert und somit die katalytische Stabilität verbessert werden.

Zwischenfazit

In diesem Abschnitt wurde der zuvor am Institut etablierte Benchmark Cu/H β -Katalysator in der NOD von Methanol zu DMM intensiver untersucht. Reproduzierbarkeitsstudien zeigen, dass die ab 2023 hergestellten Cu1/H β (520)-Katalysatorbatches eine höhere dehydrierende Funktionalität als die zuvor von Mebrahtu *et al.*^[32] publizierten aufweisen. Dies ist möglicherweise auf leicht schwankende Cu-Beladungen durch eine neue Charge des Cu(NO₃)₂ * 3H₂O-Präkursors zurückzuführen. Die katalytischen Ergebnisse der Katalysatorbatches ab 2023 (58,1 ± 0,4% DMM-Selektivität, 5,05 ± 0,23 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} katalytische Aktivität) sind allerdings reproduzierbar und werden daher für diese Arbeit als neuer Benchmark verwendet. Des Weiteren wurde ein Einfluss der Lagerung auf die katalytische Performanz des Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysators festgestellt und eine

Lagerungsstrategie für die Katalysatoren in dieser Arbeit entwickelt. Darüber hinaus konnte der Benchmark Cu/H β -Katalysator im Hinblick auf seine dehydrierenden und sauren Eigenschaften (d.h. Cu-Beladung bzw. SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis des H β -Zeolithen) so maßgeschneidert werden, dass jeweils DME, MF oder DME als Hauptprodukt mit über 75% Selektivität in der nicht-oxidativen Umsetzung von Methanol gebildet werden. Hierbei katalysieren die sauren Stellen des H β (25)-Zeolithen die Bildung von DME über die Kondensation zweier Methanolkole, während die Anwesenheit von Cu⁺ notwendig für eine hohe DMM-Selektivität ist und Cu⁰ hauptsächlich die Bildung von MF katalysiert. Der Cu-Oxidationszustand ist damit deskriptiv für die Produktselektivität. Diese Ergebnisse wurden kürzlich publiziert.^[212] Um die Herausforderungen bei der Verwendung des Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysators zu verbessern (z.B. die lange Induktionsphase, geringe Stabilität und Aktivität), wurde eine Dotierung mit Zr durchgeführt. Eine steigende Zr-Beladung verbessert dabei die Stabilität in den katalytischen Tests. Gleichzeitig sinken die katalytische Aktivität und MF-Selektivität, während die DMM-Selektivität mit steigender Zr-Beladung steigt. Die Dotierung mit Zr scheint also die dehydrierenden Zentren einerseits zu schwächen, was zur geringeren Aktivität und MF-Selektivität führt, andererseits scheint es die vorhandenen aktiven Zentren dabei zu stabilisieren. Dies kann auf Basis der H₂-TPR- und DRIFTS-Experimente durch die veränderte MSI zwischen Cu und dem Zeolithträger durch die Zr-Dotierung erklärt werden.

4.2 Neue Metalle als dehydrierende aktive Zentren

Auf Basis des Benchmark Cu₁/H β (520)-Katalysators werden zunächst neue Metalle (Au, Ag, Zn) auf den optimierten H β (520)-Zeolithen aufgetragen und in der NOD von Methanol zu DMM getestet (Abschnitt 4.2.1). Basierend auf dem hierbei vielversprechendsten Kandidat Ag werden die Ag/H β (520)-Katalysatoren in Abschnitt 4.2.2 mittels N₂-Physisorption, ICP-OES, XRD, H₂-TPR, UV/Vis-Spektroskopie und XPS charakterisiert. Umfangreiche katalytische Tests der Ag/H β (520)-Katalysatoren in der NOD von Methanol zu DMM werden in Abschnitt 4.2.3 diskutiert. Hierbei werden die Ag-Beladung, die Reaktionstemperatur, die Katalysatorsynthese und die Katalysatorvorbehandlung optimiert. Zudem wird die Langzeitstabilität und Regenerierung des Ag/H β (520)-Katalysators untersucht und mögliche Struktur-Aktivitätsbeziehungen vorgeschlagen.

Teile der Abschnitte 4.2.2 und 4.2.3 wurden veröffentlicht in:

N. Simitsis, F. Egger, M. Zobel, C. Mebrahtu, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* **2025**, *15*, 4380.

Darstellung Eigenanteil:

Die Experimente, Analytik und Charakterisierungen in dieser Veröffentlichung wurden von der Erstautorin Natalia Simitsis durchgeführt. Darüber hinaus wurden Experimente (pair distribution function, PDF) von Felix Egger für die Veröffentlichung durchgeführt, die nicht Teil dieser Arbeit sind. Natalia Simitsis wertete die Daten aus und interpretierte diese in wissenschaftlicher Diskussion mit Felix Egger, Prof. Dr. Mirijam Zobel, Dr. Chalachew Mebrahtu und Prof. Dr. Regina Palkovits. Das Manuskript wurde von Natalia Simitsis verfasst und von den Co-Autoren korrigiert. Dr. Chalachew Mebrahtu und Prof. Dr. Regina Palkovits betreuten die Studie als korrespondierende Autoren und gaben konzeptionelle Beratung.

4.2.1 Screening verschiedener Metalle

Die Metalle Ag, Au, und Zn sind in der Literatur für ihre dehydrierenden Eigenschaften bekannt^[153,166,159] und werden deshalb als neue aktive Metalle auf den zuvor optimierten, dealuminierten H β (520)-Zeolithen aufgebracht. Für erste Tests wurden 5 Gew.-% des jeweiligen Metalls auf den H β (520)-Zeolithen mittels IWI aufgebracht und als MB/H β (520) bezeichnet, wobei M das Metall und B die Beladung in Gew.-% beschreibt. Die Katalysatoren wurden anschließend in der NOD von Methanol zu DMM bei zuvor optimierten Reaktionsbedingungen^[32] getestet und die Ergebnisse nach Erreichen des stationären Zustands bzw. nach 1500 min Laufzeit sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6. Katalytische Ergebnisse in der NOD von Methanol zu DMM für verschiedene dehydrierende Metalle (Au, Ag, Zn, jeweils 5 Gew.-% Zielbeladung) auf H β (520). Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat.}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, n(CH₃OH)/n(N₂) = 0,24, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h; H₂-Flussrate = 20 mL/min). Die Ergebnisse wurden nach Erreichen des stationären Zustands oder 1500 min Laufzeit erhalten.

Katalysator	Aktivität [mmol _{MeOH} /h/g _{Kat}]	S(DME) [%]	S(MF) [%]	S(DMM) [%]
Au5/Hβ(520)	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Ag5/Hβ(520)	0,48	21,6	19,5	58,8
Zn5/Hβ(520)	0,23	21,9	78,1	n.d.

Von allen getesteten Metallen zeigt Ag sowohl die höchste Selektivität zu DMM (58,8%) als auch die höchste Aktivität (0,48 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}). Im Gegensatz dazu wird bei Verwendung des Zn5/H β (520)-Katalysators MF als Hauptprodukt (78,1% Selektivität) bei einer Aktivität von 0,23 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} gebildet, während Au5/H β (520) inaktiv unter den getesteten Bedingungen ist. Die Metallbeladung der Katalysatoren wurde mittels ICP-OES untersucht. Die Zielmetallbeladung von 5 Gew.-% wird nur bei Ag5/H β erreicht (4,92 Gew.-%), während Zn5/H β (520) und Au5/H β (520) deutlich geringere gemessene Metallbeladungen aufweisen (3,73 bzw. 0,15 Gew.-%). Diese geringeren realen Metallbeladungen können die geringe bzw. nicht beobachtete katalytische Aktivität bei Verwendung von Zn oder Au als aktive Metalle erklären. Allerdings kann vermutet werden, dass selbst bei einer realen Zn-Beladung von 5 Gew.-% die dehydrierende Funktionalität des Katalysators weiter erhöht und somit noch mehr MF statt DMM hergestellt werden würde. Somit erweist sich Zn nicht als geeignetes aktives Metall für die selektive DMM-Produktion über die NOD von Methanol. Ursachen für die geringe Metallbeladung insbesondere bei Au könnten die Qualität des HAuCl₄ * xH₂O Präkursors sowie die Synthesemethode (IWI) sein. Typischerweise werden Au-basierte Katalysatoren mittels Fällungs- oder Kolloidmethoden synthetisiert.^[250] Nichtsdestotrotz zeigen diese Ergebnisse, dass Ag ein vielversprechendes aktives, dehydrierendes Metall in der NOD von Methanol zu DMM ist. Aus diesem Grund fokussiert sich die weitere Arbeit auf die Optimierung und das Verständnis des Ag/H β (520)-Katalysatorsystems.

4.2.2 Charakterisierung der Ag/H β (520)- Katalysatoren

Um zunächst den Einfluss der Ag-Beladung zu testen, wurden drei verschiedene Ag-Beladungen (1, 5 und 20 Gew.-%) auf den optimierten H β (520) aufgebracht. Diese Zielwerte werden erreicht, wie die ICP-OES-Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen.

Tabelle 7. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Ag/H β (520)-Katalysatoren mit variiertem Ag-Beladung. Die Ag-Beladung wurde mittels ICP-OES quantifiziert. Auf Basis der N₂-Physisorptionsergebnisse wurde die spezifische Oberfläche (S_{BET}) nach der BET-Methode und das Mikroporenvolumen nach der t-Plot-Methode berechnet.

Katalysator	Ag-Beladung [Gew.-%]	S _{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [mL/g]		
			Mikroporen	Mesoporen	Gesamt
Ag1/H β (520)	0,96	556	0,17	0,56	0,73
Ag5/H β (520)	4,92	528	0,16	0,53	0,69
Ag20/H β (520)	19,51	372	0,11	0,44	0,55

Des Weiteren zeigen die N₂-Adsorptions- und -desorptionsisothermen (Abbildung 21) für alle drei Ag/H β (520)-Katalysatoren ein Plateau bei niedrigen Partialdrücken und den typischen Verlauf einer Typ I Isotherme, was kennzeichnend für mikroporöse Materialien ist^[219] und wie zu erwarten den Isothermen des Benchmark Cu/H β -Katalysatorsystems entspricht (Abschnitt 4.1).^[31,32,212] Die S_{BET} sowie die Porenvolumina (Mikro- und Mesoporen, Tabelle 7) sinken mit steigender Ag-Beladung, was durch eine teilweise Blockierung der Poren durch Ag Partikel zu erklären ist.

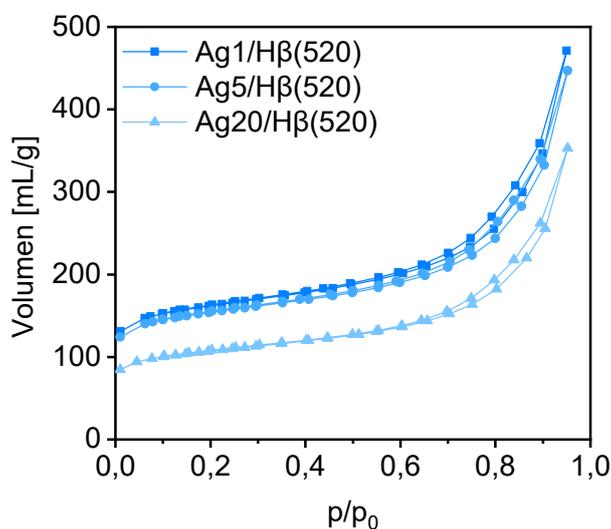


Abbildung 21. N₂-Physisorptionsisothermen für die kalzinierten Ag/H β (520)-Katalysatoren mit einer Ag-Beladung von 1, 5 und 20 Gew.-%.

Die kalzinierten Ag/H β (520)-Katalysatoren wurden mittels XRD charakterisiert und die Ergebnisse sind in Abbildung 22a) zusammen mit dem XRD des unbeladenen H β (520) dargestellt. Für Ag-Beladungen von 1 und 5 Gew.-% sind ausschließlich Reflexe des H β -Zeolithgerüsts und keine Signale für metallische oder oxidierte kristalline Ag-Spezies zu erkennen.^[251] Dadurch kann angenommen werden, dass auf Ag1/H β (520) und Ag5/H β (520)

eine hohe Dispersion der Ag-Spezies vorliegt bzw. die Größe möglicher Ag-Kristallite unterhalb des XRD Detektionslimits liegt.^[223] Im Gegensatz dazu sind bei einer hohen Ag-Beladung von 20 Gew.-% Reflexe für metallische Ag⁰-Spezies, jedoch keine Reflexe für oxidierte Ag-Spezies, sichtbar (markiert mit ▼ in Abbildung 22a).^[252] Somit scheint sich der Vorläufer AgNO₃ während der Kalzinierung an Luft zu Ag⁰ zu zersetzen und die sich dabei bildenden Ag⁰-Kristallite sind groß genug, um mittels XRD detektiert werden zu können. Dieses autoreduktive Verhalten von Ag⁺ zu Ag⁰ ist auch in der Literatur bekannt.^[253a,254,253b,253c,208–210] Außerdem ist beim Ag20/Hβ(520)-Katalysator eine Intensitätsverschiebung der Miller-Ebenen (205) und (302) der Hβ-Kristallstruktur im Vergleich zum unbeladenen Hβ(520) zu beobachten. Das deutet auf Veränderungen des Zeolithgerüsts durch die hohe Ag-Beladung hin, beispielsweise durch den Einbau von Ag⁺-Ionen in das Zeolithgerüst, was in ähnlicher Weise auch von Dzwigaj *et al.* beobachtet wurde.^[255] Nach der Reduktion (Ag20/Hβ(520)-red) bzw. nach Verwendung in der Reaktion (Ag20/Hβ(520)-spent) wird eine Verbreiterung der Ag⁰-Reflexe für den Ag20/Hβ(520)-Katalysator beobachtet (Abbildung 22b, Ag20/Hβ(520)-calc bezeichnet den kalzinierten Katalysator). Die Scherrer-Partikelgrößen der Ag-Spezies des kalzinierten, reduzierten bzw. in der Reaktion verwendeten Ag20/Hβ(520)-Katalysators betragen 26,4; 12,2 bzw. 5,4 nm. Diese Verringerung der Scherrer-Partikelgröße deutet auf eine Restrukturierung der Ag-Kristallite aufgrund der Reduktion bzw. Reaktion hin. Unabhängig von den Katalysatorbehandlungen bleibt die Verzerrung des Hβ-Zeolithgerüsts bestehen, wie anhand der Intensitätsverschiebung der Miller Ebenen (205) und (302) des Hβ-Zeolithen erkennbar ist.

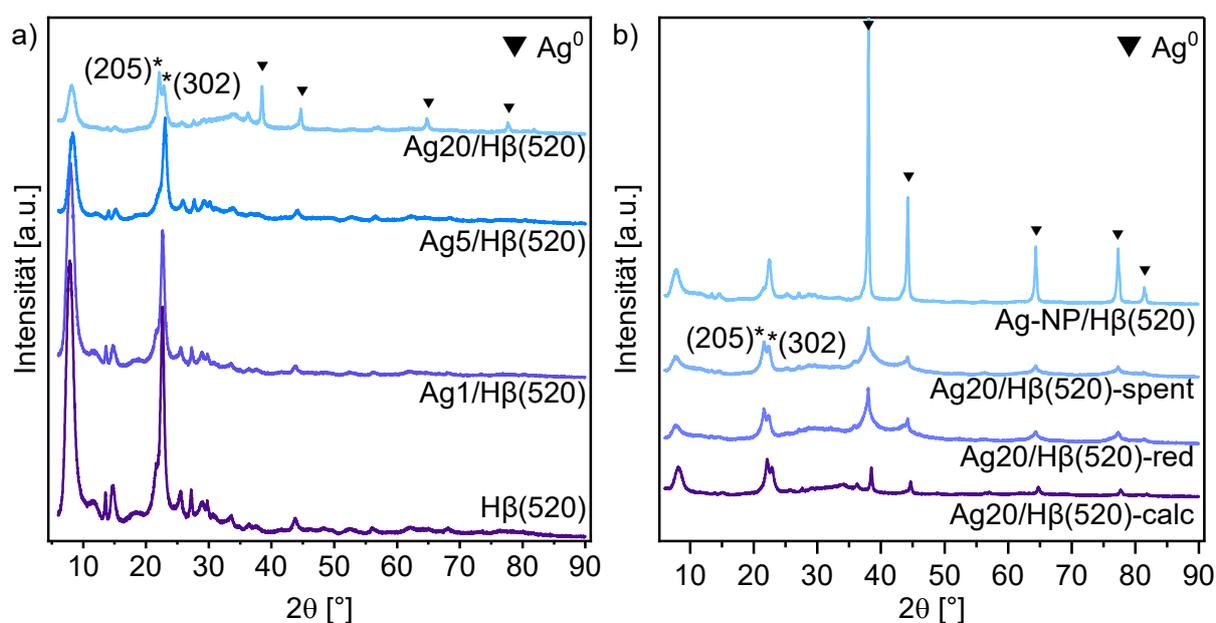


Abbildung 22. XRDs von a) kalzinierten Ag/Hβ(520)-Katalysatoren mit Ag-Beladungen von 1, 5 und 20 Gew.-% und dem unbeladenen Hβ(520), b) Ag20/Hβ(520)-Katalysatoren nach verschiedenen Vorbehandlungen (calc = kalziniert, red = reduziert, spent = nach der Reaktion), sowie von einem kalzinierten Ag-NP/Hβ(520)-Katalysator, der mittels Imprägnierung mit einer Ag-NP-Dispersion hergestellt wurde.

Um zu untersuchen, ob die Verzerrung des H β -Zeolithgerüsts tatsächlich durch den Einbau von Ag⁺-Ionen verursacht wird, wurde ein mit einer Ag-NP-Dispersion imprägnierter Katalysator (Ag-NP/H β (520)) hergestellt (16,02 Gew.-% Ag-Beladung basierend auf ICP-OES).^[256] Mittels UV/Vis-Spektroskopie kann die Ag-NP-Größe der Ag-NP-Dispersion durch den Vergleich der UV/Vis-Absorptionsbanden mit Literaturwerten auf eine Größe von etwa 80 nm geschätzt werden (Abbildung 60, Appendix).^[256] Im XRD des kalzinierten Ag-NP/H β (520)-Katalysators sind schmale Reflexe für Ag⁰ (Scherrer-Partikelgröße = 32,9 nm) zu erkennen (Abbildung 22b). Die kleinere Scherrer-Partikelgröße des Ag-NP/H β (520)-Katalysators im Vergleich zur Ag-NP-Größe der Dispersion lässt sich dadurch erklären, dass die Ag-NP in der Dispersion aus mehreren Kristalliten zusammengesetzt sein und/oder sich die Ag-Kristallite während der Katalysatorsynthese (z.B. beim Kalzinieren) re-strukturieren könnten. Zudem können die mittels XRD detektierten Ag-Kristallite von einer amorphen (oxidierten) Ag-Schicht bedeckt sein.^[223] Darüber hinaus ist im XRD des Ag-NP/H β (520)-Katalysators keine Verzerrung der H β -Zeolithstruktur im Vergleich mit zum unbeladenen H β (520) zu erkennen. Somit kann die Verzerrung der Kristallstruktur des Zeolithen bei Ag₂₀/H β (520) auf die IWI Synthesemethode und höchstwahrscheinlich auf den Einbau von Ag⁺-Ionen in das H β -Zeolithgerüst zurückgeführt werden, was bei der Ag-Beladung mittels Imprägnierung einer Ag-NP-Dispersion nicht beobachtet wird.

Auch wenn auf dem kalzinierten Ag₂₀/H β (520)-Katalysator im XRD Ag⁰-Kristallite detektiert werden, liegt es nahe, dass zusätzlich auch oxidierte Ag-Spezies auf dem an Luft kalzinierten Katalysator vorliegen.^[254] Aus diesem Grund wurde die Reduzierbarkeit des kalzinierten Ag₂₀/H β (520)-Katalysators mittels H₂-TPR analysiert (Abbildung 23). Es ist ein schmales Reduktionssignal bei 119 °C zu erkennen, welches typisch für die Reduktion von Ag⁺ → Ag⁰ ist.^[255,254,257] Somit koexistieren auf dem Ag₂₀/H β (520)-Katalysator nach der Kalzinierung sowohl Ag⁺- als auch Ag⁰-Spezies. Literatur zufolge kann die Reduktion von auf Zeolith geträgerten Ag⁺-Spezies auch die Hydroxylspezies auf der Zeolithoberfläche beeinflussen, wie in Abschnitt 2.4.3.5 beschrieben wurde.^[207] Die Reduktion von Ag⁺-Spezies könnte somit einen Einfluss auf die sauren Eigenschaften des Ag/H β (520)-Katalysators haben, was Chebbi *et al.*^[208] für andere Ag/Zeolith Materialien gezeigt haben. Darüber hinaus kann auch die Autoreduktion von Ag⁺ zu Ag⁰, die für den Ag₂₀/H β (520)-Katalysator während der Kalzinierung auf Basis der XRD-Ergebnisse angenommen wird, die Oberflächenspezies des Zeolithen beeinflussen und dabei Brønsted-Säurezentren des Zeolithen wiederherstellen (Abschnitt 2.4.3.5).^[207,209,210] Somit ist zu erwarten, dass die beobachtete Dynamik des Ag-Oxidationszustands auch die Oberflächenspezies und sauren Zentren des Zeolithen beeinflusst.

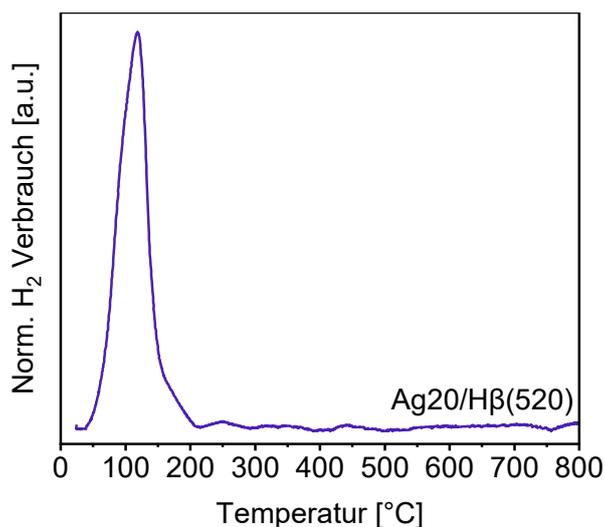


Abbildung 23. H_2 -TPR des kalzinierten $Ag_{20}/H\beta(520)$ -Katalysators. Der H_2 -Verbrauch wurde auf die Ag -Menge normalisiert und es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt.

Um die auf dem $Ag_{20}/H\beta(520)$ -Katalysator vorhandenen Ag -Spezies und deren Veränderung durch verschiedene Behandlungen (Kalzinierung, Reduktion, Reaktion) zu untersuchen, wurden UV/Vis-Absorptionsspektren der Materialien aufgenommen (Abbildung 24). Der kalzinierte $Ag_{20}/H\beta(520)$ -Katalysator absorbiert bei 204 nm und 245 nm, was dem Ladungsübergang (*charge transfer* (CT)) zwischen den $4d^{10}$ und $4d^9 10s^1$ Orbitalen von hochdispersen, isolierten Ag^+ -Spezies im Zeolithen zuzuordnen ist.^[258,255,259] Des Weiteren wird eine Absorption bei 290 nm mit geringerer Intensität beobachtet, die typischerweise für positiv geladene oder metallische Ag -Cluster ($Ag_n^{\delta+}$ bzw. Ag_n^0) auftritt.^[255,260] Ein weniger intensives, breiteres Signal bei ca. 400 nm kann metallischen Ag^0 -Partikeln zugeordnet werden.^[261,252] Nach der Reduktion des $Ag_{20}/H\beta(520)$ -Katalysators verringert sich die Intensität der Absorptionen bei kürzeren Wellenlängen, welche isolierten Ag^+ -Spezies bzw. Ag -Clustern zugeordnet werden kann (< 300 nm). Gleichzeitig nimmt die Intensität des breiten Signals bei 380 – 415 nm deutlich zu, was auf die Bildung von metallischen Ag^0 -Spezies zurückzuführen ist. Das deutet auf eine Migration der Ag_n -Cluster-Spezies hin, die Baker *et al.* für Ag -Ionen-ausgetauschte Y-Zeolithe nach der Reduktion mit H_2 in ähnlicher Weise beobachteten.^[207] Nach der Reaktion steigt die Intensität der den isolierten Ag^+ -Spezies und Ag_n -Cluster-Spezies zugeordneten Absorptionen leicht an, was auf eine Re-Oxidation und Re-Migration der Ag -Spezies während der Reaktion hindeuten könnte. Die reversible Re-Oxidation von Ag^0 zu Ag^+ und die mögliche Migration von Ag -Spezies im Zeolithgerüst sind ebenfalls in der Literatur bekannt.^[207,262]

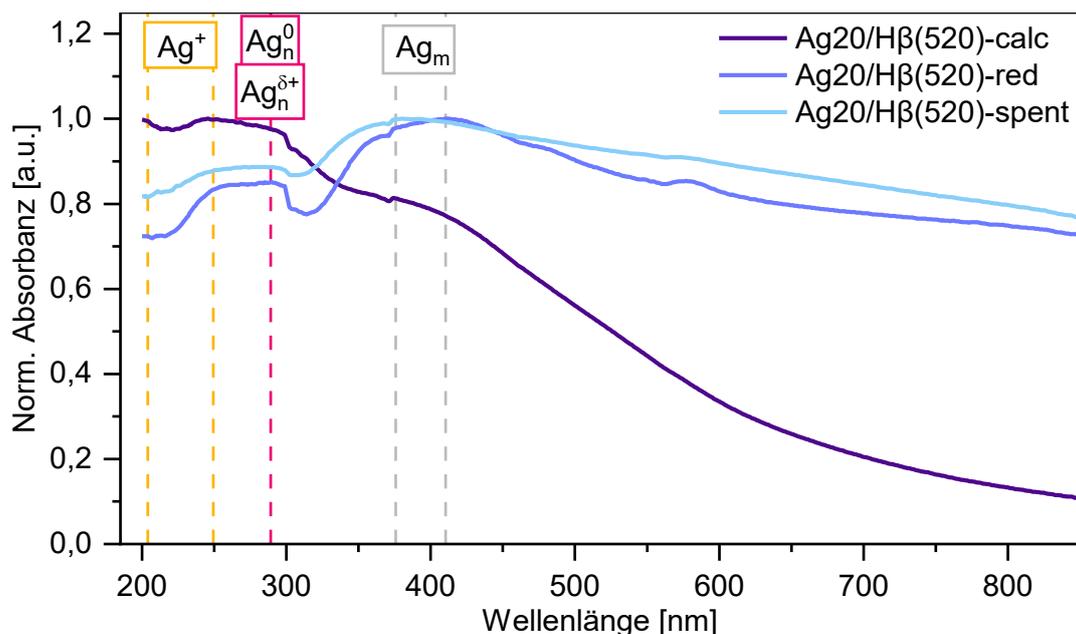


Abbildung 24. Normalisierte UV/Vis-Absorptionsspektren des kalzinierten, reduzierten bzw. in der Reaktion verwendeten Ag20/H β (520)-Katalysators (calc, red bzw. spent). Das UV/Vis-Absorptionsspektrum des unbeladenen H β (520)-Zeolithen wurde als Hintergrund von den abgebildeten Spektren abgezogen.

Die XRD-, H₂-TPR- und UV/Vis-Spektroskopie-Ergebnisse lassen eine Dynamik des Ag-Oxidationszustands aufgrund der verschiedenen Behandlungen (Kalzinierung, Reduktion und Reaktion) vermuten. Um diese Dynamiken zu untersuchen, wurden XPS-Messungen des kalzinierten, reduzierten und in der Reaktion verwendeten Ag20/H β (520)-Katalysators durchgeführt. Die entsprechenden Ag 3d- bzw. Ag MNN-Bereiche sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Verschiebungen der Bindungsenergie (BE) von metallischen vs. oxidierten Ag-Spezies ist sehr klein (innerhalb eines Intervalls von 1,2 eV für die BE der Elektronen im Ag 3d_{5/2}-Niveau). Damit ist eine präzise Zuordnung des Ag-Oxidationszustands durch die ausschließliche Betrachtung der Verschiebung der BE nicht möglich. Stattdessen können die Werte für den Auger Parameter (AP) verglichen werden, der eine zuverlässige Aussage darüber liefert, ob metallische oder ionische Ag-Spezies vorliegen.^[263,264,265] In der Literatur wird dafür typischerweise der AP auf Basis des 3d_{5/2}-Niveaus und der M₄M₄₅M₄₅ Auger Region (AP_{M4}) von Ag berechnet nach:

$$AP_{M4} = BE(\text{Ag } 3d_{5/2}) + \text{kinetische Energie (KE)}(\text{Ag } M_4N_{45}N_{45}).^{[264]}$$

Hierbei wird ein Wert von 726,0 für AP_{M4} für metallische Ag⁰ Spezies berichtet, während ein Wert von 724,0 auf Ag⁺-Ionen hinweist.^[263] Die berechneten Werte für die BE von Ag 3d_{5/2}, die KE von Ag M₄N₄₅N₄₅ und der AP_{M4} des Ag20/H β (520)-Katalysators nach verschiedenen Behandlungen sind in Tabelle 8 aufgelistet. Für den kalzinierten Ag20/H β (520)-Katalysator wird ein AP_{M4} von 724,3 eV bestimmt, der nach der Reduktion auf 726,0 eV steigt und nach der Reaktion leicht sinkt (725,5 eV). Somit liegen die Ag-Spezies an der Oberfläche des

kalzinierten Ag₂₀/H β (520)-Katalysators hauptsächlich in ionisierter Form vor, während beim reduzierten Ag₂₀/H β (520)-Katalysator die Ag-Spezies an der Oberfläche metallisch sind. Der leicht niedrigere AP nach der Reaktion (725,5 eV) deutet auf eine teilweise Re-Oxidation der Ag-Spezies an der Oberfläche hin, was mit der Interpretation der UV/Vis-Ergebnisse übereinstimmt. Fonseca *et al.* führen ebenfalls solche graduellen Veränderungen der Werte für AP_{M4} von Ag/Zeolith-Materialien auf veränderte Valenzzustände der vorliegenden Ag-Spezies zurück.^[266]

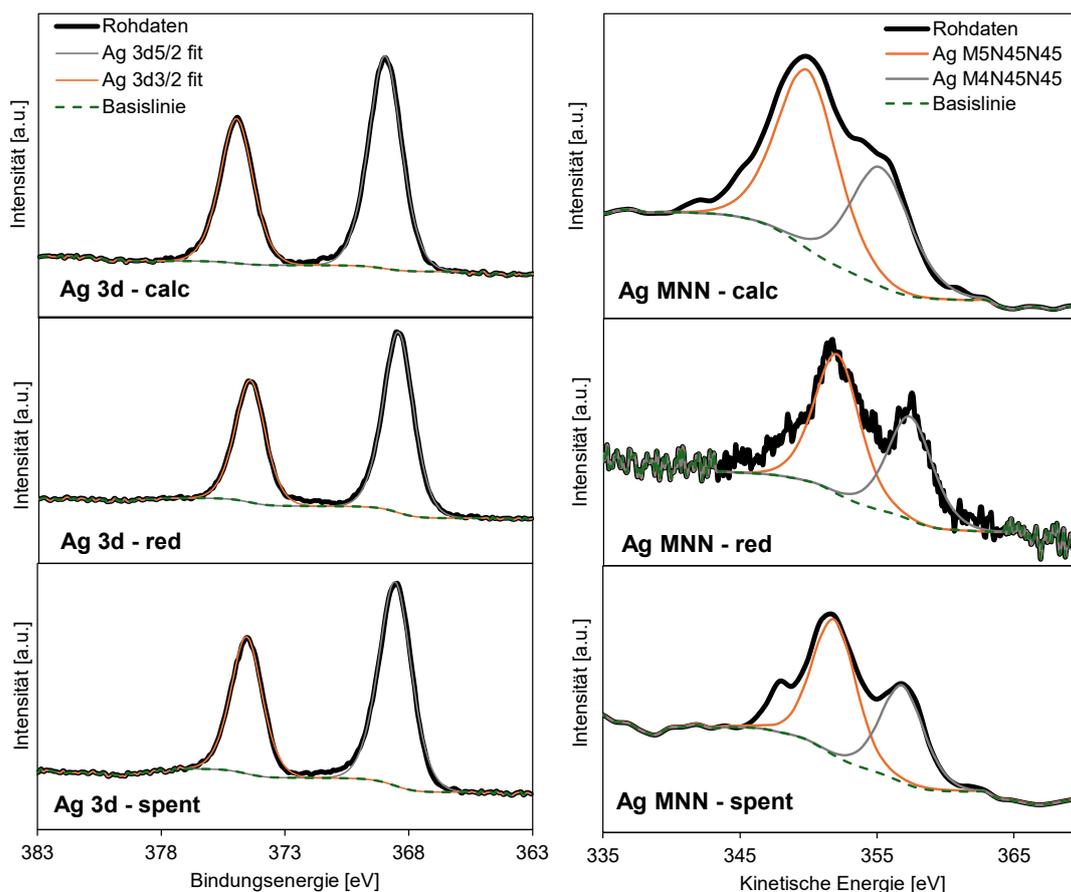


Abbildung 25. XPS-Spektren der Ag 3d- und Ag MNN-Regionen des kalzinierten, reduzierten und in der Reaktion verwendeten Ag₂₀/H β (520)-Katalysators (calc, red, spent).

Tabelle 8. Aus den XPS-Messungen berechnete Werte für die BE, KE und AP für den Ag₂₀/H β (520)-Katalysator nach verschiedenen Behandlungen.

	Katalysatorbehandlung des Ag ₂₀ /H β (520)		
	Kalziniert	Reduziert	Nach der Reaktion
Ag 3d_{5/2} BE [eV]	369,0	368,4	368,6
Ag M₄N₄₅N₄₅ KE [eV]	355,4	357,5	356,9
AP_{M4}	724,3	726,0	725,5

Zusammenfassend zeigen die Charakterisierungsergebnisse, dass auf dem kalzinierten Ag₂₀/H β (520)-Katalysator sowohl isolierte Ag⁺-Spezies (UV/Vis, H₂-TPR) vorliegen, die zur Verzerrung der Zeolith-Kristallstruktur führen (XRD), als auch geladene oder metallische Cluster (Ag_n ^{δ +} bzw. Ag_n⁰) (UV/Vis-Spektroskopie) sowie Ag⁰-Kristallite (XRD), deren Oberfläche vermutlich oxidiert ist (XPS, UV/Vis-Spektroskopie). Durch die Reduktion wird diese oxidierte Oberfläche der Ag-Partikel sowie (zumindest teilweise) die isolierten Ag⁺-Spezies zu metallischen Ag⁰-Spezies reduziert, wie in den XPS und UV/Vis-Messungen deutlich wird. Dies könnte auch zu Veränderungen der Oberflächenhydroxylspezies und der Säurezentren des Zeolithen führen, wie bei der Diskussion der H₂-TPR-Daten beschrieben wurde. Nach der Reaktion wird die Oberfläche der Ag-Partikel auf dem Ag₂₀/H β (520)-Katalysator teilweise re-oxidiert, was durch den sinkenden AP_{M4} in den XPS-Messungen und die UV/Vis-Spektren deutlich wird. Zudem unterstreicht die sinkende Scherrer-Partikelgröße des kalzinierten, reduzierten und in der Reaktion verbrauchten Katalysators die Dynamik und Restrukturierung der Ag-Kristallite in Abhängigkeit der Katalysatorbehandlungen.

4.2.3 Katalytische Tests des Ag/H β (520)-Katalysators

4.2.3.1 Variation der Ag-Beladung

Die Ag/H β (520)-Katalysatoren mit Ag-Beladungen von 1; 5 und 20 Gew.-% wurden in der NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase unter zuvor optimierten Reaktionsbedingungen getestet.^[32] Die katalytischen Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit sind in Tabelle 9 dargestellt. Die niedrigste DMM-Selektivität sowie Aktivität werden für die niedrigste Ag-Beladung von 1 Gew.-% beobachtet (25,6% bzw. 0,37 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}). Wird die Ag-Beladung auf 5 Gew.-% erhöht, steigen sowohl die DMM-Selektivität auf 58,8% als auch die Aktivität auf 0,48 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} an. Interessanterweise bleiben die DMM-Selektivität sowie die Aktivität die bei einer weiteren Erhöhung der Ag-Beladung auf 20 Gew.-% nahezu konstant (61,5% bzw. 0,49 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}). Allerdings sinkt die Selektivität zu DME mit steigender Ag-Beladung (d.h. 41,9%; 21,6% bzw. 6,1% für 1; 5 bzw. 20 Gew.-%) zugunsten einer erhöhten DMM und MF Produktion. Das deutet wie erwartet auf eine Erhöhung der dehydrierenden Funktionalität mit steigender Ag-Beladung hin. Die katalytische Aktivität der Ag/H β (520)-Katalysatoren ist für alle Ag-Beladungen über eine Laufzeit von 1500 min sehr stabil (Reaktionsverläufe vgl. Abbildung 58, Appendix). Während eine lange Induktionsphase für die niedrigen Ag-Beladungen (1 und 5 Gew.-%) von über 1500 min beobachtet wird, erreicht der Ag₂₀/H β (520)-Katalysator schon zu Beginn der Laufzeit den stationären Zustand und es ist keine Induktionsphase zu beobachten. Studien von Fang und Mitarbeitern^[161,160,162] sowie Dong *et al.*^[159] zur NOD von Methanol zu FA über Ag-basierte Katalysatoren haben ebenfalls eine hohe Ag-Beladung von 20 Gew.-% als optimal identifiziert. Somit wird die Ag-Beladung von 20 Gew.-% für die weiteren Katalysatoroptimierungen verwendet.

Tabelle 9. Katalytische Ergebnisse für die Variation der Ag-Beladung auf dem Ag/H β (520)-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 200 °C 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat.}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min). Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit.

Katalysator	Aktivität	S(DME)	S(MF)	S(DMM)
	[mmol _{MeOH} /h/g _{Kat.}]	[%]	[%]	[%]
Ag1/Hβ(520)	0,37	41,9	32,4	25,6
Ag5/Hβ(520)	0,48	21,6	19,5	58,8
Ag20/Hβ(520)	0,49	6,1	32,4	61,5

4.2.3.2 Variation der Reaktionstemperatur

Um das Potential des Ag20/H β (520)-Katalysators in der NOD von Methanol zu DMM zu untersuchen, wurde die Reaktionstemperatur zwischen 200 – 280 °C variiert (Tabelle 10). Die katalytische Aktivität steigt linear mit der Reaktionstemperatur von 0,49 (200 °C) auf 4,07 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat.} (280 °C), was aufgrund des endothermen ersten Reaktionsschritts (die Dehydrierung von Methanol) thermodynamisch zu erwarten ist.^[31] In einem optimalen Temperaturbereich von 220 – 240 °C steigt die DMM-Selektivität auf über 70%. Außerhalb dieses optimalen Temperaturbereichs erhöht sich vor allem die MF-Selektivität auf über 32,4%, während die DME-Bildung gering bleibt (< 12,1%).

Tabelle 10. Katalytische Ergebnisse in der NOD von Methanol zu DMM über Ag20/H β (520) für verschiedene Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat.}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min). Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit.

Reaktionstemperatur	Aktivität	S(DME)	S(MF)	S(DMM)	Induktionszeit
[°C]	[mmol _{MeOH} /h/g _{Kat.}]	[%]	[%]	[%]	[min]
200	0,49	6,1	32,4	61,5	0
220	1,30	7,1	15,3	77,6	600
240	2,04	14,5	11,8	73,6	1500
280	4,07	12,1	37,2	50,3	>1500

Die hohe DMM-Selektivität bei 220 – 240 °C kann durch die optimale kinetische Passung der dehydrierenden und sauren katalytisch aktiven Zentren bei diesen Temperaturen erklärt werden. Interessanterweise wird selbst bei hohen Temperaturen von 280 °C keine Bildung von FA beobachtet, was im Gegensatz zum Benchmark Cu/H β -Katalysator steht. Bei Verwendung

des Cu1/H β (520)-Katalysators in der NOD von Methanol werden bei 220 °C kleine Mengen an FA (< 5% Selektivität) beobachtet, was darauf hindeutet, dass die dehydrierenden Zentren ab dieser Temperatur aktiver sind als die sauren Zentren, sodass nicht alle über die dehydrierenden Zentren gebildeten FA-Moleküle mit Methanol säurekatalysiert zu DMM umgesetzt werden.^[32,31] Im Vergleich zum Benchmark Cu/H β -Katalysator ergänzen sich die Aktivitäten der dehydrierenden und sauren Zentren des Ag20/H β (520)-Katalysators auch bei hohen Reaktionstemperaturen somit besser für eine hohe DMM-Bildung. Werden die Reaktionsverläufe über 1500 min betrachtet (Abbildung 59, Appendix), fällt zudem auf, dass sich die Induktionszeit mit steigenden Reaktionstemperaturen verlängert (aufgelistet in Tabelle 10). Der Reaktionsverlauf wird also mit steigender Temperatur dynamischer, was auf eine *in situ* Veränderung der katalytischen Eigenschaften des Ag20/H β (520)-Katalysators zurückzuführen ist, welche im Abschnitt 4.2.3.5 detaillierter diskutiert wird. Für die weitere Optimierung des Ag20/H β (520)-Katalysators wird eine Reaktionstemperatur von 240 °C gewählt, da dies einen Kompromiss zwischen hoher DMM-Selektivität (73,8%) und hoher Aktivität (2,04 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}) nach 1500 min darstellt.

4.2.3.3 Optimierung der Synthesemethode für die Ag-Beladung

Da eine Veränderung der Scherrer-Ag-Partikelgröße nach der Kalzinierung, Reduktion oder unter Reaktionsbedingungen beobachtet wurde, wurde ein Ag-NP-Katalysator ausgehend von einer Ag-NP-Dispersion mit bekannter Ag-NP-Größe hergestellt (vgl. Abschnitt 4.2.2). Die katalytischen Ergebnisse des Ag-NP/H β (520)-Katalysators sind in Abbildung 26 dargestellt.

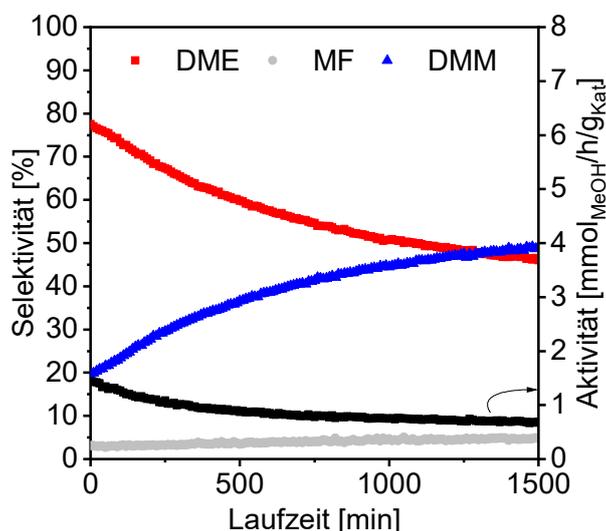


Abbildung 26. Katalytische Ergebnisse für den Ag-NP/H β (520)-Katalysator in der NOD von Methanol zu DMM. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, *in situ* Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min).

Nach 1500 min Laufzeit wird eine DMM-Selektivität von 49,1% bei einer geringen katalytischen Aktivität von 0,69 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} beobachtet. Beide Werte sind wesentlich niedriger im

Vergleich zum Ag₂₀/H β (520)-Katalysator. Der unbeladene H β (520)-Zeolith (Abbildung 54, Appendix) bildet nach 1500 min Laufzeit DME als Hauptprodukt (71,0% Selektivität) und DMM mit einer Selektivität von 15,0% bei einer Aktivität von 0,73 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}. Durch die Ag-NP des Ag-NP/H β (520)-Katalysators wird die DMM-Selektivität also im Vergleich zum unbeladenen H β (520) erhöht, während die Aktivität vergleichbar niedrig ist. Der Ag₂₀/H β (520)-Katalysator ist dagegen wesentlich aktiver (2,04 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}) und ebenfalls sehr selektiv zu DMM (73,6%) (vgl. Abschnitt 4.2.3.2). Die IWI-Synthesemethode ist also im Vergleich zur Ag-NP-Dispensionsimprägnierung vorteilhafter für eine höhere DMM-Produktion. Somit scheinen isolierte Ag-Spezies im Zeolithen, Ag-Cluster-Spezies oder sehr kleine Ag-NP, die durch die IWI und nicht durch die Ag-Dispensionsimprägnierung entstehen, vorteilhaft für eine hohe katalytische Aktivität zu sein. Es ist auch möglich, dass alle aufgezählten Ag-Spezies (isoliert, Cluster bzw. NP) katalytisch aktiv sind. Diese erhöhte Aktivität könnte somit einerseits an der erhöhten Dispersion dieser Ag-Spezies auf dem Ag₂₀/H β (520)-Katalysator im Vergleich zum Ag-NP/H β (520)-Katalysator liegen. Andererseits könnte auch die optimalere MSI zwischen den Ag-Spezies und dem Zeolithen aufgrund der IWI-Synthesemethode die verbesserte katalytische Aktivität erklären. Für eine genauere Untersuchung der aktiven Ag-Spezies wären jedoch weitere, umfangreiche Studien nötig. Diese vorläufigen Ergebnisse bestätigen jedoch die Eignung der IWI-Synthesemethode für die Herstellung von Ag/H β (520)-Katalysatoren mit hoher katalytischer Aktivität und DMM-Selektivität, sodass diese für die weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet wird.

4.2.3.4 Variation der Katalysatorvorbehandlung

Für die Dehydrierung von Methanol zu FA wird in der industriellen Produktion ein metallischer Ag-Vollkatalysator verwendet.^[267,33] Hierfür legen Studien jedoch nahe, dass verschiedene O-Spezies, die auf der Ag-Oberfläche adsorbiert bzw. in den Ag-Bulk diffundiert sind, sowohl in der oxidativen als auch dehydrierenden Umwandlung von Methanol zu FA die aktiven Stellen sind (vgl. Abschnitt 2.4.3.4).^[27,28] Die Charakterisierungen des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators mittels XRD, H₂-TPR, XPS und UV/Vis-Spektroskopie zeigen, dass sowohl oxidierte als auch metallische Ag-Spezies auf dem Katalysator vorliegen und dass sich der Ag-Oxidationszustand dynamisch durch Behandlungen wie Reduktion bzw. Reaktion ändert. Um also den Einfluss der Reduktion auf die katalytische Aktivität des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators zu testen, wurde die üblicherweise vor der Reaktion durchgeführte *in situ* Reduktion weggelassen und der kalzinierte Ag₂₀/H β (520)-Katalysator direkt in der NOD von Methanol zu DMM getestet. In Abbildung 27a) bzw. b) sind die Reaktionsverläufe über ca. 2,5 Tage des kalzinierten bzw. reduzierten Ag₂₀/H β (520)-Katalysators aufgetragen.

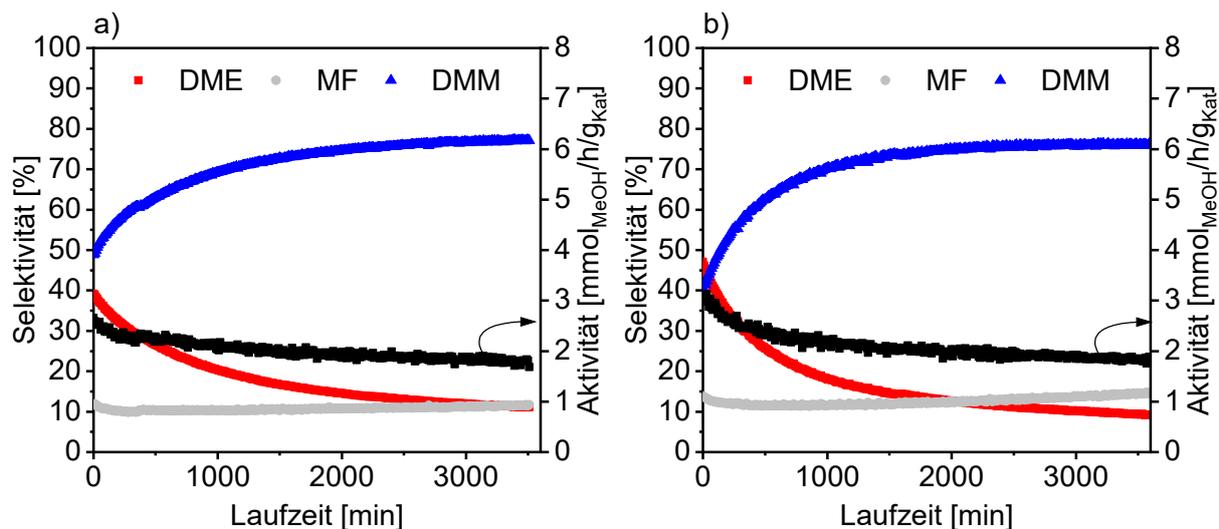


Abbildung 27. Variation der Katalysatorvorbehandlungen (a) kalziniert und (b) reduziert. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat.}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, optionale in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min).

Die katalytische Aktivität ist nach beiden Vorbehandlungen sehr ähnlich und sinkt für den kalzinierten bzw. reduzierten Ag₂₀/H β (520) nach dem Reaktionsstart von 2,66 bzw. 3,08 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} nach 3500 min Laufzeit auf 1,81 bzw. 1,85 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}. Zu Beginn der Reaktion (0 min) weist der kalzinierte Ag₂₀/H β (520)-Katalysator eine etwas höhere DMM-Selektivität (49,8%) und eine etwas niedrigere DME-Selektivität (39,2%) als der reduzierte Ag₂₀/H β (520) (40,2% bzw. 46,1% Selektivität zu DMM bzw. DME) auf. Für beide Vorbehandlungen sind lange Induktionsphasen von 2100 min (kalziniert) bzw. 1500 min (reduziert) zu beobachten, in denen die DMM-Selektivität auf Kosten der DME-Selektivität stark ansteigt. Die MF-Selektivität hingegen ist unabhängig von der Katalysatorbehandlung über den gesamten Reaktionsverlauf konstant. Nach 3500 min wird für den kalzinierten bzw. reduzierten Ag₂₀/H β (520)-Katalysator eine hohe DMM-Selektivität von 77,2% bzw. 75,8% beobachtet. Somit verursachen die unterschiedlichen Vorbehandlungen zu Beginn des Reaktionsverlaufs kleine Unterschiede der DMM und DME-Selektivitäten, die sich jedoch während der Induktionsphase aneinander angleichen, sodass danach kein signifikanter Unterschied aufgrund der unterschiedlichen Behandlungen festgestellt werden kann. Mögliche Ursachen hierfür werden im folgenden Abschnitt 4.2.3.5 diskutiert. Der Ag₂₀/H β (520)-Katalysator zeichnet sich folglich durch eine hohe Robustheit aus, da seine katalytische Performanz durch Vorbehandlungen wie die Reduktion kaum beeinflusst wird. Dies ist insbesondere für eine potenzielle industrielle Anwendung von Vorteil, vor allem im Vergleich zu den bisher in der NOD von Methanol zu DMM verwendeten Cu-basierten Katalysatoren.

4.2.3.5 Stabilität, Regenerierung und Struktur-Aktivitätsbeziehung des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators

Obwohl der Ag₂₀/H β (520)-Katalysator im Vergleich zum Cu₁/H β (520)-Katalysator relativ stabil ist, nimmt die katalytische Aktivität des reduzierten Ag₂₀/H β (520)-Katalysators bei einer Reaktionstemperatur von 240 °C während der Laufzeit von 0 – 1500 min um 33% ab (Abbildung 59c, Appendix). Ein Langzeitversuch (Abbildung 28) zeigt, dass sich von 1500 – 3600 min die katalytische Aktivität um nur weitere 6,6% verringert. Somit sind die aktiven Zentren des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators nach der Induktionszeit von 1500 min stabilisiert. Verkokung kann als Grund für die Katalysatordeaktivierung ausgeschlossen werden, da sich der Masseverlust des Katalysators nach der Reaktion in der TG-Analyse kaum vom kalzinierten Katalysator unterscheidet (Abbildung 61, Appendix). Da die Charakterisierungsergebnisse eine dynamische Veränderung der Ag-Spezies und des Ag-Oxidationszustands nach der Reduktion und Reaktion zeigen (Abschnitt 4.2.2), wurde der Ag₂₀/H β (520)-Katalysator nach 3600 min Laufzeit unter N₂-Fluss abgekühlt, *in situ* re-reduziert und die Reaktion anschließend erneut gestartet (Abbildung 28). Interessanterweise startet nach dieser Regenerierung die Induktionsphase erneut und verläuft sehr ähnlich zur Induktionsphase des ersten Reaktionsverlaufs (abnehmende DME-Selektivität zugunsten einer steigenden DMM-Selektivität). Die MF-Selektivität ist während der gesamten Laufzeit sehr stabil und schwankt um weniger als 3 Prozentpunkte.

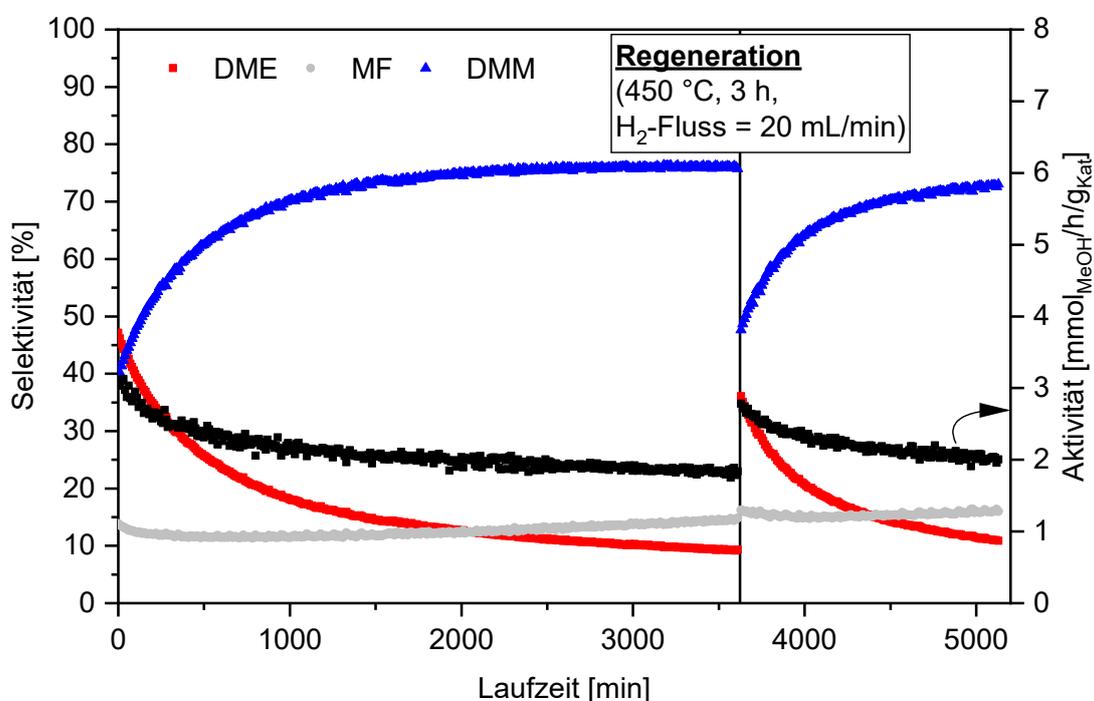


Abbildung 28. Regenerierung des Ag₂₀/H β mittels *in situ* Reduktion. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat.}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, *in situ* Reduktion vor und nach Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

Eine ähnliche und stabile MF-Selektivität wurde auch für den kalzinierten Ag₂₀/H β (520)-Katalysator beobachtet (Abbildung 27a). Die dehydrierende Funktionalität des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators ist somit sehr stabil und robust gegenüber verschiedenen Katalysatorbehandlungen. Im Gegensatz dazu scheint die saure Funktionalität durch die Katalysatorbehandlungen beeinflusst zu werden, was zu den dynamischen Veränderungen der DME- und DMM-Selektivität führt. Die dynamischen Veränderungen der Ag-Spezies und des Ag Oxidationszustands könnten somit deskriptiv für den dynamischen Reaktionsverlauf sein, indem sie die saure Funktionalität des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators beeinflussen. Wie in Abschnitt 2.4.3.5 und bei der Diskussion der H₂-TPR Ergebnisse im Abschnitt 4.2.2 erklärt wurde, kann die Reduktion von Ag⁺ zu Ag⁰ mit H₂ die Brønsted-Säurezentren auf der Zeolithoberfläche regenerieren.^[207,209,208,268] Das erklärt die hohe DME-Selektivität direkt nach der Reduktion (sowohl im ersten Reaktionslauf als auch nach der Regeneration). Für diese Hypothese spricht auch, dass die DME-Selektivität des reduzierten im Vergleich zum kalzinierten Ag₂₀/H β (520) zu Beginn der Reaktion bei 0 min höher ist (Abbildung 27). Während der Reaktion wird eine teilweise Re-Oxidation der Ag⁰ zu Ag⁺ Spezies auf Basis der XPS- und UV/Vis-Spektroskopie-Ergebnisse angenommen. Jacobs *et al.* beobachteten ein reversibles Redox-Verhalten von hochdispergierten Ag-Spezies in Zeolithen und dass die Re-Oxidation von Ag⁰ zu Ag⁺ Spezies zur Entfernung von Brønsted-Säurezentren aufgrund der Dehydroxylierung der Zeolithoberfläche führen kann.^[262] Dies könnte die abnehmende DME-Selektivität zugunsten einer erhöhten DMM-Bildung während des Reaktionsverlaufs erklären, denn, wie in Abschnitt 4.1.2 und früheren Studien gezeigt wurde,^[32,212,31] führt die Entfernung von Brønsted-Säurezentren und eine geringe Konzentration an Lewis-Säurezentren auf der Zeolithoberfläche zu einer bevorzugten DMM-Bildung, während die Methanol-Kondensation zu DME aufgrund einer zu geringen Anzahl an sauren Stellen nicht katalysiert wird. Darüber hinaus lässt die beim Cu/H β -Katalysator beobachtete dynamische Veränderung der Lewis-Säurekonzentration durch verschiedene Katalysatorbehandlungen (Kalzinierung, Reduktion, Reaktion)^[32] auf eine vergleichbare Dynamik für den Ag/H β (520)-Katalysator schließen, da mögliche Veränderungen der Säurezentren auf dem H β (520)-Zeolithen für beide Katalysatorsysteme ähnlich sein könnten. Ein weiteres Argument für den Einfluss der Ag-Spezies bzw. des Ag-Oxidationszustands auf die Säurezentren ist, dass isolierte Ag⁺-Spezies im Zeolithgerüst auch als Lewis-Säurezentren reagieren können.^[269,258,255] Ihre Mobilität bei der Reduktion oder unter Reaktionsbedingungen könnte wiederum die saure Funktionalität des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators beeinflussen. Die Reversibilität dieser Dynamik der sauren Funktionalität des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators durch die Regeneration untermauert die Hypothese, dass Änderungen des Ag-Oxidationszustands dafür verantwortlich sind.

Zwischenfazit

Ag wurde als vielversprechender Kandidat für die Anwendung als dehydrierendes Metall auf dem H β (520)-Zeolithen für die NOD von Methanol zu DMM identifiziert. Der Ag/H β (520)-Katalysator wurde im Hinblick auf eine hohe DMM-Bildung optimiert, sodass bei einer Ag-Beladung von 20 Gew.-% mittels IWI bei einer Reaktionstemperatur von 240 °C eine hohe DMM-Selektivität von 73,6% bei einer Aktivität von 2,04 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} nach 1500 min Laufzeit erzielt wird. Der Ag₂₀/H β (520)-Katalysator weist ähnlich zum Benchmark Cu₁/H β (520)-Katalysator eine lange Induktionsphase (1500 min) auf, in der die DME-Selektivität zugunsten einer steigenden DMM-Selektivität sinkt, wobei die MF-Selektivität konstant ist. Somit ändert sich während der Induktionsphase hauptsächlich die saure Funktionalität des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators, während die dehydrierende Funktionalität sehr stabil ist. Nach Abschluss der Induktionsphase ist die katalytische Aktivität sehr stabil. Die Induktionsphase ist möglicherweise auf eine dynamische Veränderung des Ag-Oxidationszustands während der Reaktion zurückzuführen. Basierend auf XRD-, H₂-TPR-, UV/Vis-Spektroskopie- und XPS-Messungen wird die Koexistenz von isolierten Ag⁺-Spezies, geladenen oder metallischen Clustern (Ag_n^{δ+} bzw. Ag_n⁰) und metallischen Ag-NP auf dem Ag₂₀/H β (520)-Katalysator angenommen. Während der Reduktion bzw. Reaktion reduzieren bzw. oxidieren diese Ag-Spezies reversibel und sind wahrscheinlich auf dem H β (520)-Zeolithträger mobil. Die *in situ* Änderung des Ag-Oxidationszustands kann wiederum die Säuregruppen des Zeolithen beeinflussen,^[207,209,208,268] was die dynamische saure Funktionalität während der Induktionsphase zugunsten einer erhöhten DMM-Bildung erklärt. Eine Regenerierung des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators ist mittels Re-Reduktion möglich, woraufhin die Induktionsphase erneut startet. Insgesamt ist der Ag₂₀/H β (520)-Katalysator sehr robust und stabil, v.a. im Vergleich zum Benchmark Cu/H β -Katalysatorsystem.

4.3 Neue Trägermaterialien

Ausgehend vom Benchmark Cu/H β -Katalysator werden in diesem Abschnitt neue Trägermaterialien untersucht, auf denen Cu als aktives Metall aufgetragen wird. Wie bisher gezeigt wurde, müssen neue potenzielle Trägermaterialien passende (Lewis-)saure Eigenschaften für eine selektive DMM-Herstellung über die NOD von Methanol aufweisen, sowie zu einer passenden MSI mit Cu beitragen. Hierfür werden im Abschnitt 4.3.1 daher zunächst kommerzielle primäre und binäre Metalloxide als Trägermaterialien getestet. Auf Basis dieser Ergebnisse wird anschließend eine Reihe von Cu-beladenen ZrAl-Mischoxiden mit variiertes Elementzusammensetzung in der NOD von Methanol zu DMM getestet (Abschnitt 4.3.2). Auch eine Reihe von CuZnAl-basierten Mischoxiden, das Katalysatorsystem für die industrielle Methanolsynthese,^[49,44] wurde getestet (Abschnitt 4.3.3). Die im Hinblick auf eine hohe DMM-Selektivität vielversprechendste Mischoxidelementkombination SiAl wird anschließend in Abschnitt 4.3.4 systematisch untersucht. Hierfür wird das Si/Al-Verhältnis, die Cu-Beladung sowie die Kalzinierungstemperatur des SiAl-Mischoxids im Hinblick auf eine hohe DMM-Bildung in der NOD von Methanol optimiert und mittels ICP-OES, XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD und DRIFTS untersucht.

4.3.1 Kommerzielle primäre und binäre Metalloxide

Vorherige Studien des Benchmark Cu/H β -Katalysators haben gezeigt, dass eine geringe Konzentration an Lewis-Säurezentren auf dem H β -Zeolithträger vorteilhaft für eine hohe DMM-Selektivität in der NOD von Methanol zu DMM ist.^[31,32,212] Um eine neue Materialklasse als potenzielle Trägermaterialien für Cu-basierte Katalysatoren für diese Reaktion zu erschließen, wurde zunächst das Metalloxid TiO₂ als Trägermaterial ausgewählt, da TiO₂ aufgrund seiner reduzierbaren Eigenschaften intrinsische Lewis-saure Eigenschaften besitzt.^[189,186,185] TiO₂ wurde mit 3 Gew.-% Cu mittels IWI beladen und die katalytischen Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgelistet. Der Cu₃/TiO₂-Katalysator bildet MF als Hauptprodukt mit 99,1% Selektivität bei einer katalytischen Aktivität von 1,22 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}. Auch erste Versuche, das TiO₂ Trägermaterial zu optimieren, wie das Kalzinieren des Materials vor der IWI, zeigten keine nennenswerten Unterschiede in den katalytischen Tests. Die intrinsischen Lewis-sauren Eigenschaften des TiO₂ Trägermaterials sind somit für die Bildung von DMM oder DME in der NOD von Methanol unter den getesteten Reaktionsbedingungen nicht ausreichend. Aus diesem Grund wurden weitere primäre Metalloxide (Al₂O₃, ZnO, ZrO₂) mit 3 Gew.-% Cu imprägniert und in der Reaktion getestet (Tabelle 11). Hierbei wurde insbesondere die Studie von To *et al.* zugrunde gelegt, in der Si-, Al-, und Zr-basierte primäre und binäre Metalloxide als Katalysatorträgermaterialien untersucht wurden.^[149] Cu₃/Al₂O₃ katalysiert fast ausschließlich die Kondensation von Methanol zu DME mit einer hohen katalytischen Aktivität von 23,07 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}. Das entspricht den Erwartungen, da Al₂O₃ viele saure Zentren

besitzt und entsprechend als Katalysator in der industriellen DME Produktion verwendet wird.^[238,65] Im Gegensatz dazu weisen Cu₃/ZrO₂ und Cu₃/ZnO eine geringe katalytische Aktivität auf (< 0,41 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}) und katalysieren ausschließlich die Bildung von MF. Somit besitzen sie keine passende saure Funktionalität, die für die selektive DMM-Bildung nötig ist. Die hier beobachteten Trends stimmen mit To *et al.* überein.^[149]

Tabelle 11. Screening verschiedener kommerzieller primärer und binärer Metalloxide als Trägermaterial mit jeweils 3 Gew.-% Cu-Beladung mittels IWI. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7257 mL/h/g_{Kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min). Ergebnisse erhalten nach 1100 min oder nach Erreichen des stationären Zustands.

Katalysator	Trägermaterial	Aktivität [mmol _{MeOH} /h/g _{Kat}]	S(MF) [%]	S(DME) [%]	S(DMM) [%]	S(CH ₄) [%]
Primäre Metalloxide						
Cu₃/TiO₂	TiO ₂	1,22	99,1	0,7	-	0,1
Cu₃/Al₂O₃	Al ₂ O ₃	23,07	0,27	99,7	0,03	Spuren
Cu₃/ZnO	ZnO	0,06	100,0	-	-	-
Cu₃/ZrO₂	ZrO ₂	0,41	100,0	-	-	-
Binäre Metalloxide						
Cu₃/ZrTi	ZrO ₂ -TiO ₂ (40% TiO ₂)	0,11	90,9	6,7	-	2,4
Cu₃/ZrSi	ZrO ₂ -SiO ₂ (5% SiO ₂)	21,07	99,8	0,1	-	0,1
Cu₃/AlSi	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (25% Al ₂ O ₃)	4,55	14,4	79,8	5,8	Spuren

Auch wenn bisher keine DMM-Bildung unter Verwendung der primären Metalloxidträger beobachtet wurde, dienen diese Ergebnisse als Vorstudie für die spätere systematische Herstellung von Mischoxidträgermaterialien mit maßgeschneiderten sauren Eigenschaften. Wie in Abschnitt 2.4.3.5 erklärt wurde, können die (Lewis-)sauren Eigenschaften durch Kombination von zwei Metallen in einem binären Mischoxid maßgeschneidert werden.^[192,193] Deshalb wurden verschiedene am Institut vorhandene, kommerzielle binäre Mischoxide (ZrO₂-TiO₂; ZrO₂-SiO₂ und Al₂O₃-SiO₂) als Trägermaterialien getestet (Tabelle 11). Hierbei wird die DMM-Bildung nur bei Verwendung des Cu₃/AlSi-Katalysators beobachtet (5,8% Selektivität), wobei DME als Hauptprodukt mit 79,8% Selektivität gebildet wird. Die Zr-basierten Mischoxidkatalysatoren bilden MF als Hauptprodukt mit über 90% Selektivität, wobei Cu₃/ZrSi eine sehr hohe katalytische Aktivität von 21,07 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} im Vergleich zu

0,11 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} für Cu₃/ZrTi aufweist. Mit Cu₃/ZrTi wird zusätzlich zum Hauptprodukt MF auch DME mit 6,7% Selektivität gebildet. Somit sind sowohl dehydrierende als auch saure Funktionalitäten auf diesem Katalysator vorhanden. Interessanterweise zeigen die Katalysatoren mit dem jeweils einzelnen primären Metalloxidträger (Cu₃/TiO₂ bzw. Cu₃/ZrO₂) lediglich eine dehydrierende Aktivität, also die ausschließliche Bildung von MF. Das zeigt, dass die passende Kombination von Elementen in Mischoxiden grundsätzlich geeignet ist, um die sauren Eigenschaften und somit die Produktselektivität der Katalysatoren in der NOD von Methanol zu DMM zu beeinflussen.

4.3.2 ZrAl-Mischoxid

To *et al.* zeigen in ihrer Studie, dass ein mit Cu beladenes ZrAl-Mischoxid (mit 5 Gew.-% Zr) als Katalysator in der NOD von Methanol zu DMM eine moderate DMM-Selektivität (12%) bei 25% Umsatz bei 200 °C aufweist.^[149] Das Hauptprodukt ist hierbei DME mit 47% Selektivität, was auf eine hohe Azidität des Katalysators rückschließen lässt. Basierend auf der Theorie zur Azidität von binären Metalloxiden von Tanabe *et al.*^[192] lässt sich vermuten, dass die Azidität des ZrAl Mischoxids durch eine Erniedrigung des Al-Anteils verringert werden kann. Deshalb wurde in dieser Arbeit eine Reihe von ZrAl-Mischoxiden mit variiertem Zr:Al-Verhältnis mittels Co-Fällung hergestellt. Diese Trägermaterialien wurden mit 3 Gew.% Cu mittels IWI beladen und in der NOD von Methanol zu DMM getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 für verschiedene molare Al-Anteile (mittels ICP-OES quantifiziert) dargestellt.

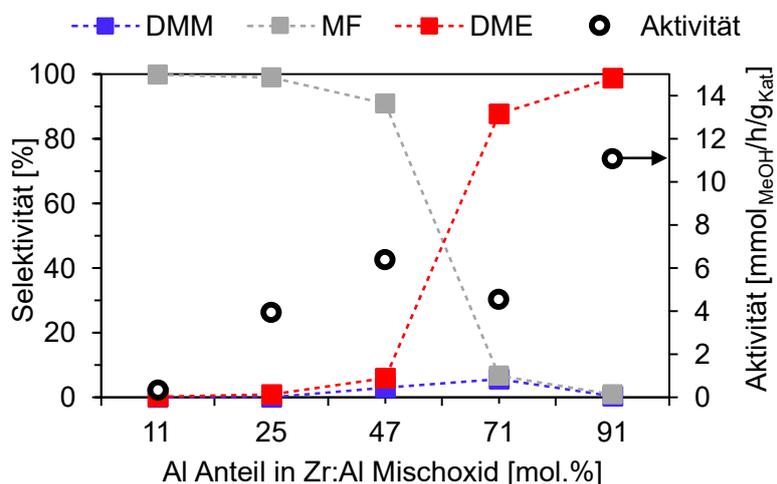


Abbildung 29. Katalytische Ergebnisse der Cu₃/ZrAl Mischoxid Katalysatoren für verschiedene Al-Mengen in mol% bezogen auf den gesamten Al- und Zr-Gehalt (quantifiziert mittels ICP-OES). Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7257 mL/h/g_{Kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor der Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min). Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit.

Bei einem niedrigen Al-Anteil wird hauptsächlich MF gebildet. Mit steigendem Al-Anteil verringert sich die Selektivität zu MF zugunsten der vermehrten Bildung von DME, was wahrscheinlich auf die höhere Anzahl an sauren Zentren durch den gesteigerten Al-Anteil

zurückzuführen ist. In einem Bereich von 47 – 71 mol% Al wird auch eine geringe Selektivität zu DMM von unter 6% beobachtet. Die dehydrierenden und sauren Zentren des Cu₃/ZrAl-Katalysators zeigen also kein kinetisches Optimum für eine hohe DMM-Bildung, sondern es überwiegt bei Variation des Zr:Al-Verhältnisses immer entweder die saure oder die dehydrierende Funktionalität bei hohem bzw. niedrigem Al-Anteil. Somit wird hauptsächlich die Bildung der Nebenprodukte DME oder MF katalysiert und kaum die Bildung von DMM. Trotz dieser Optimierungsversuche scheint das ZrAl-Mischoxid also nicht als Trägermaterial für ein Katalysatorsystem mit einer hohen DMM-Selektivität geeignet zu sein und wird deshalb in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

4.3.3 CuZnAl-Mischoxid

In der chemischen Industrie wird Methanol aus Synthesegas (CO/H₂) über einen CuZnAl-Mischoxidkatalysator hergestellt.^[49,44] Hierbei werden auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Methoxy-Spezies als Intermediate unter Reaktionsbedingungen beobachtet,^[270] die auch als Intermediate bei der NOD von Methanol zu DMM angenommen werden.^[31] Auch wenn die Selektivität zu Methanol im industriellen Prozess über den CuZnAl-Katalysator auf über 99,8% optimiert wurde,^[50] wurden Nebenprodukte, wie beispielsweise höhere Alkohole, Ester (z.B. MF), Ether (z.B. DME), Ketone und KWs beobachtet.^[271] Diese chemischen Zusammenhänge sowie die bereits intensive Untersuchung und Anwendung des CuZnAl-Mischoxidkatalysators legen es nahe, diesen auch in der NOD von Methanol zu DMM zu testen. Dafür wurde eine Reihe von CuZnAl-Mischoxiden mit variierten Cu:Zn:Al-Verhältnissen mittels Co-Fällung hergestellt. Die physikochemischen Analysen der Materialien (ICP-OES und N₂-Physisorption, Tabelle 23, Appendix) bestätigen die angestrebten Trends der Elementzusammensetzungen und zeigen wie erwartet eine Verringerung der S_{BET} mit sinkendem Al-Anteil.^[272] Die katalytischen Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit sind in Abbildung 30 dargestellt. Bei geringen Cu- und CuZn- Mengen (Cu:Zn:Al mol-Verhältnisse von 3:0:97 und 3:3:94) entsteht hauptsächlich DME mit über 90% Selektivität, was durch die hohe Azidität von Al₂O₃ erklärt werden kann. Für das Cu:Zn:Al mol-Verhältnis von 3:3:94 und 15:15:70 wird die Bildung von geringen Mengen DMM beobachtet (1,9% bzw. 2,6% DMM-Selektivität). Für 15:15:70 bilden sich außerdem sowohl MF (76,6%) als auch DME (20,7%). Dies deutet auf sowohl dehydrierende als auch saure Eigenschaften des Materials hin, die jedoch keine kinetische Passung für eine hohe DMM-Produktion aufweisen. Eine weitere Erhöhung des Cu:Zn Gehalts auf jeweils 30 mol-% führt zur fast ausschließlichen Bildung von MF (99,6% Selektivität), was durch eine hohe katalytische Aktivität der dehydrierenden Zentren erklärt werden kann. Somit werden für den CuZnAl-Katalysator dieselben Trends in Abhängigkeit des Al-Anteils wie für den Cu₃/ZrAl-Katalysator beobachtet. Je nach Elementzusammensetzung sind mehr saure bzw. dehydrierende Zentren katalytisch aktiv, was sich in der Bildung von entweder DME oder MF äußert, doch es kann kein Optimum der beiden

Funktionalitäten für eine hohe DMM-Bildung erzielt werden. Deshalb wird der CuZnAl-Katalysator in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

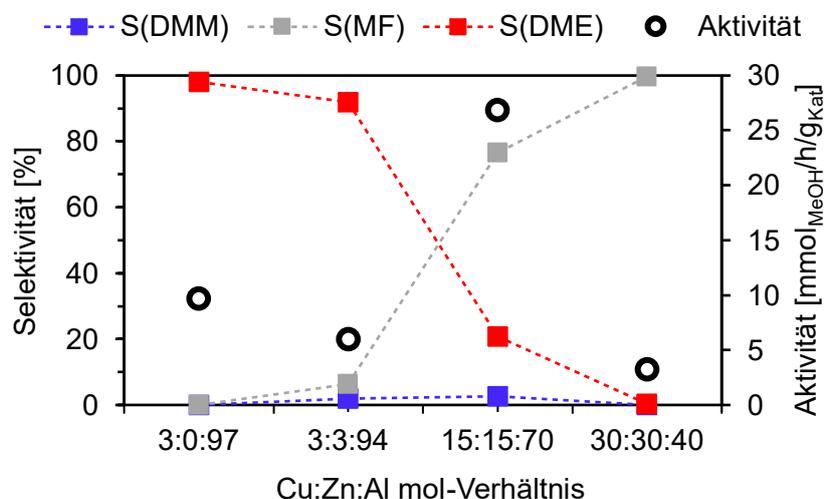


Abbildung 30. Katalytische Ergebnisse der Cu/Zn/Al-Katalysatoren mit verschiedenen molaren Cu:Zn:Al-Verhältnissen. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7257 mL/h/g_{kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor der Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min). Die Ergebnisse wurden nach 1500 min Laufzeit erhalten.

4.3.4 SiAl-Mischoxid (ASA)

Die bisherigen Ergebnisse zur Untersuchung neuer Trägermaterialien für die NOD von Methanol zu DMM zeigen die große Herausforderung, die sauren und dehydrierenden Zentren des bifunktionellen Katalysators im Hinblick auf eine hohe DMM-Selektivität und gleichzeitige Unterdrückung der Nebenreaktionen zu DME und MF zu optimieren. Dies wird dadurch erschwert, dass die Natur der katalytisch aktiven (Lewis-)Säurezentren der bisher bekannten Katalysatoren noch nicht vollständig auf atomarer Ebene verstanden wurde.^[31,32,212,149–151] Die Vorstudien mit primären und binären Metalloxiden (Abschnitt 4.3.1) zeigen, dass ausschließlich das kommerzielle Al_2O_3 - SiO_2 -basierte Mischoxid bereits ohne weitere Optimierung die Bildung von DMM katalysiert. Zeolithe, wie der optimierte H β (520)-Zeolith, bei deren Verwendung als Trägermaterialien bereits hohe DMM-Selektivitäten von über 80% in der NOD von Methanol erzielt wurden, sind im Grunde auch (mikropöse, kristalline) SiAl-Mischoxide.^[31,32,212] Dies spricht für ASAs als potenzielle Trägermaterialien in der NOD von Methanol zu DMM. Zudem kann mit der Untersuchung von ASAs als Trägermaterialien untersucht werden, welche Rolle die Zeolith-Kristallstruktur wie die des H β -Zeolithen für die DMM-Bildung spielt und möglicherweise das Verständnis über die katalytisch aktiven (Lewis-)Säurezentren erweitert werden. ASAs zeichnen sich zudem durch eine einfachere und energiesparendere Synthese verglichen mit der hydrothermalen Synthese von Zeolithen aus.^[273] Deshalb fokussiert sich die weitere Arbeit auf die Untersuchung und Optimierung der katalytischen Eigenschaften von Cu-beladenden ASAs. In Anlehnung an die Optimierung des H β -Zeolithen^[32,212] wird dafür zunächst das Si/Al-Verhältnis variiert (Abschnitt 4.3.4.1).

Anschließend wird der Einfluss der Cu-Beladung (Abschnitt 4.3.4.2) und der Kalzinierungstemperatur (Abschnitt 4.3.4.3) auf die katalytischen Eigenschaften untersucht. Mittels ICP-OES, N₂-Physisorption, XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD und DRIFTS-Charakterisierungen werden mögliche Struktur-Aktivitätsbeziehungen des Cu/SiAl-Katalysators untersucht.

4.3.4.1 Variation des Si/Al-Verhältnisses

ASAs werden in der Literatur typischerweise mittels Sol-Gel Synthese hergestellt.^[273] Deshalb wurden auch im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von ASAs mittels Sol-Gel-Synthese für SiAl-Xerogele basierend auf Okada *et al.*^[200] und Matsunaga *et al.*^[202] hergestellt. Für die Variation des Si/Al-Verhältnisses wurde das Verhältnis der Si- und Al-Präkursoren während der Sol-Gel-Synthese angepasst, sodass insgesamt vier SiAl-Materialien mit variiertem molarem Si:Al-Verhältnis synthetisiert wurden (90:10; 96:4; 98:2; 99,9:0,1, vgl. Tabelle 12 für die Benennung der Materialien sowie ICP-OES- und N₂-Physisorptionsergebnisse). Die mittels ICP-OES quantifizierten molaren Si- bzw. Al-Anteile der ASAs liegen nahe an den Nennwerten und bestätigen die angestrebte Variation des Si/Al-Verhältnisses. Während Si90Al10 eine hohe S_{BET} (416 m²/g) und ein hohes Porenvolumen (0,915 mL/g) aufweist, sinken beide Parameter mit sinkendem Al-Anteil stark um ca. ein bis zwei Größenordnungen.

Tabelle 12. Nomenklatur und physikochemische Charakterisierung der mittels Sol-Gel Synthese hergestellten ASAs. Das angestrebte Si/Al-Verhältnis (theo) wurde mittels ICP-OES quantifiziert. Die S_{BET} wurde mit der BET-Methode berechnet.

Trägermaterial	Si/Al-Verhältnis _{theo} [mol _{Si} : mol _{Al}]	Si/Al-Verhältnis _{ICP-OES} [mol _{Si} : mol _{Al}]	S _{BET} [m ² /g]	V _{P,ges} [mL/g]
Si90Al10	90 : 10	90,03 : 9,97	416	0,915
Si96Al4	96 : 4	96,77 : 3,23	77,9	0,131
Si98Al2	98 : 2	98,37 : 1,63	13,5	0,016
Si99,9Al0,1	99,9 : 0,1	99,998 : 0,002	9,7	0,011

Die N₂-Physisorptionsisothermen der ASAs sind in Abbildung 62, Appendix dargestellt. Für Si90Al10 kann eine Typ IV Isotherme mit Typ 2(a) Hysterese beobachtet werden, die typisch für mesoporöse, Silica-basierte Materialien ist.^[219] Im Gegensatz dazu zeigen die anderen ASAs eine Typ II Isotherme ohne Hysterese, die typisch für makro- bzw. nicht-poröse Materialien ist. Somit kann vermutet werden, dass die verfügbare Oberfläche bei niedrigen Al-Anteilen hauptsächlich aufgrund der externen Oberfläche der Materialpartikel zustande kommt. Es scheint für ASAs mit niedrigem Al-Anteil kein Porensystem mehr vorzuliegen. Dieser Trend wurde auch von Okada *et al.* beobachtet.^[200]

XRDs der kalzinierten ASAs mit variiertem Si/Al-Verhältnis sind in Abbildung 31a) dargestellt. Für alle Si/Al-Verhältnisse können zwei breite, unscharfe Signale bei $2\theta = 8,8^\circ$ und $22,6^\circ$ beobachtet werden, die typisch für amorphes SiO_2 sind.^[203] Es sind keine Reflexe für Al_2O_3 sichtbar, sodass angenommen werden kann, dass die Al-Spezies fein verteilt im SiO_2 -Netzwerk vorliegen und sich keine mittels XRD detektierbaren Al_2O_3 -Nebenphasen bilden.^[199,274,203] Okada *et al.* zeigen, dass ein Teil der Al^{3+} -Spezies bei der Sol-Gel-Synthese tetraedrisch in das SiO_2 -Netzwerk eingebaut wird,^[200] sodass angenommen werden kann, dass die in dieser Arbeit hergestellten ASAs ebenfalls tetraedrisch eingebaute Al^{3+} -Spezies aufweisen.

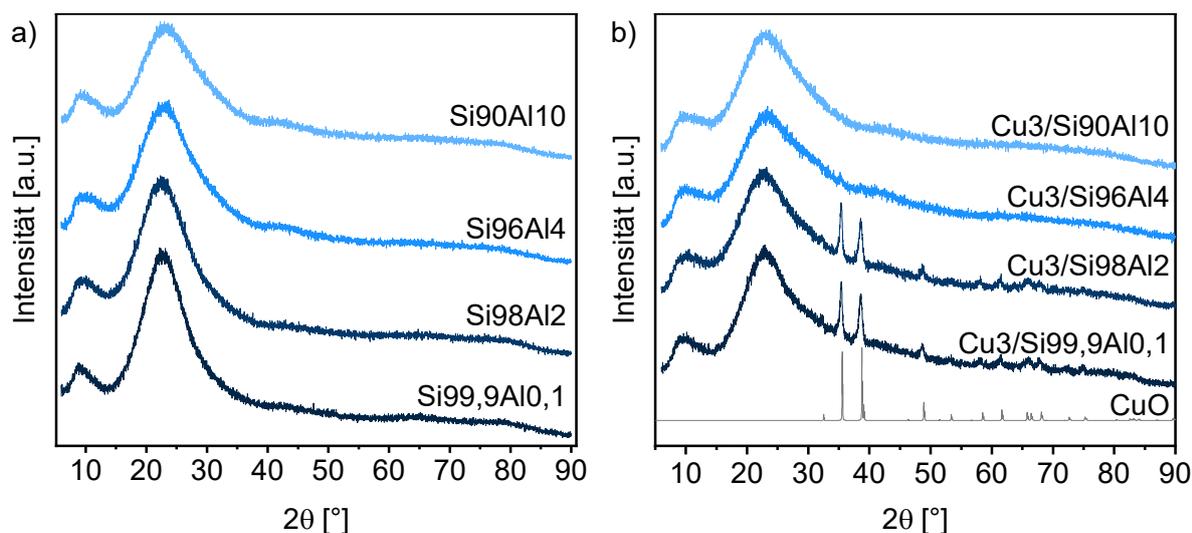


Abbildung 31. XRD der a) kalzinierten ASAs und b) der mit 3 Gew.-% Cu beladenen ASAs. Das CuO-Diffraktogramm wurde mithilfe der Software VESTA erstellt.^[222]

Werden 3 Gew.-% Cu mittels IWI auf die ASAs aufgebracht (ICP-OES-Quantifizierung der Cu-Beladung in Tabelle 29, Appendix), sind deutliche CuO-Reflexe für die Materialien mit geringen Al-Anteilen sichtbar (d.h. für Cu3/Si98Al2 und Cu3/Si99,9Al0,1). Bei niedrigen Al-Anteilen im ASA bilden sich also CuO-Kristallite, während bei höheren Al-Anteilen die Cu-Spezies vermutlich fein dispergiert vorliegen, sodass keine Kristallstruktur mittels XRD detektiert werden kann. Eine Ursache dafür könnte sein, dass tetraedrisch eingebautes Al^{3+} im SiO_2 -Gitter zu einer negativen Gerüstladung führt, mit der Cu^{2+} -Ionen während der IWI wechselwirken. Somit könnten tetraedrisch eingebaute Al^{3+} -Spezies im SiO_2 -Netzwerk zur Ausbildung von Ankerpunkten für Cu^{2+} führen. Je höher der Al^{3+} -Anteil im ASA ist, desto mehr dieser Ankerpunkte könnten verfügbar sein und desto höher wäre die Dispersion der Cu^{2+} -Spezies. Im Gegensatz dazu würden sich vermutlich eher größere CuO-Kristallite bilden, je weniger solcher Ankerpunkte verfügbar sind. Wang *et al.* haben dieselben Effekte für einen Ag-Au/SiAl-Mischoxidkatalysator beobachtet.^[275] Sie stellen eine Verringerung der Ag-Au-Partikelgröße mit steigendem Al-Anteil des ASAs fest und führen diese auf Ankerstellen durch die Fehlstellen des SiO_2 -Gitters, die durch die Al^{3+} Substitution entstehen, zurück. Durch diese

Ankerstellen sind die Au-Ag-Partikel bei der Kalzinierung weniger mobil, sodass sie nicht agglomerieren. Diese Hypothese wird auch durch Yin *et al.* untermauert, die ebenfalls eine Abhängigkeit der MSI zwischen Cu und mesoporösen ASAs vom Si/Al-Verhältnis beobachteten.^[274]

Um die Reduzierbarkeit sowie die MSI der Cu₃/SiAl-Katalysatoren zu untersuchen, wurden H₂-TPR-Messungen durchgeführt (Abbildung 32). Bei hohem Al-Anteil (Cu₃/Si₉₀Al₁₀) ist ein sehr breites Reduktionssignal von 200 – 450 °C zu sehen, was auf eine stark variierende MSI zwischen Cu und dem ASA hindeutet. Für Cu₃/Si₉₆Al₄ sind zwei Maxima mit geringem Abstand voneinander bei 232 °C und 252 °C und eine breite Schulter bis 450 °C sichtbar. Die beiden Maxima deuten auf eine zweischrittige Reduktion von Cu²⁺ → Cu⁺ und Cu⁺ → Cu⁰ hin, wie auch von Xu *et al.* bei Cu-beladenen Zeolithen beschrieben wurde.^[230] Die Schulter bei höheren Temperaturen deutet auf Cu²⁺- und Cu⁺-Spezies hin, die eine starke MSI mit dem Trägermaterial erfahren, z.B. isolierte Cu²⁺-Spezies, die mit den oben diskutierten Ankerstellen auf dem Si₉₆Al₄-Material wechselwirken.

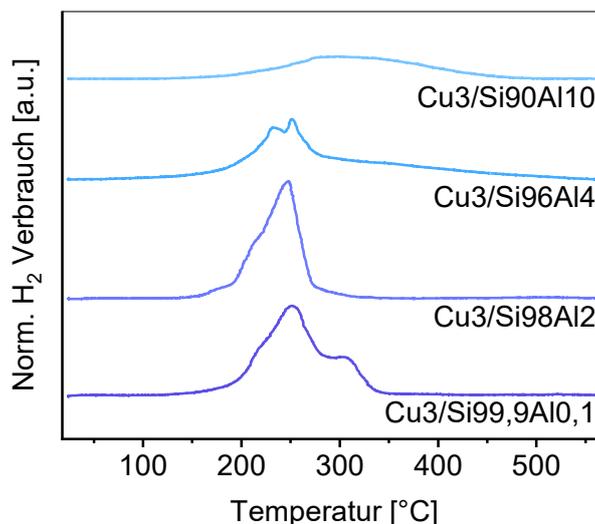


Abbildung 32. H₂-TPR der Cu₃/SiAl-Katalysatoren mit variiertem Si/Al-Verhältnis. Die Daten wurden auf die vorhandene Cu-Menge normiert und basislinienkorrigiert.

Für Cu₃/Si₉₈Al₂ wird ein Maximum bei 248 °C mit Schultern bei 173 °C und 213 °C beobachtet und das Signal ist insgesamt das schmalste verglichen mit den anderen Cu₃/SiAl-Katalysatoren. Dieses Reduktionssignal deutet auf Bulk-CuO mit einer relativ einheitlichen MSI hin, welches typischerweise bei niedrigen Temperaturen direkt von Cu²⁺ → Cu⁰ reduziert.^[228] Das entspricht auch den XRD-Ergebnissen. Der Cu₃/Si_{99,9}Al_{0,1}-Katalysator weist einen ähnlichen Verlauf mit einem Maximum bei 252 °C und Schultern bei 215 °C und 305 °C auf. Auch dieser Verlauf deutet auf Bulk-CuO hin, das in einem Schritt von Cu²⁺ → Cu⁰ reduziert, sowie eine breitere Verteilung der MSI verglichen mit dem Cu₃/Si₉₈Al₂ Katalysator. Generell weisen die Cu₃/SiAl-Katalysatoren sehr unterschiedliche Reduktionsverhalten in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses auf. Tendenziell kann eine Verschiebung der Cu-Reduktionssignale

zu niedrigeren Temperaturen mit sinkendem Al-Anteil beobachtet werden. Eine Ursache dafür kann die Verringerung der MSI zwischen Cu und dem ASA bzw. möglichen Ankerpunkten durch Al^{3+} -Spezies oder Fehlstellen im SiO_2 -Netzwerk sein. Dadurch bilden sich bei den ASAs mit geringem Al-Anteil womöglich größere CuO-Kristallite, die weniger stark mit der SiAl-Oberfläche wechselwirken und somit leichter (d.h. bei niedrigeren Temperaturen) reduzieren.

Um die Veränderungen der Oberflächenspezies der ASAs, z.B. Silanolgruppen, in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses zu untersuchen, wurden DRIFTS-Messungen durchgeführt. Die normierten Spektren im Bereich der Silanolschwingungen ($3400 - 3825 \text{ cm}^{-1}$) sind in Abbildung 33 dargestellt. Für das Al-reichste $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}$ werden insgesamt die intensivsten Signale beobachtet. Es zeigt ein intensives, schmales Signal bei 3743 cm^{-1} , welches Streckschwingungen von isolierten Si-OH Gruppen zugeordnet werden kann.^[276] Die Intensität dieses Signals sinkt mit sinkendem Al-Anteil und ist für $\text{Si}_{99,9}\text{Al}_{0,1}$ nur noch als Schulter erkennbar. Dies liegt vermutlich an der sinkenden S_{BET} der ASAs mit sinkendem Al-Anteil, sodass insgesamt weniger Si-Atome an der Oberfläche sind, die Silanolspezies ausbilden können. Für alle ASAs sind zudem breite, überlappende Signale im Bereich von $3400 - 3720 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar. Diese können Streckschwingungen von verschiedenen H-verbrückten Si-OH Gruppen zugeordnet werden (d.h. H-verbrückte, interne Si-OH Spezies bei 3674 cm^{-1} und Silanolnester bei $3550 - 3505 \text{ cm}^{-1}$).^[277-279] Es können keine Signale für Al-OH Schwingungen beobachtet werden, was auf den insgesamt geringen Al-Anteil der ASAs sowie eine womöglich homogene Verteilung von Al im SiO_2 -Netzwerk zurückzuführen ist.^[202] Das Si/Al-Verhältnis hat also einen großen Einfluss auf die Silanolspezies auf der Oberfläche der ASAs.

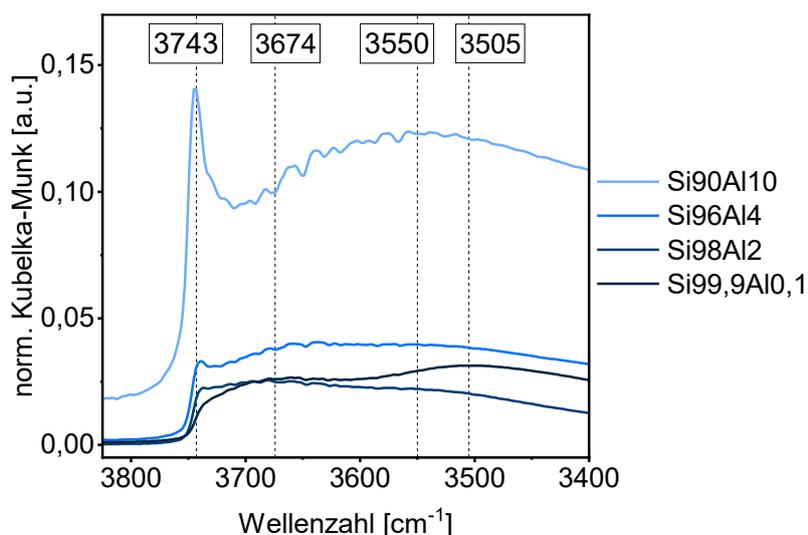


Abbildung 33. DRIFTS der kalzinierten ASAs mit variiertem Si/Al-Verhältnis. Ein KBr-Hintergrund wurde von den Spektren abgezogen. Vor der Messung wurden die Materialien *in situ* unter N_2 -Fluss ausgeheizt ($200 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h) und anschließend auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Aufzeichnung des Spektrums abgekühlt. Die Spektren wurden auf das Signal mit der höchsten Intensität (bei niedrigen Wellenzahlen, hier nicht gezeigt) normalisiert.

Es wird erwartet, dass die Säurefunktionalität der ASAs vom Si/Al-Verhältnis beeinflusst wird. Um dies zu überprüfen, bieten sich NH_3 -TPD Messungen an. Hierbei korreliert das Integral der NH_3 -TPD-Kurven mit der Säurekonzentration und die NH_3 -Desorptionstemperatur mit der Säurestärke.^[280] Es muss bei Verwendung dieser Methode jedoch beachtet werden, dass die NH_3 -Desorption nicht ausschließlich vom Al-Anteil der ASAs abhängt, sondern, dass zusätzlich (wie auch bei Zeolithen) Diffusionslimitierungen von NH_3 in den Poren^[281] sowie die räumliche Geometrie der Säurezentren im Gitter^[176] die NH_3 -Desorption beeinflussen. Der Effekt, den die Variation des Si/Al-Verhältnisses auf die NH_3 -Desorption und die daraus ermittelte Säurestärke und -konzentration hat, kann also durch weitere Effekte überlagert werden. Nichtsdestotrotz ist die Methode ein geeigneter Startpunkt, um die Säurefunktionalitäten der ASAs miteinander zu vergleichen. In Abbildung 34 sind die normierten NH_3 -TPD-Kurven in einem Temperaturbereich von 50 – 800 °C dargestellt. Auch wenn die hier untersuchten ASAs nur bei 450 °C kalziniert wurden, zeigt die TG-Analyse ab ca. 450 °C keinen signifikanten Masseverlust mehr (Abbildung 63, Appendix). Somit wird bei den höheren NH_3 -Desorptionstemperaturen keine Verfälschung der Signale durch Zersetzung der Mischoxide bzw. deren Präkursoren erwartet. Für die Quantifizierung der Säurezentren wurden die überlappenden Signale dekonvolviert und integriert (Abbildung 62 – 65, Tabelle 25 – 28, Appendix). Dabei lässt die Temperatur der jeweils maximalen NH_3 -Desorption ($T_{\text{NH}_3\text{-des}}$) eine Einordnung der Signale in physisorbiertes NH_3 (ca. 110 °C) sowie sehr schwache (150 – 200 °C), schwache (200 – 300 °C), mittlere (300 – 450 °C) und starke (> 450 °C) Säurezentren zu (Tabelle 24, Appendix).^[282,283]

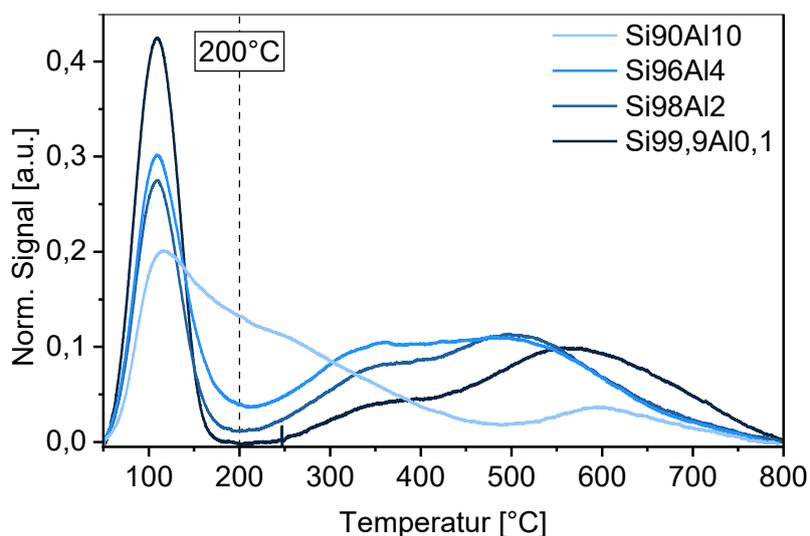


Abbildung 34. NH_3 -TPD-Ergebnisse für die kalzinierten ASAs mit variiertem Si/Al-Verhältnis. Das TCD-Signal (Ordinate) wurde auf die Probenmenge normiert und basislinienkorrigiert.

Alle getesteten ASAs weisen ein intensives Signal bei 110 °C auf. Dieses Signal kann der Desorption von physisorbiertem NH_3 zugeordnet werden, welches während des Spülens vor der NH_3 -TPD Messung nicht vollständig entfernt wurde,^[230] und wird für die Diskussion der

Säurefunktionalität ausgeschlossen. Si90Al10 ist das einzige der untersuchten Mischoxide, welches breite, überlappende Signale bei niedrigen $T_{\text{NH}_3\text{-des}}$ (158 und 260 °C) aufweist, die sehr schwachen und schwachen Säurezentren zugeordnet werden können.^[282] Alle anderen Mischoxide weisen hauptsächlich überlappende Signale ab 300 °C auf, die mittleren bzw. starken Säurezentren zugeordnet werden können. Für Si96Al4, Si98Al2 bzw. Si99,9Al0,1 ist eine Erhöhung der $T_{\text{NH}_3\text{-des}}$ der starken Säurezentren mit sinkendem Al-Anteil zu beobachten (459; 492 bzw. 586 °C), was wie erwartet einer Erhöhung der Säurestärke mit sinkendem Al-Anteil entspricht.^[171] Die Gesamtsäurekonzentration (Tabelle 24, Appendix) scheint allerdings keinem eindeutigen Trend in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses zu folgen. Sie steigt zunächst leicht von Si90Al10 (1164 $\mu\text{mol/g}$) zu Si96Al4 (1227 $\mu\text{mol/g}$), sinkt für Si98Al2 auf 765 $\mu\text{mol/g}$ und steigt dann wieder für Si99,9Al0,1 auf 847 $\mu\text{mol/g}$. Dies könnte an verschiedenen, sich überlagernden Effekten liegen, die die NH_3 Desorption beeinflussen (s.o.).^[176,281] Da die NOD von Methanol zu DMM für die hier getesteten Katalysatoren bei 200 °C durchgeführt wird, bietet sich ein Vergleich der Säurekonzentrationen bei dieser Temperatur an (gestrichelte Linie in Abbildung 34). Bei 200 °C ist mit sinkendem Al-Anteil eine deutliche Abnahme des desorbierten NH_3 und damit der Säurekonzentration zu beobachten. Somit sinkt die Säurefunktionalität der ASAs bei 200 °C mit sinkendem Al-Anteil, was auch für das Cu/H β -Katalysatorsystem beobachtet wurde.^[32,212]

Die 3%Cu/SiAl-Katalysatoren mit variiertem Si/Al-Verhältnis wurden bei 200 °C, 1 atm und einer GHSV von 7274 mL/h/g_{Kat} in der NOD von Methanol zu DMM getestet und die Aktivitäten und Selektivitäten nach einer Laufzeit von 1500 min sind in Tabelle 13 dargestellt (Reaktionsverläufe siehe Abbildung 68, Appendix). Während DME mit 90,1% Selektivität als Hauptprodukt über den Al-reichsten Katalysator Cu3/Si90Al10 gebildet wird, ist MF mit $\geq 58,0\%$ Selektivität das Hauptprodukt für alle anderen Katalysatoren. Die DME-Selektivität ist umso höher, je höher der Al-Anteil des SiAl-Mischoxids ist. Dies kann auf die erhöhte Säurekonzentration der ASAs mit höherem Al-Anteil auf Basis der NH_3 -Desorption bei 200 °C zurückgeführt werden. Für den Katalysator mit sehr niedrigem Al Gehalt (Cu3/Si99,9Al0,1) wird fast ausschließlich die Dehydrierung von Methanol zu MF katalysiert (98,9% Selektivität), was auf eine dominierende dehydrierende Funktionalität von Cu^0 Stellen auf diesem Katalysator zurückzuführen ist.^[212,88] Die DMM-Selektivität steigt zunächst mit sinkendem Al Gehalt und ist bei Verwendung des Cu3/Si98Al2-Katalysators am höchsten (32,0% bei einer Aktivität von 2,06 $\text{mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h/g}_{\text{Kat}}$). Dies ist die höchste DMM-Selektivität, die in dieser Arbeit bei Verwendung eines Metalloxidträgers anstelle des optimierten H β -Zeolithen bisher beobachtet wurde. Der in der Literatur bisher einzige andere berichtete Cu/SiAl-Katalysator (3 Gew.-% Cu-Beladung und Si:Al = 85:15) von To *et al.*^[284] produziert bei ähnlichen Reaktionsbedingungen DME als Hauptprodukt (85,7% Selektivität) bei einem Methanolumsatz von 3,0% mit einer DMM-Selektivität von lediglich 3,6%.^[149]

Tabelle 13. Katalytische Ergebnisse für die Variation des Si/Al-Verhältnisses der Cu₃/SiAl-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7274 mL/h/g_{Kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, n(CH₃OH)/n(N₂) = 0,24, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor der Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min) Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit.

Katalysator	Aktivität [mmol _{MeOH} /h/g _{Kat}]	S(DME) [%]	S(MF) [%]	S(DMM) [%]
Cu₃/Si90Al10	3,37	90,1	2,0	7,9
Cu₃/Si96Al4	5,81	13,9	70,5	15,6
Cu₃/Si98Al2	2,06	10,0	58,0	32,0
Cu₃/Si99,9Al0,1	2,20	0,5	98,9	0,6

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die mikroporöse, kristalline Struktur des Zeolithen nicht unbedingt für eine signifikante DMM-Produktion in der NOD von Methanol notwendig ist. Stattdessen scheint die DMM-Selektivität maßgeblich vom Si/Al-Verhältnis und den dadurch beeinflussten sauren und (über eine variierte MSI mit Cu) dehydrierenden Eigenschaften abzuhängen. Da für Cu₃/Si98Al₂ die höchste DMM-Selektivität beobachtet wird, zeigt dieser Katalysator im Vergleich zu den anderen getesteten Cu₃/SiAl-Katalysatoren die optimale Zusammensetzung von sauren und dehydrierenden katalytischen Stellen für eine selektive Bildung von DMM. Basierend auf den XRD- und H₂-TPR-Ergebnissen werden auf dem kalzinierten Cu₃/Si98Al₂ Katalysator, im Vergleich zu den anderen Cu₃/SiAl-Katalysatoren, die am leichtesten reduzierbaren Cu-Spezies bzw. CuO-Kristallite beobachtet. Zudem zeigt das Si98Al₂-Mischoxid in den DRIFTS-Messungen eine geringe Intensität der isolierten Si-OH Gruppen und ein breites Signal für Silanol-ester. Für die weitere Optimierung des Cu/SiAl-Katalysatorsystems werden deshalb im Folgenden einerseits die dehydrierenden Zentren mittels einer Variation der Cu-Beladung optimiert (Abschnitt 4.3.4.2). Andererseits liegt es nahe, die sauren Stellen bzw. die MSI zwischen Cu und ASA näher zu verstehen und zu verbessern. Dafür werden in Abschnitt 4.3.4.3 verschiedene Kalzinierungstemperaturen des Si98Al₂-Mischoxids getestet, um seine Oberflächenspezies zu beeinflussen.

4.3.4.2 Variation der Cu-Beladung

Um den Einfluss der dehydrierenden Funktionalität im Cu/SiAl-Katalysatorsystem auf den Reaktionsverlauf der NOD von Methanol zu DMM zu untersuchen, wird die Cu-Beladung auf Si98Al₂ variiert. Es wurden Cu-Beladungen von 0; 0,5; 1 und 3 Gew.-% auf Si98Al₂ aufgebracht und mittels ICP-OES bestätigt (Tabelle 29, Appendix). Die katalytischen Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit sind in Tabelle 14 dargestellt. Mit steigender Cu-Beladung (0 – 3 Gew.-%) steigt die katalytische Aktivität (0,22 – 2,06 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}) sowie die MF-

Selektivität (0% – 58,0%). Gegensätzlich dazu verläuft die Selektivität zu DME (89,8% – 10,0%). Dies ist zu erwarten, da mit steigender Cu-Beladung auch mehr dehydrierende Zentren vorliegen. Die höchste DMM-Selektivität (42,2%) wird bei einer Cu-Beladung von 1 Gew.-% erzielt. Insbesondere zwischen 0,5 und 1 Gew.-% Cu ist eine sprunghafte Veränderung der katalytischen Ergebnisse zu beobachten. Während bei Verwendung des Cu_{0,5}/Si98Al₂-Katalysators DME als Hauptprodukt (78,2% Selektivität), DMM mit einer Selektivität von 21,5% und kein MF gebildet wird, führt eine Verdoppelung der Cu-Beladung auf 1 Gew.-% zur Bildung von MF mit einer Selektivität von 46,3%, während die DME-Selektivität stark sinkt (11,4%). Bei einer anschließenden Verdreifachung des Cu-Gehalts steigen sowohl die katalytische Aktivität als auch die MF-Selektivität nur noch geringfügig. Offensichtlich ist die Balance zwischen den sauren Zentren des Si98Al₂-Trägermaterials und den dehydrierenden Cu-Stellen insbesondere bei sehr niedrigen Cu-Beladungen von 0,5 – 1 Gew.-% sehr empfindlich. Derselbe Trend wurde auch für den Benchmark Cu/H β -Katalysator beobachtet.^[32] Interessanterweise zeigt sogar das unbeladene Si98Al₂ bei einer Aktivität von 0,22 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} eine geringe Selektivität zu DMM (10,2%), obwohl keine dehydrierenden Cu-Zentren auf dem Material vorhanden sind. Ähnliche Ergebnisse werden auch beim unbeladenen, optimierten H β (520)-Zeolithen beobachtet (Tabelle 4, Abschnitt 4.1.2.2).^[212]

Tabelle 14. Variation der Cu-Beladung auf dem Si98Al₂-Trägermaterial. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7274 mL/h/g_{Kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, n(CH₃OH)/n(N₂) = 0,24, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor der Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min), Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit.

Katalysator	Aktivität	S(DME)	S(MF)	S(DMM)
	[mmol _{MeOH} /h/g _{Kat}]	[%]	[%]	[%]
Si98Al₂	0,22	89,8	0	10,2
Cu_{0,5}/Si98Al₂	0,29	78,2	0	21,5
Cu₁/Si98Al₂	1,86	11,4	46,3	42,2
Cu₃/Si98Al₂	2,06	10,0	58,0	32,0

Der Reaktionsverlauf einer Langzeitreaktion für Cu₁/Si98Al₂ über 4 Tage ist in Abbildung 35 dargestellt. Zu Beginn der Reaktion dominiert MF als Hauptprodukt mit einer Selektivität von über 45% bis 1500 min. Diese sinkt jedoch zugunsten einer steigenden DMM-Selektivität, sodass ab 2000 min Laufzeit DMM als Hauptprodukt gebildet wird. Die DMM-Selektivität steigt von 2000 – 6000 min von 44,3% auf 55,9% an und die beobachtete Induktionsphase ist nach 6000 min noch nicht ganz abgeschlossen. Gleichzeitig sinkt die Aktivität von 0 – 6000 min von 2,92 auf 1,02 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}. Interessanterweise ist die DME-Selektivität über die gesamte

Laufzeit sehr stabil bei ca. 11% (± 2 Prozentpunkte). In den Langzeitreaktionsverläufen für Cu₃/Si98Al₂ und Cu_{0,5}/Si98Al₂ (Abbildung 69, Appendix) werden ebenfalls dynamische Veränderungen der dehydrierenden katalytischen Aktivität beobachtet (d.h. lange Induktionszeiten für die MF- und DMM-Bildung), während die saure Funktionalität die DME-Bildung relativ stabil über die gesamte Laufzeit katalysiert. Für die weitere Optimierung wird die Zusammensetzung des Cu₁/Si98Al₂ Katalysators verwendet, da hierbei die höchste DMM-Selektivität in der NOD von Methanol erzielt wird.

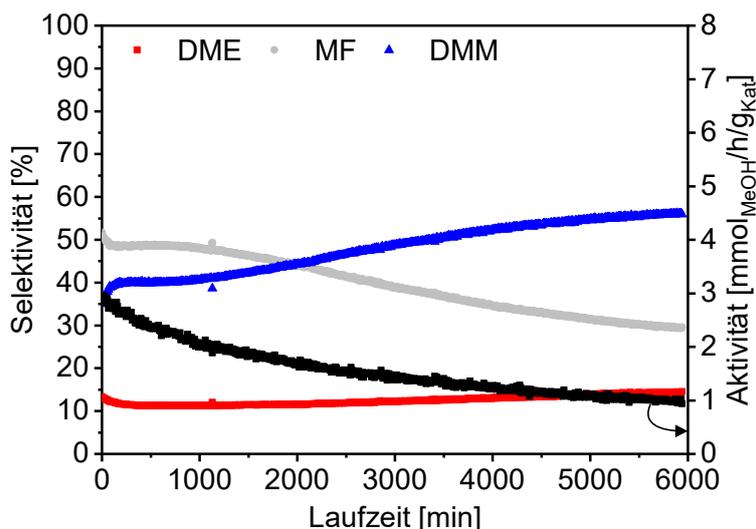
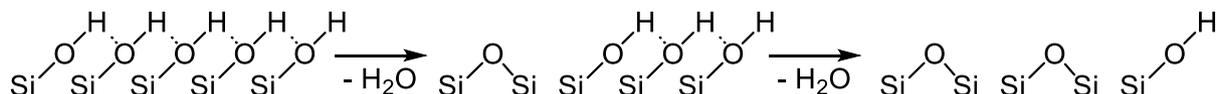


Abbildung 35. Langzeitreaktionsverlauf von Cu₁/Si98Al₂. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7274 mL/h/g_{Kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor der Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

4.3.4.3 Variation der Kalzinierungstemperatur

Der Kalzinierungsschritt eines SiAl-Gels ist essentiell für die Entfernung des im Gel adsorbierten Lösungsmittels, z.B. Ethanol, und für die Entstehung der oxidischen Bindungen im ASA.^[273] Ebenso führt die Kalzinierung zur Dehydroxylierung von Hydroxylspezies auf der Oberfläche von ASAs (z.B. Si-OH, Al-OH), indem z.B. benachbarte Hydroxylgruppen kondensieren, was die Hydrophilie sowie die Azidität des Materials beeinflusst. Beispielhaft wird dies für benachbarte Silanolspezies in Schema 6 gezeigt.^[285,279,198]



Schema 6. Mechanismus der Dehydroxylierung einer hydroxylierten SiO₂ Oberfläche aufgrund thermischer Behandlung. In Anlehnung an Gallas et al.^[279]

Aus diesem Grund wurde die Kalzinierungstemperatur des Si98Al₂-Trägermaterials vor der Beladung mit 1 Gew.-% Cu zwischen 300 – 600 °C variiert. Nach der Cu-Beladung wurden alle Cu₁/Si98Al₂-Katalysatoren nochmal einheitlich bei 450 °C kalziniert. Im Folgenden werden zunächst die Materialcharakterisierungen mittels DRIFTS, XRD und H₂-TPR und anschließend die Ergebnisse der katalytischen Tests diskutiert.

Um zunächst die Veränderung der Oberflächenhydroxylspezies in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperaturen der Si98Al2-Materialien zu untersuchen, wurden DRIFTS Messungen durchgeführt (Abbildung 36). Das bei 300 °C kalzinierte Si98Al2 zeigt intensive, breite Schwingungen im Bereich von 2500 – 3700 cm^{-1} , die verschiedenen, miteinander über H-Brücken wechselwirkenden Hydroxylgruppen, z.B. internen Si-OH-Gruppen und Silanolnestern, zugeordnet werden können.^[180,277,278] Die Intensität dieser Schwingungen nehmen im Bereich von 3400 – 3700 cm^{-1} mit steigender Kalzinierungstemperatur ab. Im Bereich der Streckschwingungen der isolierten Si-OH-Spezies (Abbildung 36 b) ist für steigende Kalzinierungstemperaturen von 300 – 500 °C zunächst eine Verringerung der Intensität der benachbarten Si-OH-Streckschwingungen (3737 cm^{-1}) zu beobachten.^[278,279] Ab einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C ist eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen (3743 cm^{-1}) unter Ausbildung eines schmalen, intensiven Signals zu erkennen, welches typisch für isolierte Si-OH-Streckschwingungen ist.^[278,279] Diese Trends lassen sich durch die voranschreitende Dehydroxylierung der Hydroxylspezies mit steigender Kalzinierungstemperatur erklären. Es werden weniger H-verbrückte, interne Si-OH-Gruppen bzw. Silanolnester detektiert, wenn die Kalzinierungstemperatur erhöht wird. Zusätzlich verringert sich die Intensität der benachbarten Si-OH-Gruppen und ab 600 °C liegen hauptsächlich isolierte Si-OH-Gruppen vor. Die DRIFTS-Ergebnisse bestätigen also die zunehmende Dehydroxylierung mit steigender Kalzinierungstemperatur und die damit einhergehende Veränderung der Oberflächenhydroxylspezies der Si98Al2-Mischoxide.

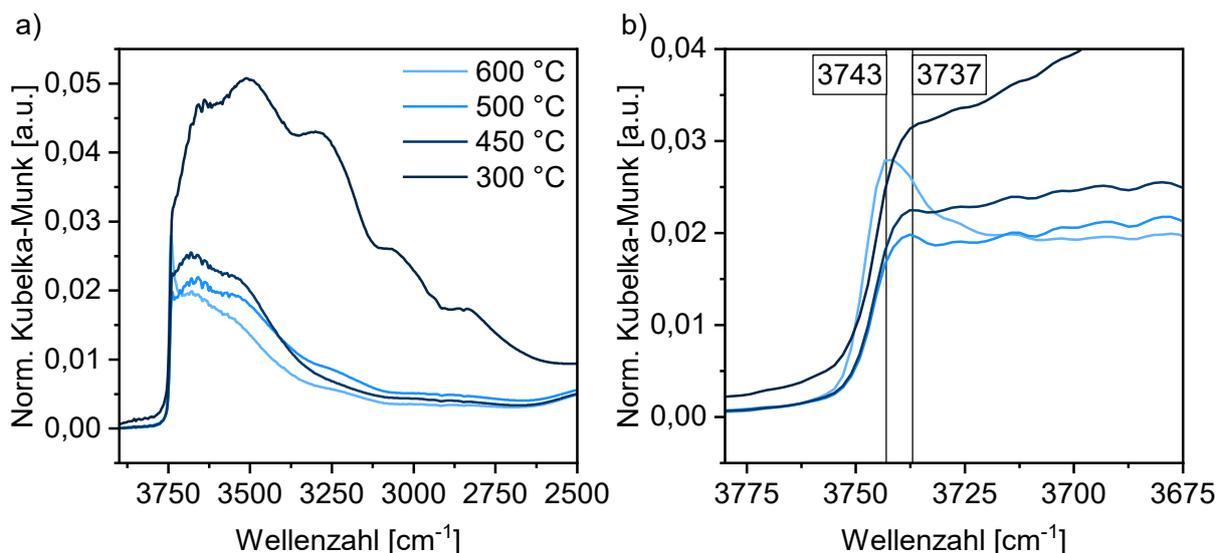


Abbildung 36. DRIFTS der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Si98Al2-Materialien im Bereich von a) 3800 – 2500 cm^{-1} sowie b) im Schwingungsbereich der isolierten Hydroxylschwingungen. Ein KBr-Hintergrund wurde von den Spektren abgezogen. Vor der Messung wurden die Materialien *in situ* unter N_2 -Fluss ausgeheizt (200 °C, 1 h) und anschließend auf 30 °C für die Aufzeichnung des Spektrums abgekühlt. Die Spektren wurden auf das Signal mit der höchsten Intensität (bei niedrigen Wellenzahlen, hier nicht gezeigt) normiert.

Abbildung 37 zeigt die XRDs der unbeladenen (a) und der mit 1 Gew.-% Cu beladenen (b) Si98Al2-Mischoxide, die bei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurden. Für alle getesteten Kalzinierungstemperaturen können zwei breite Signale bei $2\theta = 8,8^\circ$ und $22,6^\circ$ beobachtet werden, die typisch für amorphe SiO₂-basierte Materialien sind.^[203] Die Kalzinierungstemperatur hat somit keinen mittels XRD beobachtbaren Einfluss auf die amorphe SiAl-Mischoxidstruktur, wie beispielsweise die Bildung von Al₂O₃ Nebenphasen. Im Gegensatz dazu zeigen die XRDs der Cu1/Si98Al2-Katalysatoren Unterschiede in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur der SiAl-Materialien. Während bei einer niedrigen Kalzinierungstemperatur von 300 °C keine CuO-Reflexe erkennbar sind, tauchen ab 400 °C CuO-Reflexe mit einer sehr schwachen Intensität auf, die ab 450 °C mit steigender Kalzinierungstemperatur intensiver werden. Wie bereits beschrieben sind CuO-Reflexe nur für ausreichend große Kristallite mittels XRD beobachtbar.^[223,224] Somit führt eine höhere Kalzinierungstemperatur des Si98Al2-Trägermaterials zu Bildung von größeren CuO-Kristalliten, während die CuO-Spezies auf Si98Al2, welches bei niedrigeren Temperaturen kalziniert wurde, feiner verteilt vorliegen. Das könnte an der voranschreitenden Dehydroxylierung der Hydroxylgruppen liegen, wie anhand der DRIFTS-Ergebnisse festgestellt wurde. Unter der Annahme, dass der hydrophile Cu(NO₃)₂ * 3 H₂O-Präkursor während der IWI-Synthesemethode stark mit den hydrophilen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der SiAl-Mischoxide wechselwirkt, führt die Dehydroxylierung der Oberfläche zu einer Verringerung von Ankerpunkten für Cu²⁺-Spezies.^[274,204] Folglich agglomerieren die Cu-Spezies bei ASAs, die bei höheren Temperaturen (≥ 400 °C) kalziniert wurden, stärker, als bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen.

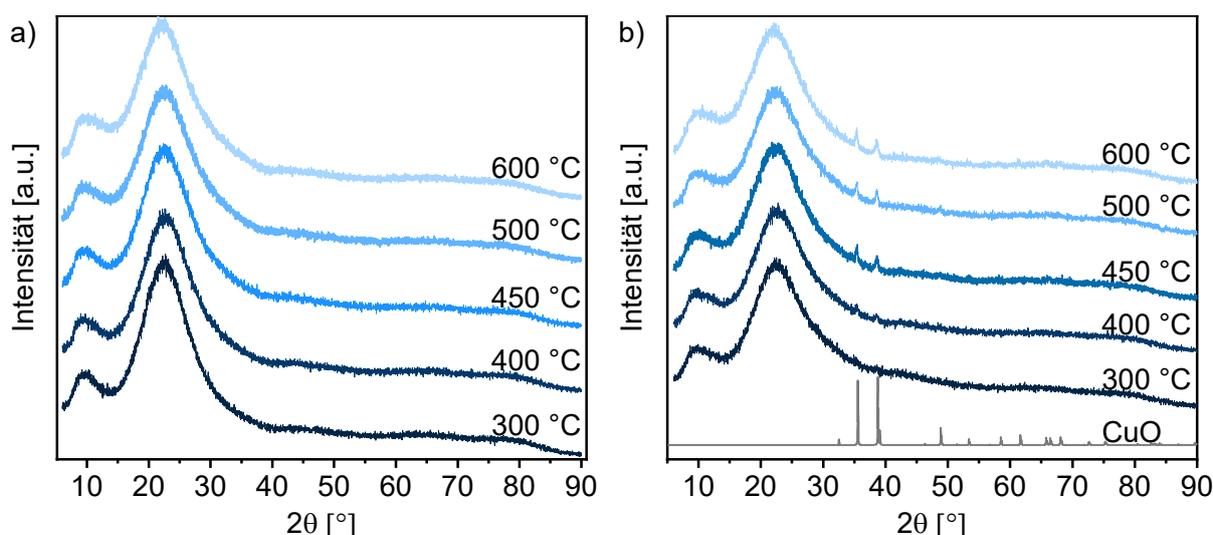


Abbildung 37. XRDs von a) Si98Al2 und b) Cu1/Si98Al2 mit variiertem Kalzinierungstemperatur des Si98Al2-Mischoxids. Nach der Cu-Beladung wurden die Cu1/Si98Al2-Katalysatoren alle einheitlich bei 450 °C kalziniert. Das CuO-Diffraktogramm wurde mithilfe der Software VESTA erstellt.^[222]

Die DRIFTS- und XRD-Ergebnisse legen somit nahe, dass die MSI zwischen Cu und dem Si98Al2-Mischoxid stark von der Kalzinierungstemperatur des Mischoxids beeinflusst wird. Um dies zu überprüfen, wurde die Reduzierbarkeit der Cu1/Si98Al2-Katalysatoren mit variiertem Kalzinierungstemperatur des Si98Al2-Trägermaterials mittels H₂-TPR untersucht (Abbildung 38). Für niedrige Kalzinierungstemperaturen (300 °C bzw. 400 °C) werden sehr breite, überlappende Reduktionssignale mit jeweils einem Maximum bei 281 °C bzw. 272 °C beobachtet. Dies weist auf eine inhomogene MSI dieser Cu1/Si98Al2-Katalysatoren hin, die aufgrund der vielfältigen und miteinander wechselwirkenden Hydroxylspezies der bei 300 °C bzw. 400 °C kalzierten Si98Al2-Mischoxide zustande kommen könnte. Die Reduktionssignale für Cu1/Si98Al2-Katalysatoren mit Kalzinierungstemperaturen ab 450 °C weisen einen signifikant unterschiedlichen Verlauf auf. Hier ist ein schmales, intensives Reduktionssignal bei 259 – 281 °C mit Schultern bei jeweils niedrigeren (223 – 238 °C) und höheren Temperaturen (300 – 320 °C) zu beobachten. Ähnliche Reduktionsverläufe wurden von Wang *et al.* für Cu-beladene Zeolithe beobachtet.^[224] Dabei kann das schmale, intensive Signal (259 – 281 °C) der Reduktion von Cu²⁺ in Bulk CuO zu Cu⁰ zugeordnet werden. Die Schultern vor und nach diesem Signal lassen sich der zweistufigen Reduktion von isolierten oder geclusterten Cu-Spezies zuordnen, d.h. Cu²⁺ → Cu⁺ (bei 223 – 238 °C) bzw. Cu⁺ → Cu⁰ (bei 300 – 320 °C).^[286,228] Die Präsenz von CuO bei Kalzinierungstemperaturen ab 450 °C stimmt mit den XRD-Ergebnissen überein. Insgesamt hat die Kalzinierungstemperatur des Si98Al2-Mischoxids einen großen Einfluss auf die MSI mit Cu, was auf die veränderten Oberflächenhydroxylspezies des Mischoxids zurückgeführt werden kann.

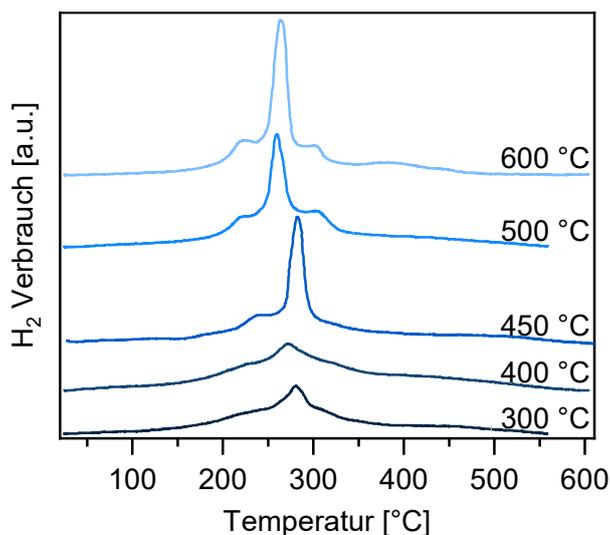


Abbildung 38. H₂-TPR der Cu1/Si98Al2-Katalysatoren mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen des Si98Al2-Mischoxidträgers. Nach der Cu-Beladung wurden die Cu1/Si98Al2-Katalysatoren alle einheitlich bei 450 °C kalziiert. Die Daten wurden basislinienkorrigiert.

Die katalytischen Ergebnisse der Cu1/Si98Al2-Katalysatoren mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen des Si98Al2-Mischoxidträgers nach 1500 min sind in Tabelle 15 aufgelistet. Die Reaktionsverläufe sind in Abbildung 70, Appendix dargestellt. Mit steigender Kalzinierungstemperatur von 300 °C bis 450 °C ist zunächst ein Anstieg der katalytischen Aktivität von 0,52 auf 1,86 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} zu erkennen, der mit einem Abfall der DME-Selektivität (52,8% → 11,4%) und einem Anstieg der MF-Selektivität (5,4% → 46,3%) einhergeht. Dabei steigt die DMM-Selektivität zunächst von 41,6% auf 56,1% für Kalzinierungstemperaturen von 300 °C bzw. 400 °C und sinkt bei einer Kalzinierungstemperatur von 450 °C auf 42,2%. Eine weitere Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 500 °C führt zu einem Rückgang der katalytischen Aktivität auf 1,30 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}, wobei die MF-Selektivität (34,8%) zugunsten einer erhöhten DMM-Selektivität (52,5%) sinkt. Dabei wird die höchste DMM-Produktivität bei Kalzinierungstemperaturen von 450 °C bzw. 500 °C beobachtet (0,78 bzw. 0,68 mmol_{DMM}/h/g_{Kat}, Tabelle 30, Appendix). Bei weiterer Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 600 °C nimmt die katalytische Aktivität sprunghaft ab (0,25 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}) und DME wird mit einer Selektivität von 56,3% wieder als Hauptprodukt gebildet.

Tabelle 15. Variation der Kalzinierungstemperatur des Si98Al2-Trägermaterials des Cu1/Si98Al2-Katalysators. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7274 mL/h/g_{Kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, n(CH₃OH)/n(N₂) = 0,24, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor der Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min), Ergebnisse nach 1500 min Laufzeit.

Katalysator	Kalzinierungs- temperatur [°C]	Aktivität [mmol _{MeOH} /h/g _{Kat}]	S(DME) [%]	S(MF) [%]	S(DMM) [%]
Cu1/Si98Al2	300	0,52	52,8	5,4	41,6
	400	0,79	32,0	11,8	56,1
	450	1,86	11,4	46,3	42,2
	500	1,30	12,7	34,8	52,5
	600	0,25	56,3	10,3	33,5

Für eine hohe DMM-Produktivität ist somit eine Balance der sauren und dehydrierenden Funktionalität optimal, welche sich bei Kalzinierungstemperaturen von 450 – 500 °C ausbildet. Basierend auf den XRD- und H₂-TPR-Ergebnissen scheinen also tendenziell größere, agglomerierte Cu-Partikel mit einer mittleren MSI eine hohe DMM-Bildung zu begünstigen. Für die Ausbildung dieser optimalen MSI zwischen Cu und dem Si98Al2-Mischoxid scheinen die Oberflächenhydroxylspezies der Si98Al2-Mischoxide eine entscheidende Rolle zu spielen. Für Kalzinierungstemperaturen von 450 °C und 500 °C sind in den DRIFTS-Messungen

hauptsächlich benachbarte Si-OH Spezies und vergleichsweise wenig Silanolnester zu beobachten, die vermutlich zu der optimalen Wechselwirkung mit dem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Präkursor führen. Sind auf dem Si98Al2-Mischoxid hauptsächlich Silanolnester wie bei einer Kalzinierungstemperatur von 300 °C oder hauptsächlich isolierte Si-OH-Spezies wie bei 600 C vorhanden, führt das zu Cu1/Si98Al2-Katalysatoren mit geringer dehydrierender Funktionalität. Für ein besseres Verständnis der aktiven Zentren auf atomarer Ebene wären allerdings noch detailliertere Untersuchungen notwendig, z.B. Festkörper-Kernspinresonanz (*solid-state nuclear magnetic resonance, ss-NMR*) der ^{29}Si und ^{27}Al Atomkerne, Untersuchungen der Cu-Spezies mittels CO-DRIFTS, XPS oder Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-ray absorption spectroscopy, XAS*) sowie Untersuchungen der Säurefunktionalität mittels NH_3 -TPD oder py-FTIR.

4.3.4.4 Vergleich der Trägermaterialien: Benchmark H β -Zeolith und SiAl-Mischoxid

Die Struktur-Aktivitätsbeziehung des Cu/SiAl-Katalysatorsystems wurde noch nicht abschließend verstanden. Da das Cu/SiAl-Katalysatorsystem aber auf Basis des Cu/H β -Katalysatorsystems entwickelt wurde, bietet sich ein Vergleich beider Systeme an, sodass bisherige Erkenntnisse über das Cu/H β -Katalysatorsystem möglicherweise auf das Cu/SiAl Katalysatorsystem übertragen werden können.

In Tabelle 16 sind die katalytischen Ergebnisse des Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysators (Abschnitt 4.1.1) und des optimierten Cu1/Si98Al2 Katalysators (Abschnitt 4.3.4.2) zum Vergleich aufgelistet. Dafür werden die Ergebnisse nach Erreichen eines stationären Zustands verglichen, d.h. nach einer Laufzeit von 1500 min für Cu1/H β (520) bzw. 6000 min für Cu1/Si98Al2 (auch wenn die Induktionsphase des Cu1/Si98Al2 Katalysators nach 6000 min noch nicht vollständig abgeschlossen ist, werden auf Basis des Reaktionsverlaufs keine großen Veränderungen mehr erwartet, Abbildung 35). Beide Katalysatoren weisen eine ähnliche Selektivität zu DMM auf ($58,1\% \pm 0,4\%$ bzw. $55,9\%$). Allerdings ist der Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysator fünfmal aktiver als der Cu1/Si98Al2-Katalysator ($5,05 \pm 0,23$ bzw. $1,02 \text{ mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h/g}_{\text{Kat}}$) und hat eine höhere dehydrierende Funktionalität, wie an der hohen MF-Selektivität ($38,6\% \pm 1,3\%$ bzw. $29,5\%$) erkennbar ist. Aufgrund des höheren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses des H β (520)-Zeolithen im Vergleich zum Si98Al2-Mischoxid (520 bzw. 121) besitzt der H β (520)-Zeolith allein auf Basis der Anzahl der Al-Atome weniger saure Stellen. Dies erklärt auch die wesentlich geringere DME-Selektivität des Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysators im Vergleich zum Cu1/Si98Al2 Katalysator ($3,3\% \pm 1,0\%$ bzw. $14,5\%$). Darüber hinaus besitzt der H β (520)-Zeolith eine deutlich größere S_{BET} als das Si98Al2-Mischoxid, sodass bei gleicher Masse mehr aktive Zentren auf dem H β (520)-Zeolithen zur Verfügung stehen können, was die erhöhte katalytische Aktivität erklären könnte.

Aus der Reihe der Cu/SiAl-Katalysatoren weist der Cu₃/Si_{99,9}Al_{0,1}-Katalysator ein ähnliches Si/Al-Verhältnis wie der Benchmark Cu₁/H β (520)-Katalysator auf. Dabei ist Cu₁/H β (520) aber wesentlich aktiver und selektiver zu DMM als Cu₃/Si_{99,9}Al_{0,1}, der MF als Hauptprodukt mit 98,9% Selektivität produziert und somit kaum saure katalytische Eigenschaften besitzt (Abschnitt 4.3.4.1). Dies könnte einerseits an der erhöhten Cu-Beladung des Cu₃/Si_{99,9}Al_{0,1} Katalysators liegen. Allerdings ist die katalytische Performanz bei einer Cu-Beladung von 1 oder 3 Gew.-% zumindest für den Cu/Si₉₈Al₂-Katalysator sehr ähnlich (Abschnitt 4.3.4.2), sodass der Einfluss der erhöhten Cu-Beladung auf die Produktselektivität hier als gering angenommen werden kann. Andererseits weisen Zeolithe eine grundsätzlich erhöhte Säurestärke im Vergleich zu ASAs auf (Abschnitt 2.4.3.5). Dies legt nahe, dass der H β (520)-Zeolith trotz des ähnlichen Si/Al-Verhältnisses eine höhere Säurestärke als das Si_{99,9}Al_{0,1}-Mischoxid besitzt, was die hohe DMM-Selektivität des Benchmark Cu₁/H β (520)-Katalysators im Vergleich zum Cu₃/Si_{99,9}Al_{0,1}-Katalysator erklärt.

Tabelle 16. Vergleich der katalytischen Ergebnisse des Benchmark Cu₁/H β (520)-Katalysators (Mittelwerte, siehe Abschnitt 4.1) und des Cu₁/Si₉₈Al₂-Katalysators (Abschnitt 4.3.4.2) nach Erreichen eines stationären Zustands in Bezug auf die DMM-Selektivität (1500 min für Cu₁/H β (520) und 6000 min für Cu₁/Si₉₈Al₂). Das Si₉₈Al₂-Mischoxid des Cu₁/Si₉₈Al₂-Katalysators wurde bei 450 °C kalziniert. Das SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis wurde auf Basis von ICP-OES Ergebnissen erhalten. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat} (Cu₁/H β (520)) bzw. 7274 mL/h/g_{Kat} (Cu₁/Si₉₈Al₂), 0,1 g (Cu₁/H β (520)) bzw. 0,2 g (Cu₁/Si₉₈Al₂)-Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor der Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

	Cu₁/Hβ(520)	Cu₁/Si₉₈Al₂
SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis	520	121
Si:Al-Verhältnis	99,8 : 0,2	98,37 : 1,63
Aktivität [mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}]	5,05 ± 0,23	1,02
S(DME) [%]	3,3 ± 1,0	14,5
S(MF) [%]	38,6 ± 1,3	29,5
S(DMM) [%]	58,1 ± 0,4	55,9
Induktionszeit	800 min	6000 min

Obwohl die absoluten katalytischen Ergebnisse von Cu₁/H β (520) und Cu₁/Si₉₈Al₂ unterschiedlich sind, weisen beide Katalysatorsysteme ähnliche Trends bei Variation der Katalysatorparameter wie Cu-Beladung und Variation des Si/Al-Verhältnisses auf. Für beide Katalysatorsysteme ist eine niedrige Cu-Beladung von 1 Gew.-% vorteilhaft für eine hohe DMM-Produktion und die Veränderungen der Produktselektivität sind sehr empfindlich gegenüber Variationen bei niedrigen Cu-Beladungen (0,5 – 1 Gew.-%). Für beide Systeme wird durch die Variation des Si/Al-Verhältnisses eine Optimierung der sauren Zentren erzielt,

wobei in beiden Fällen eine niedrige Säurekonzentration vorteilhaft für eine hohe DMM-Selektivität ist. Interessanterweise bilden sowohl der unbeladene H β (520)-Zeolith als auch das unbeladene Si98Al2-Mischoxid, neben dem Hauptprodukt DME, auch DMM mit 10 – 15% Selektivität bei niedrigen katalytischen Aktivitäten. Wie bereits in Abschnitt 4.1.2.2 beschrieben, könnte dies an der geringen dehydrierenden Aktivität von O-verbrückten Si-O-Si-Spezies liegen.^[240,241] Diese (oder andere) dehydrierende Spezies scheinen also sowohl auf dem H β (520)-Zeolithen als auch auf dem Si98Al2-Mischoxid vorzuliegen. Zudem wird für beide Katalysatorsysteme eine wechselseitige Abhängigkeit der dehydrierenden und sauren Eigenschaften beobachtet. Dies äußert sich beim Benchmark Cu/H β -Katalysatorsystem in der sich gegenseitig beeinflussenden Veränderung der dehydrierenden und sauren Eigenschaften in Abhängigkeit des Cu-Oxidationszustands, sodass dieser als Deskriptor für die Produktselektivität in der NOD von Methanol dient (Abschnitt 4.1.2).^[212] Beim Cu/SiAl-Katalysatorsystem wird ein Einfluss der sauren Eigenschaften und Oberflächenspezies des SiAl-Mischoxidträgers auf die MSI mit Cu und damit die dehydrierenden Eigenschaften beobachtet, wie bei der Variation des Si/Al-Verhältnisses oder der Kalzinierungstemperatur des SiAl-Mischoxids deutlich wird (Abschnitte 4.3.4.1 und 4.3.4.3). Interessanterweise weisen beide Katalysatorsysteme lange Induktionsphasen mit ähnlichen Trends auf, d.h. in beiden Fällen steigt die DMM-Selektivität typischerweise während des Reaktionsverlaufs auf Kosten der DME- bzw. MF-Selektivität und es wird eine Deaktivierung beobachtet (Abbildung 45 – 45, Appendix bzw. Abbildung 35, Abschnitt 4.3.4.2).

Da beide Katalysatorsysteme ähnliche Trends aufweisen, liegt es nahe, die für den Cu_{0,5}/H β (520)-Katalysator vorgeschlagenen Struktur-Aktivitätsbeziehungen (Abbildung 15, Abschnitt 4.1.2) auf das Cu/SiAl-Katalysatorsystem zu übertragen und möglicherweise eine Dynamik des Cu-Oxidationszustands für die lange Induktionsphase verantwortlich zu machen. Somit kann für den Cu₁/Si98Al₂-Katalysator vermutet werden, dass nach der Reduktion, zu Beginn der Reaktion, viele (Bulk) Cu⁰-Spezies auf dem Katalysator vorhanden sind, die während des Reaktionsverlaufs (teilweise) zu Cu⁺ oxidieren, sodass die DMM-Selektivität auf Kosten der MF-Selektivität zunimmt. Diese möglichen dynamischen Veränderungen sind beim Cu₁/Si98Al₂-Katalysator jedoch wesentlich langsamer, was an der langen Induktionszeit von 6000 min deutlich wird. Das kristalline, mikroporöse Zeolithgerüst ist folglich nicht für eine hohe DMM-Bildung notwendig, aber dadurch ist die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren womöglich erhöht und ihre dynamische Veränderung unter Reaktionsbedingungen ist beschleunigt. Somit könnten für beide Katalysatorsysteme Si- bzw. Al-basierte Oberflächenhydroxylspezies und mit diesen über eine spezifische MSI in Wechselwirkung stehende Cu-Spezies als aktive Zentren fungieren. Für ihre Ausbildung ist das Zeolithgerüst nicht notwendig, sodass diese aktiven Zentren auch auf Cu-beladenen ASAs ausgebildet werden können.

Zwischenfazit

In diesem Abschnitt wurde die herausfordernde Suche nach neuen Cu-beladenen Mischoxidträgermaterialien für die NOD von Methanol zu DMM dargestellt. Nach einem Screening verschiedener primärer und binärer Metalloxide wurden ASAs im Hinblick auf eine hohe DMM-Bildung als vielversprechend identifiziert. Für diese Cu-beladenen ASAs wurde eine Parameteroptimierung durchgeführt, wobei ein Si/Al-Verhältnis von 98:2, eine niedrige Cu-Beladung von 1 Gew.-% und eine Kalzinierungstemperatur des Si₉₈Al₂-Mischoxids von 450 °C optimal für eine hohe DMM-Bildung ist. Dieser optimierte Cu₁/Si₉₈Al₂ Katalysator weist ähnlich zum Cu/H β -Katalysatorsystem einen dynamischen Reaktionsverlauf mit steigender DMM-Selektivität auf Kosten einer sinkenden MF-Selektivität auf. Nach 6000 min Laufzeit wird dabei eine DMM-Selektivität von 55,9% bei einer katalytischen Aktivität von 1,02 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat} erzielt. Basierend auf XRD-, H₂-TPR- und DRIFTS-Experimenten wird ein Einfluss der Oberflächenhydroxylspezies des ASAs auf die Cu-Spezies und die MSI deutlich. Durch die Al³⁺-Substitution des SiO₂-Netzwerks wird aufgrund des Ladungsunterschieds mit Si⁴⁺ die Entstehung von Defekten und Oberflächenhydroxylspezies angenommen, die als Ankerpunkte für Cu fungieren könnten. Diese Ankerpunkte und somit die MSI mit Cu werden zudem von der Kalzinierungstemperatur des Si₉₈Al₂-Mischoxids beeinflusst. Für den optimierten Cu₁/Si₉₈Al₂-Katalysator werden wenig benachbarte Si-OH Gruppen beobachtet (DRIFTS) und aufgrund des geringen Al-Anteils wenig Ankerpunkte für Cu vermutet. Dies erklärt die Bildung von größeren CuO-Kristalliten (XRD) und die schwächere MSI auf diesem Katalysator (H₂-TPR). Dies ist für die hohe DMM-Bildung optimal. Eine abschließende Struktur-Aktivitätsbeziehung kann jedoch auf Basis dieser Ergebnisse noch nicht erkannt werden. Im Vergleich mit dem Benchmark Cu/H β -Katalysatorsystem zeigt das Cu/SiAl-Katalysatorsystem somit keine verbesserte katalytische Performanz, aber es können für beide Systeme vergleichbare Trends (z.B. in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses, der Cu-Beladung und Induktionsphase) festgestellt werden. Erkenntnisse der Struktur-Aktivitätsbeziehung des Cu/H β -Katalysatorsystems lassen sich somit wahrscheinlich auf das Cu/SiAl-Katalysatorsystem übertragen. Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass die mikroporöse, kristalline Zeolithstruktur nicht notwendig für die Ausbildung aktiver Zentren in der NOD von Methanol zu DMM ist. Allerdings erhöht sie vermutlich die Anzahl der aktiven Zentren und beschleunigt ihre Ausbildung unter Reaktionsbedingungen, was die kürzere Induktionsphase des Cu/H β -Katalysatorsystems erklärt.

4.4 Membranreaktor

Die thermodynamische Limitierung der NOD von Methanol zu DMM stellt eine Herausforderung dar, da sie zu niedrigen DMM-Ausbeuten führt.^[31,24] Selbst der von Mebrahtu *et al.* publizierte Cu1/H β (520)-Katalysator erreicht bei 200 °C nach 1500 min Laufzeit einen Methanolumsatz von 3,7% bei einer hohen DMM-Selektivität von 81,5%, was ca. 50% des thermodynamisch erreichbaren Gleichgewichtsumsatzes (7,6% bei 200 °C) entspricht.^[32] Eine Möglichkeit, diese Limitierung zu überwinden, ist die *in situ* Abtrennung von H₂ während der Reaktion, um so basierend auf dem Prinzip von Le Chatelier das thermodynamische Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Eine selektive *in situ* Abtrennung von H₂ in der Gasphase ist mittels eines Membranreaktors mit einer Pd- oder PdAg-beschichteten, porösen Keramikmembran möglich. An dieser Membran kann der während der Reaktion gebildete H₂ dissoziativ adsorbieren, in den Permeatstrom transportiert und so selektiv vom Reaktionsgasgemisch abgetrennt werden (Abschnitt 2.4.3.2).^[142,138,134,139,141] In dieser Arbeit wurde deshalb ein Rohrmembranreaktor in Zusammenarbeit mit der Chemischen Verfahrenstechnik der RWTH Aachen konzipiert und in Kooperation mit der Mechanik-Werkstatt des ITMC gebaut. In diesem Abschnitt wird das Konzept dieses Rohrmembranreaktors sowie die Herausforderungen bei der Verwendung vorgestellt.

4.4.1 Konzept

Basierend auf Arbeiten von Chen *et al.*^[141] und Abate *et al.*^[142,138] wurde der Rohrmembranreaktor sowie die passgenauen Graphitdichtungen in einem iterativen Prozess mittels eines Programms zum rechnerunterstützten Konstruieren (*computer-aided design*, CAD) entworfen (Abbildung 71 und Abbildung 72, Appendix). Der schematische Aufbau sowie Fotos des Membranreaktors, der Membran und der Dichtungsringe sind in Abbildung 39 dargestellt. Der zylindrische Rohrmembranreaktor wird mit zwei Flanschen oben und unten verschlossen. Es befinden sich insgesamt fünf 1/8“-Kapillaranschlüsse am Reaktor, d.h. zwei auf der Oberseite, zwei an den Seiten und einer an der Unterseite des Reaktorzylinders. Über eine der oberen Kapillaren wird ein Thermoelement für die Temperaturkontrolle in das Katalysatorbett eingeführt. Über die zweite obere sowie die untere Kapillare wird das Eduktgasgemisch Methanol/N₂ (= Retentat) ein- und ausgeleitet und über die seitlichen Anschlüsse wird N₂ (Sweepstrom) für das Abtransportieren des Permeats ein- und ausgeleitet. Die Einkanalrohrmembran, welche den Retentat- bzw. Permeatstrom trennt, befindet sich im Inneren des Reaktors. Eine konische, trapezförmige Graphitdichtung (Spezialanfertigung von Billi Dichtungstechnik GmbH) dichtet die Membran jeweils oben und unten vom Flansch und vom Rohr ab. Somit entsteht auf der gesamten Außenseite der Keramikmembran ein flacher Hohlraum, in den das Permeat transportiert und mittels des Sweepstroms abtransportiert werden kann. Graphit wurde als Material für die Dichtungen gewählt, da es laut Chen *et al.*

aufgrund seiner Weichheit die Membran auch beim Festschrauben nicht beschädigen sollte und auch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Stahl und Keramik ausgleichen kann.^[141] Die konische Trapezform der Dichtung gewährleistet zudem eine hohe Grenzfläche zwischen Dichtung und Membran und somit eine gleichmäßige Kraftverteilung auf die Keramikmembran. Die verwendeten Keramikmembranen wurden durch die Firma Rauschert (inopor®) maßgefertigt und bestehen aus einem Einkanalrohr aus inertem, porösem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Um die dissoziative Adsorption von H_2 an der Membran zu ermöglichen, muss diese von innen mit Pd oder einer PdAg-Legierung mittels stromloser Abscheidung (*electroless plating deposition*, EPD) beschichtet werden. Die Spezifikationen des Membranreaktors, der Dichtungen und der Membran sind in Abschnitt 6.4.1 beschrieben.

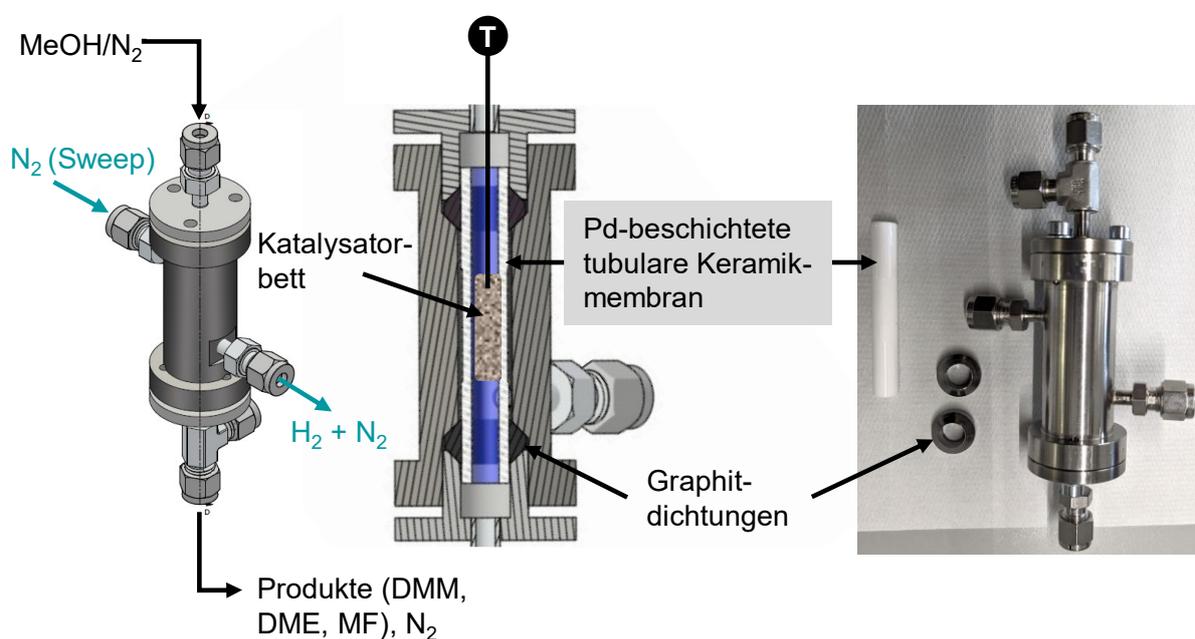


Abbildung 39. Konzept, Zeichnung und Fotos des Membranreaktors, der Keramikmembran und der Graphitdichtungen.

Für eine Reaktion wird das Eduktgasgemisch (Methanol/ N_2) von oben in das Katalysatorbett eingeleitet, welches sich im Inneren der Keramikmembran befindet. Hier findet die Reaktion zu DMM, H_2O und H_2 und möglichen Nebenprodukten wie DME und MF statt. Hier wird auch der entstehende H_2 *in situ* über die Pd- bzw. PdAg-beschichteten Membran abgetrennt und als Permeat aufgrund des Konzentrationsunterschieds auf die Außenseite der Membran transportiert. Mittels des Sweepstroms (N_2) wird das Permeat abtransportiert und der abgetrennte H_2 kann mittels eines offline GCs quantifiziert werden. Das Retentat (d.h. die Produkte, nicht umgesetztes Methanol und N_2) wird zur Quantifizierung in den online-GC weiter transportiert.

Der Reaktor wurde bisher mit einer unbeschichteten Keramikmembran erfolgreich auf seine Dichtigkeit geprüft und mittels der maßgefertigten Heizmanschette auf $200\text{ }^\circ\text{C}$

Innentemperatur beheizt. Dabei wurde die isotherme Zone ermittelt, welche sich über das gesamte Katalysatorbett erstreckt, sodass der Reaktoraufbau so grundsätzlich für katalytische Tests geeignet ist. Bei ersten Versuchen mit einer Pd-beschichteten Keramikmembran wurde allerdings festgestellt, dass kein Druck innerhalb der Membran aufgebaut werden kann. Dies kann auf kleine Risse in der Pd-Beschichtung zurückzuführen sein und macht somit einen intensiven Optimierungsbedarf der Pd- bzw. PdAg-Beschichtungsmethode deutlich. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit keine katalytischen Tests mit dem Membranreaktor unter Reaktionsbedingungen durchgeführt. Zukünftige Arbeiten müssten sich auf eine Optimierung der Pd- bzw. PdAg-Beschichtung konzentrieren, beispielsweise indem mehrere EPD-Beschichtungszyklen mit einer Membran durchgeführt werden, sodass die Dicke der Pd- bzw. PdAg-Schicht erhöht wird und dadurch Risse vermieden werden. Nach erfolgter Optimierung der Pd- bzw. PdAg-Beschichtung sollte zunächst die grundsätzliche Eignung des Membranreaktors für die H₂-Abtrennung überprüft werden, indem ein 50/50 (v/v) H₂/N₂-Gasgemisch bei Reaktionsbedingungen in den Membranreaktor geleitet werden und die H₂-Abtrennung gemessen wird. Der dabei verwendete H₂-Anteil ist wesentlich höher, als die bei der Reaktion erwartete, stöchiometrische H₂-Bildung. Deshalb sollte daraufhin die stöchiometrisch erwartete H₂-Menge getestet werden, also ein H₂/N₂-Verhältnis mit wesentlich niedrigerem, stöchiometrisch erwartetem H₂-Anteil. Schließlich sollte der Membranreaktor mit dem kalzinierten Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysator getestet und der Effekt auf die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts in der NOD von Methanol zu DMM untersucht werden.

Zwischenfazit

Um das Gleichgewicht in der thermodynamisch limitierten NOD von Methanol zu DMM zu erhöhen, wurde in diesem Abschnitt ein Membranreaktor für die *in situ* H₂-Abtrennung während der Reaktion konzipiert und gebaut. Der Reaktor wurde erfolgreich auf seine Betriebsfähigkeit getestet. Die Herstellung der Pd-beschichteten Keramikmembranen, an denen die selektive H₂-Abtrennung erfolgt, muss jedoch für eine Testung in der Reaktion im Hinblick auf ihre Dichtigkeit weiter optimiert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die nicht-oxidative Dehydrierung (NOD) von Methanol in der Gasphase stellt eine attraktive, H₂-effiziente Syntheseroute für das nachhaltige Kraftstoffadditiv DMM dar. Dabei sind die thermodynamische Limitierung der Reaktion sowie die Unterdrückung der Nebenprodukte DME und MF die zentralen Herausforderungen dieser Reaktion. Zusätzlich weisen bekannte Katalysatorsysteme geringe Stabilitäten und Aktivitäten sowie teilweise lange Induktionsphasen auf. Deshalb wurden in dieser Arbeit, ausgehend vom zuvor am Institut entwickelten Benchmark Cu/H β -Katalysator,^[32,31] neue Katalysatoren und ein neues Reaktorkonzept entwickelt. Das Ziel für die Katalysatorentwicklung war es, die katalytische Aktivität, DMM-Selektivität, Stabilität und Induktionsphase zu verbessern. Dabei lag der Fokus auch darauf, das Verständnis der Struktur-Aktivitätsbeziehungen des Cu/H β -Katalysators und der neuen Katalysatoren zu erweitern. Zusätzlich sollte ein Konzept eines Membranreaktors für eine *in situ* Abtrennung von H₂ entwickelt werden, mit dem potenziell die thermodynamische Limitierung in der NOD von Methanol zu DMM überwunden werden kann.

Um verlässliche katalytische Ergebnisse in dieser Arbeit zu gewährleisten, wurde der Benchmark Cu/H β -Katalysator zunächst im Hinblick auf seine Reproduzierbarkeit und Lagerungsfähigkeit untersucht. Die Cu1/H β (520)-Katalysatorbatches, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, weisen eine höhere dehydrierende Funktionalität als die zuvor von Mebrahtu *et al.*^[32] publizierten Batches auf. Dies ist möglicherweise auf leicht schwankende Cu-Beladungen durch eine neue Charge des Cu(NO₃)₂ * 3 H₂O Präkursors zurückzuführen. Die katalytischen Ergebnisse der Cu1/H β (520)-Katalysatorbatches aus dieser Arbeit (DMM-Selektivität: 58,1 ± 0,4%; katalytische Aktivität: 5,05 ± 0,23 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}) sind allerdings reproduzierbar und werden daher für die folgende Arbeit als neuer Benchmark verwendet. Des Weiteren wurde eine Lagerungsstrategie für die Katalysatoren in dieser Arbeit entwickelt. Darüber hinaus konnte das Benchmark Cu/H β -Katalysatorsystem im Hinblick auf seine dehydrierenden und sauren Eigenschaften (d.h. Cu-Beladung bzw. SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis des H β -Zeolithen) so maßgeschneidert werden, dass jeweils DME, MF oder DME als Hauptprodukt mit über 75% Selektivität in der nicht-oxidativen Umsetzung von Methanol unter identischen Reaktionsbedingungen gebildet werden. Hierbei katalysieren die sauren Stellen des H β (25)-Zeolithen die Bildung von DME über die Kondensation zweier Methanolköle, während die Anwesenheit von Cu⁺-Spezies notwendig für eine hohe DMM-Selektivität ist und Cu⁰-Spezies hauptsächlich die Bildung von MF katalysieren. Der Cu-Oxidationszustand des Cu/H β -Katalysatorsystems ist damit deskriptiv für die Produktselektivität in der nicht-oxidativen Umwandlung von Methanol. Diese Ergebnisse wurden kürzlich publiziert.^[212] Um eine Verbesserung der katalytischen Performanz zu erzielen, wurde der Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysator mit Zr (1 – 7,4 Gew.-%) dotiert. Mit steigender Zr-Beladung verbessert sich dabei

die DMM-Selektivität und die Stabilität in den katalytischen Tests. Gleichzeitig sinken die katalytische Aktivität und MF-Selektivität. Somit scheint die Dotierung mit Zr die dehydrierende Aktivität der Cu-Zentren einerseits zu schwächen, was zur geringeren katalytischen Aktivität und MF-Selektivität führt, andererseits scheint es die vorhandenen aktiven Zentren dabei zu stabilisieren. Dies kann auf Basis der H₂-TPR- und DRIFTS-Experimente durch die veränderte MSI zwischen Cu und dem Zeolithträger durch die Zr-Dotierung erklärt werden.

Ausgehend vom Benchmark Cu/H β -Katalysator wurden neue, in der Literatur für ihre dehydrierenden Eigenschaften bekannte, aktive Metalle (Ag, Au, ZnO) auf den H β (520)-Zeolithen aufgebracht und als Katalysatoren in der NOD von Methanol zu DMM getestet. Hierbei ist Ag der vielversprechendste Kandidat. Der optimierte Ag₂₀/H β (520)-Katalysator erzielt bei 240 °C eine hohe DMM-Selektivität von 73,6% bei einer Aktivität von 2,04 mmol_{MeOH}/h/g_{Kat}. Der Ag₂₀/H β (520)-Katalysator weist ähnlich zum Benchmark Cu₁/H β (520)-Katalysator eine lange Induktionsphase auf. Dabei sinkt die DME-Selektivität zugunsten einer steigenden DMM-Selektivität über 1500 min Laufzeit, während die MF-Selektivität konstant ist. Somit ändert sich hauptsächlich die saure Funktionalität des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators während der Induktionsphase, während die dehydrierende Funktionalität sehr stabil ist. Die Induktionsphase kann mit der dynamischen Veränderung des Ag-Oxidationszustands während der Reaktion verknüpft werden. Basierend auf XRD-, H₂-TPR-, UV/Vis-Spektroskopie- und XPS-Charakterisierungen wird die Koexistenz von isolierten Ag⁺-Spezies, geladenen oder metallischen Clustern (Ag_n^{δ+} bzw. Ag_n⁰) und metallischen Ag-NP auf dem Ag₂₀/H β (520)-Katalysator postuliert. Während der Reduktion bzw. Reaktion reduzieren bzw. oxidieren diese Ag-Spezies und sind auf dem H β (520)-Zeolithträger wahrscheinlich mobil. Die *in situ*-Änderung des Ag-Oxidationszustands kann wiederum die Säuregruppen des Zeolithen beeinflussen, was die Dynamik der sauren Funktionalität während der Induktionsphase erklärt. Eine Regenerierung des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators ist mittels Re-Reduktion möglich, woraufhin die Induktionsphase erneut startet. Die Vorteile des Ag₂₀/H β (520)-Katalysators im Vergleich zum Cu/H β -Katalysatorsystem sind eine höhere Robustheit und Stabilität, auch wenn seine katalytische Aktivität geringer ist. Diese Ergebnisse wurden kürzlich publiziert.^[213]

Für die Suche von neuen, sauren Trägermaterialien wurden anschließend verschiedene primäre und binäre Metalloxide mit intrinsischen Lewis-sauren Eigenschaften mit Cu beladen und in der NOD von Methanol zu DMM getestet. Hierbei wird mit ASAs die höchste DMM-Selektivität erzielt. Eine Katalysatorparameteroptimierung zeigt, dass ein Si/Al-Verhältnis von 98:2, eine niedrige Cu-Beladung von 1 Gew.-% und eine Kalzinierungstemperatur von 450 °C optimal für eine hohe DMM-Bildung ist. Dieser optimierte Cu₁/Si98Al₂-Katalysator weist ähnlich zum Cu/H β -Katalysatorsystem einen dynamischen Reaktionsverlauf mit steigender DMM-Selektivität auf Kosten einer sinkenden MF-Selektivität auf. Nach 6000 min Laufzeit wird

eine DMM-Selektivität von 55,9% bei einer katalytischen Aktivität von $1,02 \text{ mmol}_{\text{MeOH}}/\text{h/g}_{\text{Kat}}$ erzielt. Basierend auf XRD-, H_2 -TPR- und DRIFTS-Charakterisierungen wird ein Einfluss der Oberflächenhydroxylspezies des ASAs auf die MSI mit Cu deutlich. Diese können über das Si/Al-Verhältnis und die Kalzinierungstemperatur beeinflusst werden. Eine abschließende Struktur-Aktivitätsbeziehung kann jedoch auf Basis dieser Ergebnisse noch nicht erkannt werden. Im Vergleich mit dem Benchmark Cu/H β -Katalysatorsystem zeigt der Cu/SiAl-Katalysator somit keine verbesserte katalytische Performanz, aber es können für beide Systeme ähnliche Trends festgestellt werden, z.B. in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses, der Cu-Beladung und der Verlauf der Induktionsphase. Erkenntnisse der Struktur-Aktivitätsbeziehung des Cu/H β -Katalysatorsystems lassen sich somit wahrscheinlich auf das Cu/SiAl-Katalysatorsystem übertragen. Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass die mikroporöse, kristalline Zeolithstruktur nicht notwendig für die Ausbildung aktiver Zentren in der NOD von Methanol zu DMM ist. Allerdings erhöht sie vermutlich die Anzahl der aktiven Zentren und beschleunigt ihre Ausbildung während der Induktionsphase.

Um schließlich die thermodynamische Limitierung der NOD von Methanol zu DMM zu überwinden, wurde ein Membranreaktor konzipiert und gebaut, um den während der Reaktion freiwerdenden H_2 *in situ* abzutrennen. Dieser konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden. Allerdings konnte keine dichte, Pd-beschichtete Keramikmembran hergestellt werden, sodass kein katalytischer Test durchgeführt werden konnte. Zukünftig ist hier eine Optimierung der Pd-Beschichtung der Keramikmembran nötig, z.B. über eine mehrfache Pd-Beschichtung.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit neue, leistungsstarke Katalysatoren für die NOD von Methanol zu DMM in der Gasphase entwickelt, die die Nachteile des Cu/H β -Katalysatorsystems teilweise verbessern und neue Erkenntnisse über die Struktur-Aktivitätsbeziehungen ermöglichen. Nichtsdestotrotz sind die Struktur-Aktivitätsbeziehungen dieser Katalysatoren noch nicht abschließend geklärt. Hier bieten sich zukünftig *in situ* Spektroskopie-Methoden (z.B. XAS) sowie computergestützte Berechnungen (z.B. DFT) an, die die Natur der katalytisch aktiven Zentren näher untersuchen. Darüber hinaus ist es für die technische Umsetzung der NOD von Methanol zu DMM notwendig, die DMM-Ausbeute zu erhöhen, z.B. über die *in situ* Abtrennung von H_2 . Somit sollte der Membranreaktor weiterentwickelt werden oder die Reaktion in der Flüssigphase durchgeführt werden. Der Grundstein für diese weiteren Untersuchungen wurde in dieser Arbeit gelegt, sodass sie zur weiteren technischen Umsetzung der H_2 -effizienten DMM-Herstellung im Rahmen einer nachhaltigen Energie- und Chemiewirtschaft beiträgt.

6 Methoden

6.1 Katalysatorsynthese

6.1.1 Materialien und Chemikalien

Die verwendeten Materialien und Chemikalien sowie ihre Reinheit und Hersteller sind in Tabelle 17 aufgelistet. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Materialien ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Tabelle 17. Verwendete Materialien und Chemikalien.

Chemikalien	Summenformel	Hersteller	Reinheit [%]
Aluminiumnitratnonahydrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	≥ 98
Ammoniaklösung (aq)	NH_4OH	Carl Roth	≥ 25
Ammoniumnitrat	$(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$	Sigma-Aldrich	≥ 95
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Sigma-Aldrich	≥ 99,4
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Sigma-Aldrich	≥ 99,9
Hydrazin (aq)	N_2H_4	Sigma-Aldrich	35
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Sigma-Aldrich	≥ 99,7
Kaliumbromid	KBr	Sigma-Aldrich	≥ 99,5
Kupfer(II)nitrattrihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Acros	99
Methanol	CH_3OH	CHEMSOLUTE®	99,8
Palladium(II)-Chlorid	PdCl_2	Abcr	99,9
Quarzwolle	SiO_2	Carl Roth	n.a.
Salpetersäure	HNO_3	CHEMSOLUTE®	65
Salzsäure	HCl	CHEMSOLUTE®	0,1 M
Silbernitrat	AgNO_3	Carl Roth	≥ 99,9
Siliziumcarbid, 200 – 450 mesh particle size	SiC	Sigma-Aldrich	n.a.
Tanninsäure	$\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$	Sigma-Adrich	n.a.
Tetrachlorogoldsäure	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	≥ 99,9
Tetraethylorthosilikat (TEOS)	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	Sigma-Aldrich	98
Zeolite beta ammonium powder (25:1 mole ratio)	n.a.	Abcr	n.a.
Zinknitratsexahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98
Zirconium(IV)-Oxynitratthydrat	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	≥ 99

6.1.2 Dealuminierung des H β Benchmark Zeolithen

Kommerzieller NH $_4$ β -Zeolith ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$) wurde zunächst kalziniert (550 °C, 10 °C/min, 5 h), um die H β (25) Form des Zeolithen zu erhalten (die Zahl in Klammer beschreibt das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen, welches mittels ICP-OES auf Basis früherer Arbeiten quantifiziert wurde).^[32,125] Der H β -Zeolith wurde auf Basis einer zuvor optimierten Methode dealuminiert.^[125,32] Hierfür wurden 3 g H β -Zeolith in HNO $_3$ (8 M, 165 mL) bei 80 °C 16 h lang gerührt (500 U/min). Der so dealuminierte H β (520) wurde anschließend mit 4 L destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

6.1.3 Co-Fällung (CuZnAl-Methanolkatalysator)

Das Protokoll für die Niederschlagsfällung zur Synthese des Cu-Zn-Al Methanolkatalysators basiert auf der Dissertation von T. Janke.^[272] Hierfür wurde die entsprechende Menge der Metallnitrats Cu(NO $_3$) $_2$ * 3 H $_2$ O, Al(NO $_3$) $_3$ * 9 H $_2$ O und Zn(NO $_3$) $_2$ * 6 H $_2$ O im gewünschten Verhältnis in 100 mL destilliertem Wasser mit einer Gesamtmetallkonzentration von 1 mol/L gelöst. Zusätzlich wurden 100 mL einer 2%igen NH $_3$ -Lösung hergestellt. Beide Lösungen wurden in ein Becherglas mit 50 mL destilliertem Wasser (60 °C) unter ständigem Rühren (700 U/min) zugetropft, sodass der mittels eines pH-Meters gemessene pH-Wert zwischen 9,5 – 10 gehalten wurde (Abbildung 40).

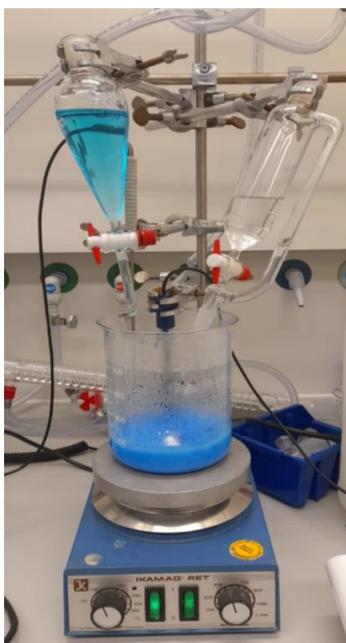


Abbildung 40. Experimenteller Aufbau für die Co-Fällung des CuZnAl-Methanolkatalysators.

Nachdem beide Lösungen vollständig zugetropft wurden, wurde die Mischung weitere 15 min lang bei 60 °C gerührt. In dieser Zeit wurde der pH-Wert durch Zugabe von 25%iger NH $_3$ -Lösung zwischen 9,5 – 10 gehalten. Anschließend wurde die Lösung 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde schließlich abfiltriert und der erhaltene Niederschlag vier Mal mit jeweils 100 mL Wasser gewaschen, bei 80 °C getrocknet und bei

600 °C (5 °C/min) für 6 h kalziniert. Die synthetisierten Materialien werden CuX-ALY-ZnZ bezeichnet, wobei X, Y und Z das jeweilige Stoffmengenverhältnis von Cu, Al bzw. Zn angeben.

6.1.4 Co-Fällung (ZrAl Mischoxide)

Für die Niederschlagsfällung wurden 50 mL einer wässrigen Lösung der entsprechenden Metallnitrats ($ZrO(NO_3)_2$ und $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$, 0,3 M Gesamtkonzentration der Metalle in der wässrigen Lösung) sowie 50 mL einer 2 M NH_3 Lösung in ein Becherglas, in dem 50 mL Wasser vorliegen, getropft. Die Tropfgeschwindigkeit der beiden Lösungen wurde so eingestellt, dass der pH-Wert zwischen 9 – 9,5 liegt. Nachdem die Metallnitratlösung vollständig zugetropft wurde, wurde die Lösung 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt und der Niederschlag anschließend abfiltriert, mit 500 mL Wasser gewaschen, bei 80 °C über Nacht getrocknet und kalziniert (600 °C, 6 h, 5 °C/min). Die synthetisierten Materialien werden als ZrXAlY bezeichnet, wobei X und Y das jeweilige Stoffmengenverhältnis von Zr bzw. Al angeben. Auf die so synthetisierten binären Metalloxide wurde 3 Gew.% Cu mittels IWI aufgebracht (6.1.6).

6.1.5 Sol-Gel Synthese (ASAs)

Die Sol-Gel Synthese wurde nach einem Verfahren von Okada *et al.*^[200] und Matsunaga *et al.*^[202] durchgeführt (Abbildung 41). Hierfür wurde $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ in 100 mL Ethanol gelöst und TEOS im entsprechenden Si/Al-Verhältnis hinzugegeben, sodass eine Gesamtmetallkonzentration von 1,2 mol/L erreicht wird. Die transparente Lösung wurde 3 h lang bei 500 U/min gerührt. Anschließend wurden 25 mL 25%ige NH_3 Lösung hinzugegeben. Innerhalb von Sekunden fand die Gel-Bildung statt und die Mischung wurde undurchsichtig (weiß) und Gel-artig. Das Gel wurde am Rotationsverdampfer (2 h, 60 °C, ca. 120 mbar) und über Nacht bei 110 °C getrocknet und anschließend bei 450 °C mit einer Rampe von 5 °C/min 3 h lang kalziniert, wenn die Kalzinierungstemperatur nicht gesondert angegeben ist. Die synthetisierten Materialien werden als SiXAlY Mischoxide bezeichnet, wobei X und Y das jeweilige Stoffmengenverhältnis von Si bzw. Al angeben. Auf die so hergestellten ASAs wird anschließend Cu mittels IWI imprägniert (6.1.6).

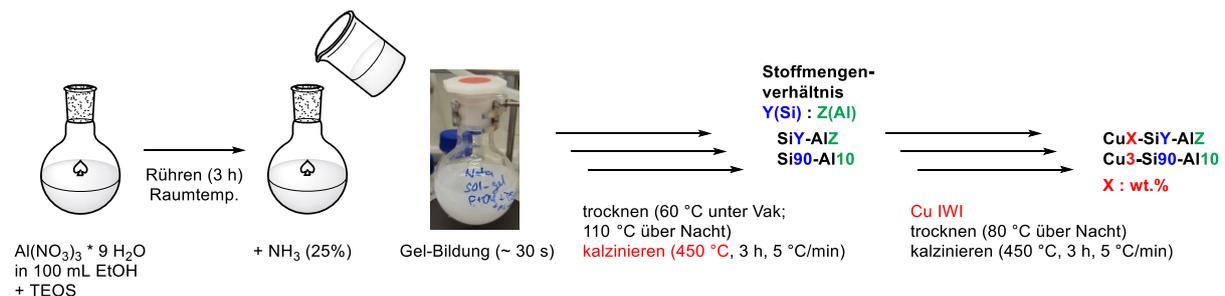


Abbildung 41. Experimenteller Ablauf der Sol-Gel Synthese für die Herstellung von ASAs.

6.1.6 Imprägnierung (*incipient wetness impregnation*, IWI)

Verschiedene Metalle (Cu, Ag, Zn, Au, Zr) wurden mittels Imprägnierung (IWI) auf das jeweilige Trägermaterial (H β -Zeolith, primäre oder binäre Metalloxide) aufgebracht. Hierfür wurde zunächst für jedes Trägermaterial das benötigte Wasservolumen individuell ermittelt. Anschließend wurde die benötigte Menge des Metallpräkursors im entsprechenden Wasservolumen gelöst und diese Metallsalzlösung wurde in 100- μ L-Schritten zum Trägermaterial zugetropft. Die Metallsalzlösung-Trägermaterial-Mischung wurde nach jeder Flüssigkeitszugabe gründlich manuell mit einem Glasstab gerührt. Nach Zugabe der gesamten Metallsalzlösung wurden die Katalysatoren bei 80 °C über Nacht getrocknet und anschließend bei 450 °C für 3 h (5 °C/min) kalziniert.

6.1.7 Ag-Nanopartikelsynthese

Die Synthese von Ag-NP basiert auf der Dissertation von A. Sagaltchik.^[256] Tanninsäure (616 mg) wurde in einem 500 mL Rundkolben in H₂O (234 mL, HPLC-Qualität) gelöst. Der pH-Wert wurde mittels NH₃ auf 5,9 eingestellt. Die Lösung wurde bei 1400 U/min und Raumtemperatur gerührt. Zu der Lösung wurde so schnell wie möglich eine wässrige AgNO₃ Lösung (51 mg in 6 mL, HPLC-Qualität) mittels einer Eppendorf-Pipette zugegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich von hellgelb nach dunkelgrün. Nach 6 h Rühren wurde die Reaktionsmischung 30 min lang bei 7000 U/min zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde dekantiert und die verbleibenden Ag-NP wurden in HPLC-Wasser (100 ml) dispergiert. Die Größe der Ag-NP in der Dispersion wurde durch den Vergleich der UV/Vis-Spektren mit den Spektren von Dispersionen mit bekannten Ag-NP-Größen grob bestimmt und beträgt etwa 80 nm (Abbildung 60, Appendix). Für die Herstellung des Ag₂₀-NP/H β (520)-Katalysators wurde die entsprechende Menge H β (520) und Ag-NP-Dispersion in einen Kolben gegeben, 30 min lang gerührt (500 U/min) und das Wasser anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Material wurde über Nacht getrocknet (80 °C) und anschließend kalziniert (450 °C, 3 h, 5 °C/min).

6.2 Charakterisierungsmethoden

6.2.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Ein Teil der ICP-OES Messungen wurden von der Firma Microlab Kolbe durchgeführt. Ein weiterer Teil wurde an einem kSPECTROBLUE Gerät von SPECTRO Analytical Instruments GmbH analysiert. Für diese Messungen wurden ca. 30 mg der jeweiligen Probe in eine Lösung aus konz. Schwefelsäure (2 mL), verdünnter Flusssäure (8 mL) sowie Wasser (40 mL) gegeben und ein Aufschluss der Probe erfolgte unter Erhitzen auf 150 °C in einer Mikrowelle (600 W, 20 min). Diese Lösung wurde anschließend mit destilliertem Wasser verdünnt und die ICP-OES Messung durchgeführt.

6.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

XRD-Messungen wurden an einem D2 PHASER XE-T Gerät der Firma Bruker durchgeführt. Hierbei wurde Cu-K_α Strahlung ($\lambda = 0,15406$ nm) verwendet und in 2θ Winkeln von $6 - 90^\circ$ in $0,02^\circ$ Schritten gemessen. Die Scherrer-Partikelgröße d_p von Ag auf den Ag/H β (520)-Katalysatoren wurde mittels der Scherrer-Gleichung berechnet:

$$d_p = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)}$$

Hierbei beträgt $K = 0,9$ und B ist die Halbwertsbreite des Ag (111) Reflexes bei $2\theta = 38^\circ$.^[287,252]

6.2.3 N₂-Physisorption

Die Stickstoffadsorptions- und -desorptionsisothermen der kalzinierten Katalysatoren wurden mit einem Quadrasorb SI-Gerät von 3P Instruments bei -196°C gemessen. Vor der Messung wurden die Proben 6 h lang in einem FloVac-Entgaser bei 150°C evakuiert. Die Isothermen wurden mit der Software QuadraWin ausgewertet. Die spezifische Oberfläche S_{BET} wurde nach der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Methode im p/p_0 -Bereich von $0,05 - 0,2$ bestimmt. Das Mikroporenvolumen wurde mittels des t-Plot-Modells im p/p_0 -Bereich von $0,2 - 0,4$ quantifiziert. Das Gesamtporenvolumen wurde aus dem adsorbierten N₂-Volumen bei einem p/p_0 -Verhältnis von $0,95$ ermittelt.

6.2.4 Thermogravimetrische Analyse (TG)

Die TG des Si98Al2 Materials wurde an Luft von $30 - 1000^\circ\text{C}$ ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) mit einem "Netzsch STA 409"-Gerät durchgeführt.

6.2.5 Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS)

DRIFTS-Messungen wurden mit einem Vertex 70 FTIR-Spektrometer durchgeführt. Dabei wurde eine kommerzielle Hochtemperatur-Vakuum-Reflexionskammer mit ZnSe-Fenstern als Probenzelle verwendet. Um DRIFTS-Spektren der pulverförmigen Materialien aufzunehmen, wurde zunächst ein Hintergrundspektrum mit KBr unter N₂-Fluss ($30\text{ mL}/\text{min}$) bei 30°C aufgenommen. Anschließend wurden die Proben in die Probenzelle gegeben und für 1 h bei 200°C unter N₂-Fluss ($30\text{ mL}/\text{min}$) ausgeheizt. Die Spektren wurden nach dem Abkühlen auf 30°C unter N₂-Fluss aufgenommen.

6.2.6 CO-adsorbierte DRIFTS (CO-DRIFTS)

DRIFTS-Messungen nach CO-Adsorption wurden im selben DRIFTS-Gerät wie in Abschnitt 6.2.5 durchgeführt. Vor der CO-Adsorption wurden die pulverförmigen Proben *in situ* unter H₂-Fluss ($20\text{ mL}/\text{min}$) bei 450°C 3 h lang reduziert. Danach wurde die Temperatur unter H₂-Fluss auf 30°C gesenkt, der Fluss auf N₂ umgeschaltet und anschließend ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Danach wurde die Proben mit einem Gasgemisch aus

5%CO/5%He/90%N₂ (V/V/V) 10 min lang gespült, um CO auf der Probe zu adsorbieren. Die Probe wurde daraufhin 1 h lang mit N₂ gespült, um physisorbiertes CO zu entfernen. Dabei wurden alle 15 min Spektren aufgenommen, um den Prozess zu überwachen. Anschließend wurde ein Spektrum aufgenommen. Durch die Subtraktion des Hintergrundspektrums (= die entgaste Probe vor der CO-Adsorption) wird das endgültige Spektrum des chemisorbierten CO auf der Probe erhalten.

6.2.7 Pyridin-adsorbierte Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Py-FTIR)

Für die Analyse der Brønsted- und Lewis-sauren Zentren der Cu/H β -Katalysatoren wurden py-FTIR-Spektren nach einem zuvor optimierten Protokoll aufgenommen.^[32] Dabei wurde dasselbe Spektrometer wie bei den DRIFTS-Messungen (Abschnitt 6.2.5) verwendet, wobei eine selbstgebaute Transmissionszelle aus Edelstahl mit KBr Fenstern statt der kommerziellen Hochtemperatur-Vakuum-Reflexionskammer verwendet wurde. Für die Probenpräparation wurden dünne, selbsttragende Scheiben aus KBr (100 mg pro Scheibe) gepresst, auf die die pulverförmigen Katalysatorproben gepresst wurden (15 mg von Cu_{0,5}/H β (25) und Cu_{0,5}/H β (520), sowie 2,5 mg von Cu₂₀/H β (520)). In einer typischen Messung wurde die so hergestellte Probenscheibe in die Transmissionszelle eingesetzt und anschließend bei 250 °C (5 °C/min) 1 h lang unter Vakuum (0,004 mbar) ausgeheizt. Anschließend wurde die Zelle auf 80 °C abgekühlt und ein Hintergrundspektrum der entgasten Probe vor der Pyridinadsorption aufgenommen (8000 – 850 cm⁻¹, 2 cm⁻¹ Auflösung). Daraufhin wurde Pyridindampf (~ 4,2 mbar) 2 min lang in die Probenzelle bei 80 °C eingeleitet. Für die Adsorption von Pyridin auf der Probe wurde 30 min gewartet. Für die Entfernung von physisorbiertem Pyridin wurde die Transmissionszelle anschließend bei 200 °C (5 °C/min) unter Vakuum (0,004 mbar) 30 min lang ausgeheizt. Danach wurde die Probe auf 80 °C abgekühlt und ein Spektrum aufgenommen. Durch die Subtraktion des Hintergrundspektrums (= die entgaste Probe vor der Pyridinadsorption) wird das endgültige Pyridinspektrum erhalten.

6.2.8 Temperaturprogrammierte Reduktion von H₂ (H₂-TPR)

Für die H₂-TPR-Messungen wurde ein ChemBet Pulsar TPR/TPD/TPO-Gerät von Quantachrome Instruments verwendet, welches mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) ausgestattet ist. Für eine Messung wurden 100 mg Katalysator zunächst unter He-Fluss (22,4 mL/min) 1 h lang bei 150 °C getrocknet und anschließend in einem 5%H₂/Ar-Strom (18,6 mL/min) in einem Temperaturbereich von 50 – 600 °C (5 °C/min) reduziert.

6.2.9 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren von Feststoff-Proben wurden mit einem UV-2600i UV/Vis Spektrometer von Shimadzu aufgenommen, welches mit einem Ulbricht-Kugelvorsatz und einem Zwei-Detektor-Setup ausgestattet ist. Dadurch werden die Probe und die

Referenzprobe (BaSO_4) gleichzeitig gemessen. Alle Spektren wurden im Bereich von 200 – 900 nm gemessen. Als Lichtquellen wurden die von Shimadzu gelieferten Standard-Halogen- und Deuteriumlampen mit einer Umschaltung bei 300 nm verwendet. Vor jeder Messung wurde eine Hintergrundmessung mit BaSO_4 durchgeführt. Für die Messsteuerung und Datenanalyse wurde die Software LabSolutions UV-Vis (Version 1.12) verwendet.

Für UV/Vis-Absorptionsspektren von flüssigen Proben wurde dasselbe Gerät verwendet, jedoch mit einem Flüssig-Proben-Inlet. Die Proben wurden in einer Küvette mit einer Breite von 1 cm vermessen. Als Referenz für die Ag-NP Dispersion wurde destilliertes Wasser verwendet. Die Lampen (s.o.) wurden bei 323 nm umgeschaltet.

6.2.10 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden an einem AXIS Supra+ Gerät der Firma Kratos Analytical Ltd. durchgeführt. Es wurde eine Al-K_α Röntgenquelle mit einer Energie von 1486,6 eV verwendet. Breitbandspektren wurden in einem Bereich von 1200 – 0 keV in Schritten von 1 eV aufgenommen. Regionale Scans wurden in Schritten von 0,1 eV und mit jeweils fünf Sweeps (60 s Scanzeit pro Sweep) aufgenommen. Die Spektren wurden auf das C1s Signal referenziert (284,7 eV). Die Daten wurden mittels der ESCAPE-Software von Kratos und der casaXPS-Software analysiert.

6.2.11 Temperatur-programmierte Desorption von NH_3 (NH_3 -TPD)

Für die NH_3 -TPD wurde ein TPX-Micromeritics Gerät verwendet, welches einen TCD besitzt. Hierfür wurden 100 mg Probe zunächst unter He-Fluss ausgeheizt (200 °C, 1 h). Anschließend wurde die Probe unter He-Fluss auf 50 °C abgekühlt. Dann wurde die Probe mit NH_3 gesättigt (10% NH_3 /He-Fluss = 50 mL/min, 20 min). Anschließend wurde die TPD in 50 mL/min He-Fluss bis 800 °C mit einer Rampe von 5 °C/min durchgeführt.

6.3 Katalytische Tests

Die NOD von Methanol in der Gasphase wurde in einem kontinuierlichen Festbettreaktor durchgeführt (Abbildung 42). In der Regel wurden 100 mg Katalysator bei Zeolith-basierten Katalysatoren und 200 mg bei amorphen Metalloxid-basierten Katalysatoren mit SiC (200 – 450 mesh size) verdünnt und in den Edelstahl-Rohrreaktor gegeben, sodass das Katalysatorbett eine Höhe von 2,4 – 2,5 cm aufweist (der Reaktordurchmesser beträgt 0,6 cm). Optional wurde der Katalysator zunächst *in situ* bei 450 °C mit einer H_2 -Flussrate von 20 mL/min 3 h lang reduziert und dann unter H_2 -Fluss (10 mL/min) auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion wurde bei 200 – 280 °C und unter zuvor optimierten Reaktionsbedingungen (1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat} (Zeolith-basierte Katalysatoren) bzw. 7274 mL/h/g_{Kat} (amorphe Metalloxid-basierte Katalysatoren), $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$ (V/V)) durchgeführt. Dazu wurde Methanol (0,008 mL/min) und N_2 (19,4 mL/min) in einer

Verdampfungskammer vor dem Reaktoreinlass vorgemischt und in das Katalysatorbett eingeleitet (die Gasmischung wurde 1 h lang stabilisiert). Alle Edelstahl-Gasleitungen (Einlass- und Auslassleitungen) und die Verdampfungskammer wurden auf 140 °C erhitzt, sodass Methanol und die Produkte gasförmig vorliegen. Die Reaktionsprodukte (DMM, MF, DME, CH₄, FA) und Methanol wurden mit einem Online-GC (Scion 456, Bruker, ausgestattet mit einem FID) quantifiziert, der am Reaktorausgang angeschlossen ist. In manchen Fällen wurden die gasförmigen Produkte ebenfalls in Gasbeuteln gesammelt, um CO und CO₂ mit einem Offline-GC (Agilent HP 6890) zu quantifizieren. Ebenso wurden potenzielle C_{≥2}-Kohlenwasserstoffe mit einem anderen Offline-GC analysiert (Agilent 7890B).

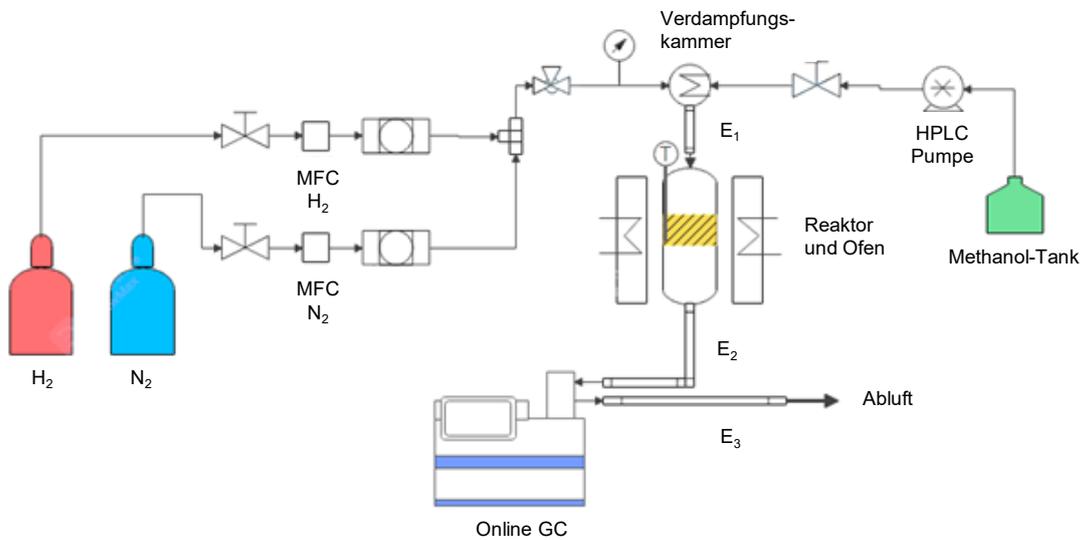


Abbildung 42. Schematischer Aufbau des kontinuierlichen Festbettreaktors für die katalytischen Tests in der Gasphase. Die Abbildung wurde mit Wondershare Edraw erstellt.

Die Selektivität zu den jeweiligen Produkten sowie katalytische Aktivität auf Basis des Methanolumsatzes wurden anhand der Gleichungen (1) – (3) berechnet.

$$S_P = \frac{N_P}{\sum N_i} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$X = \left[1 - \left(\frac{N_{CH_3OH}}{\sum N_i} \right) \right] \cdot 100\% \quad (2)$$

$$A = \frac{\left(\frac{F_{MeOH} \cdot X}{1000} \right)}{m_{Kat}} \quad (3)$$

Dabei bezeichnet S_P die Selektivität gegenüber dem jeweiligen Produkt P (DME, MF, DMM oder CH₄). N_P ist die Konzentration des Kohlenstoffs in einem der Produkte P (DME, MF, DMM oder CH₄); N_i ist die Kohlenstoffkonzentration aller Verbindungen i im Auslassstrom, X bezeichnet den Methanolumsatz und N_{CH₃OH} ist die Kohlenstoffkonzentration von Methanol im Auslassstrom. A bezeichnet die katalytische Aktivität, d.h. die molare Menge des verbrauchten

Methanols pro Zeit und Katalysatormasse. F_{MeOH} bezeichnet die Flussrate des Methanols (mol/h) und m_{Kat} die Katalysatormasse (g). Die katalytischen Ergebnisse werden typischerweise auf Basis der Selektivität und des Methanolumsatzes nach 1500 min Laufzeit verglichen, wenn nicht anders angegeben. Die Länge der Induktionsphasen entspricht der Laufzeit, ab der eine stabile DMM-Selektivität erreicht wird (Änderungen von ± 2 Prozentpunkten der DMM-Selektivität werden toleriert).

6.4 Membranreaktor

6.4.1 Spezifikationen und Materialien

Der Membranreaktor wurde in Zusammenarbeit mit Jens Rubner (Chemische Verfahrenstechnik, AVT, RWTH Aachen University) konzipiert und von der Mechanikwerkstatt des ITMC gebaut. Die technische Zeichnung des Membranreaktors ist in Abbildung 71, Appendix, abgebildet. Die Keramikmembranen wurden von der Firma Rauschert maßangefertigt und besitzen die in Tabelle 18 aufgeführten Spezifikationen.

Tabelle 18. Spezifikationen der von der Firma Rauschert maßangefertigten Keramikmembranen.

Spezifikationen der Keramikmembran	
Name	Inopor® mikro
Membranmaterial	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Geometrie	Einkanalrohr
Außendurchmesser	$d_a = 10 \text{ mm } +0,6/-0,1$
Innendurchmesser	$d_i = 7 \text{ mm } +/-0,2$
Länge	$l = 70 \text{ mm}$
Porengröße	$d_{50} = 100 \text{ nm}$
Endabdichtung	Glas (ca. 22,5 mm an beiden Seiten)

Die Graphitdichtungen wurden ebenfalls maßgefertigt und von der Firma billi dichtungstechnik bezogen. Die technische Zeichnung der Graphitdichtungen ist in Abbildung 72, Appendix dargestellt und die Spezifikationen sind in Tabelle 19 aufgelistet. Abbildung 43 b) zeigt den Membranreaktor von oben ohne oberem Flansch mit eingebauter Graphitdichtung und Keramikmembran. Die passgenaue Heizmanschette für den Membranreaktor wurde von der Firma Horst maßgefertigt und die Spezifikationen sind in Tabelle 20 aufgelistet. Abbildung 43 a) zeigt den Membranreaktor in einer der beiden Halbschalen der Heizmanschette.

Tabelle 19. Spezifikationen der Graphitdichtungen

Spezifikationen der Graphitdichtungsringe	
Material	Reingraphitring 99,85% aus Sigrflex Folie
Dichte	1,6 g/ccm
Geometrie	Beidseitige Außenschräge nach Zeichnung, endlos (Abbildung 72, Appendix)
Maße	18 x 10,6 x 10 mm

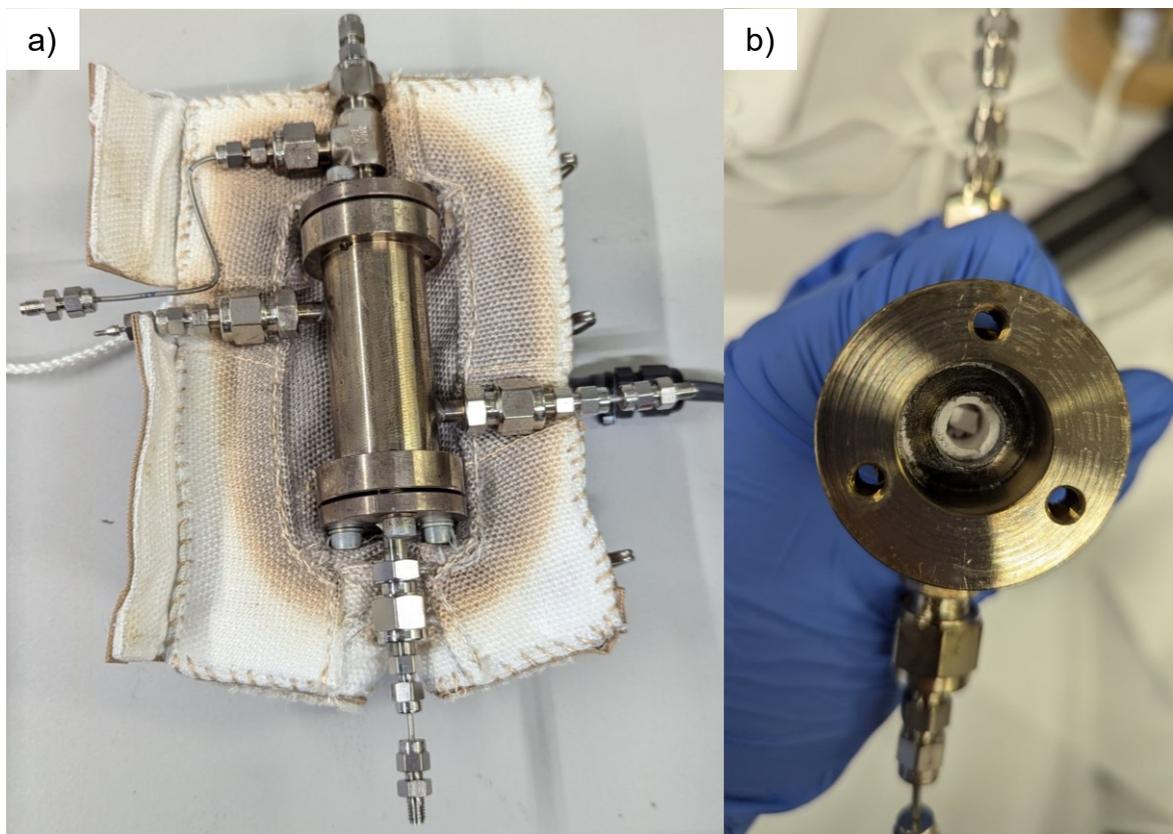


Abbildung 43. Fotos des Membranreaktors a) in der Heizmanschette (nur eine der beiden Halbschalen abgebildet) und b) von innen mit Graphitdichtung und Keramikmembran (die Keramikmembran ist hier gebrochen).

Tabelle 20. Spezifikationen der Heizmanschette.

Spezifikationen der Heizmanschette	
Heizleistung	Ca. 140 W
Maximale Temperatur	550 °C
Geometrie der Heizmanschette	2 Halbschalen mit Aussparungen, nach Zeichnung (Abbildung 72, Appendix)
Durchmesser des beheizten Bauteils	40 mm
Länge des beheizten Bauteils	Ca. 106 mm
Isolationsstärke	Ca. 30 mm

6.4.2 Stromlose Beschichtung (*electroless plating deposition*, EPD)

Die EPD basiert auf Studien von Abate *et al.*^[142,138,214] Für die EPD wurde zunächst ein Impf-Prozess durchgeführt, wofür zwei Lösungen hergestellt wurden. Lösung A besteht aus 0,1 M HCl mit 2 Gew.-% PdCl₂. Lösung B besteht aus 2 M Hydrazin (wässrig). Die Keramikmembran wurde von der Außenseite mit Parafilm® umwickelt, um eine Beschichtung auf der Außenseite zu verhindern. Die Keramikmembran wurde abwechselnd jeweils 2 min lang in Lösung A und Lösung B getaucht und dazwischen mit destilliertem H₂O gespült. Dieser Vorgang wurde achtmal wiederholt. Dabei entstehen Pd-Impfkristalle auf der Keramikmembran. An diesen erfolgt anschließend die Ausbildung der Pd-Beschichtung während des stromlosen Beschichtungsverfahrens. Hierfür wurde die Keramikmembran (wieder von der Außenseite mit Parafilm® umwickelt) in einen 3-Hals-Kolben mit 100 mL einer wässrigen Lösung aus PdCl₂ (5 g/L), EDTA (40 g/L) und NH₃ (aq-25%) (290 mL/L) gegeben (=Beschichtungsbad). Dies wurde auf 50 °C geheizt und bei 500 rpm gerührt. Währenddessen wurde über 5 h 1 M Hydrazin (wässrig) (1 mL) über eine Spritzenpumpe zugegeben (Abbildung 44). Anschließend wurde die Keramikmembran mit destilliertem H₂O gewaschen, der Parafilm® entfernt und bei 110 °C über Nacht getrocknet. Die Keramikmembran wurde dann unter N₂-Fluss bei 500 °C 5 h lang kalziniert.

Hydrazin-Lösung

Rückflusskühler



Beschichtungsbad

Keramikmembran

Abbildung 44. Foto des Laboraufbaus der EPD für die Pd-Beschichtung der Keramikmembranen.

7 Publikations- und Konferenzliste

Wissenschaftliche Publikationen (peer-reviewed)

N. Simitsis, C.Mebrahtu, R. Palkovits, Non-Oxidative Conversion of Methanol to Dimethyl Ether, Methyl Formate and Dimethoxymethane over Cu/H β Catalyst: Tailoring Product Selectivity. *ChemCatChem* **2024**, e202301704.

Die Experimente, Analytik und Charakterisierungen in dieser Veröffentlichung wurden von der Erstautorin Natalia Simitsis oder unter enger Anleitung von den Forschungsstudenten Frederico Boekhoff und Jannik Binding durchgeführt. Natalia Simitsis wertete die Daten aus und interpretierte diese in wissenschaftlicher Diskussion mit Dr. Chalachew Mebrahtu und Prof. Dr. Regina Palkovits. Das Manuskript wurde von Natalia Simitsis verfasst und von den Co-Autoren korrigiert. Dr. Chalachew Mebrahtu und Prof. Dr. Regina Palkovits betreuten die Studie als korrespondierende Autoren und gaben konzeptionelle Beratung.

N. Simitsis, F. Egger, M. Zobel, C. Mebrahtu, R. Palkovits, Non-oxidative dehydrogenation of methanol to dimethoxymethane over Ag/H β zeolite bifunctional catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2025**, 15, 4380.

Die Experimente, Analytik und Charakterisierungen in dieser Veröffentlichung wurden von der Erstautorin Natalia Simitsis durchgeführt. Darüber hinaus wurden Experimente (pair distribution function, PDF) von Felix Egger für die Veröffentlichung durchgeführt, die nicht Teil dieser Arbeit sind. Natalia Simitsis wertete die Daten aus und interpretierte diese in wissenschaftlicher Diskussion mit Felix Egger, Prof. Dr. Mirijam Zobel, Dr. Chalachew Mebrahtu und Prof. Dr. Regina Palkovits. Das Manuskript wurde von Natalia Simitsis verfasst und von den Co-Autoren korrigiert. Dr. Chalachew Mebrahtu und Prof. Dr. Regina Palkovits betreuten die Studie als korrespondierende Autoren und gaben konzeptionelle Beratung.

L. Hombach, N. Simitsis, J. T. Vossen, A. J. Vorholt, A. K. Beine, Solidified and Immobilized Heteropolyacids for the Valorization of Lignocellulose. *ChemCatChem* **2022**, 14, e202101838.

Der Inhalt dieser Veröffentlichung ist kein Teil dieser Arbeit.

Konferenzbeiträge: Vorträge

- ✚ 06. – 08.03.2023, NCCC (The Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference), Noordwijkerhout, Niederlande. *H₂-efficient synthesis of dimethoxymethane from methanol in the gas phase over bifunctional Cu and CuSn/H β catalysts.*
- ✚ 21. – 23.07.2024, 5th International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC), Bilbao, Spanien. *Tailoring the Product Selectivity in the*

Non-Oxidative Conversion of Methanol to Dimethyl Ether, Methyl Formate and Dimethoxymethane over Cu/H β Catalyst.

- ✚ 12. – 14.03.2025, 58. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland.
Tailoring the Product Selectivity in the Non-Oxidative Methanol Conversion to Dimethyl Ether, Methyl Formate and Dimethoxymethane over a Cu/H β Catalyst.

Konferenzbeiträge: Posterpräsentationen

- ✚ 27. – 29.06.2022, 55. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker (Konferenz), Weimar (Posterpräsentation, **Posterpreis-Gewinnerin**).
- ✚ 18. – 22.07.2022, Catalysis Fundamentals and Practice Summer School, Liverpool, England.
- ✚ 12. – 15.09.2022, (Bio)Process Engineering - a Key to Sustainable Development, Aachen. Inklusive einem zweiminütigen Posterpitch sowie folgendem Kurzbeitrag: N. Simitsis, C. Mebrahtu, R. Palkovits, Role of Sn as Promotor in Cu/H β -Zeolite Bifunctional Catalyst for H₂-Efficient Synthesis of Dimethoxymethane from Methanol. *Chemie Ingenieur Technik* **2022**, 94, 1332. (*Der Inhalt dieser Veröffentlichung ist kein Teil dieser Arbeit.*)
- ✚ 06. – 12.08.2023, 140th BASF International Summer Course, Ludwigshafen.
- ✚ 27.08.2023 – 01.09.2023, 15th European Congress on Catalysis (EuropaCat 2023), Prag, Tschechien.
- ✚ 06. – 08.05.2024, Annual Meeting on Reaction Engineering and Electrochemical Processes 2024, Würzburg.
- ✚ 16. – 17.05.2024, Minisymposium "Catalysis under Confinement" CRC 1333 mit einer post-conference school, Stuttgart.

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Lee, K. Calvin, D. Dasgupta, G. Krinner, A. Mukherji, P. W. Thorne, C. Trisos, J. Romero, P. Aldunce, K. Barrett et al., *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2023.*
- [2] UNFCCC, *Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change*, 3156. Aufl. 2015.
- [3] UN, "1.5°C: what it means and why it matters | United Nations", zu finden unter <https://www.un.org/en/climatechange/science/climate-issues/degrees-matter>, abgerufen am 25.07.2025.
- [4] C. Brunner, G. Deac, S. Braun, C. Zöphel, *Renew. Energy* **2020**, 149, 1314.
- [5] A. Sternberg, A. Bardow, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 389.
- [6] M. J. Palys, P. Daoutidis, *Comput. Chem. Eng.* **2022**, 165, 107948.
- [7] M. Sterner, M. Specht, *Energies* **2021**, 14, 6594.
- [8] S. van Renssen, *Nat. Clim. Chang.* **2020**, 10, 799.
- [9] M. Hermesmann, K. Grübel, L. Scherotzki, T. E. Müller, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2021**, 138, 110644.
- [10] M. Härtl, P. Seidenspinner, G. Wachtmeister, E. Jacob, *MTZ Worldw.* **2014**, 75, 48.
- [11] World Health Organization, *IARC: Diesel engine exhaust carcinogenic. press release no. 213*, Lyon. 2012.
- [12] A. Omari, B. Heuser, S. Pischinger, C. Rüdinger, *Appl. Energy* **2019**, 239, 1242.
- [13] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, *MTZ Worldw.* **2011**, 72, 34.
- [14] C. H. Gierlich, K. Beydoun, J. Klankermayer, R. Palkovits, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, 92, 116.
- [15] H. Pitsch, D. Goeb, L. Cai, W. Willems, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2024**, 104, 101173.
- [16] M. Härtl, P. Seidenspinner, E. Jacob, G. Wachtmeister, *Fuel* **2015**, 153, 328.

- [17] S. Deutz, D. Bongartz, B. Heuser, A. Kätelhön, L. Schulze Langenhorst, A. Omari, M. Walters, J. Klankermayer, W. Leitner, A. Mitsos et al., *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 331.
- [18] a) IEA, "The Future of Hydrogen", zu finden unter <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>, abgerufen am 28.07.2025; b) M. S. Prévot, V. Finelli, X. Carrier, G. Deplano, M. Cavallo, E. A. Quadrelli, J. Michel, M.-H. Pietraru, C. Camp, G. Forghieri et al., *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 9054.
- [19] J. Gornay, X. Secordel, M. Capron, G. Tesquet, P. Fongarland, E. Payen, J. L. Dubois, F. Dumeignil, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* **2010**, *65*, 751.
- [20] J. M. Tatibouët, *J. Catal.* **1981**, *72*, 375.
- [21] a) Y. L. Bai, X. Dai, T. L. Cao, W. Qi, *ChemCatChem* **2023**; b) A. Nagy, G. Mestl, *Appl. Catal., A* **1999**, *188*, 337; c) A. van Veen, O. Hinrichsen, M. Muhler, *J. Catal.* **2002**, *210*, 53.
- [22] W. T. Broomhead, W. Tian, J. E. Herrera, Y.-H. C. Chin, *ACS Catal.* **2022**, 11801.
- [23] K. Thavornprasert, M. Capron, L. Jalowiecki-Duhamel, F. Dumeignil, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 958.
- [24] R. Sun, I. Delidovich, R. Palkovits, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1298.
- [25] J. Ren, F. Xin, Y. Xu, *Chin. J. Chem. Eng.* **2022**, *50*, 43.
- [26] J. Burre, D. Bongartz, S. Deutz, C. Mebrahtu, O. Osterthun, R. Sun, S. Völker, A. Bardow, J. Klankermayer, R. Palkovits et al., *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 3686.
- [27] N.Ya. Usachev, I.M. Krukovskii, S.A. Kanaev, *Pet. Chem.* **2004**, *44*, 379.
- [28] W. Dai, L. Ren in *Handbook of heterogeneous catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [29] P. Schühle, R. Stöber, M. Gierse, A. Schaadt, R. Szolak, S. Thill, M. Alders, C. Hebling, P. Wasserscheid, O. Salem, *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 3002.
- [30] R. Sang, Z. Wei, Y. Hu, E. Alberico, D. Wei, X. Tian, P. Ryabchuk, A. Spannenberg, R. Razzaq, R. Jackstell et al., *Nat. Catal.* **2023**, *6*, 543.
- [31] R. Sun, C. Mebrahtu, J. P. Hofmann, D. Bongartz, J. Burre, C. H. Gierlich, P. J. C. Hausoul, A. Mitsos, R. Palkovits, *Sustain. Energy Fuels* **2021**, *5*, 117.
- [32] C. Mebrahtu, R. Sun, C. Gierlich, R. Palkovits, *Appl. Catal., B* **2021**, *287*, 119964.

- [33] A. W. Franz, H. Kronemayer, D. Pfeiffer, R. D. Pilz, G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, S. 1–34.
- [34] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2003.
- [35] Statista, "Global methanol production 2022 | Statista", zu finden unter <https://www.statista.com/statistics/1323406/methanol-production-worldwide/>, abgerufen am 28.07.2025.
- [36] S. S. Tabibian, M. Sharifzadeh, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2023**, *179*, 113281.
- [37] F. Asinger, *Methanol — Chemie- und Energierohstoff*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. 1986.
- [38] G. A. Olah, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636.
- [39] M. Bertau, K. Räuchle, H. Offermanns, *Chem. Unserer Zeit* **2015**, *49*, 312.
- [40] a) M. H. Mat Yasin, T. Yusaf, R. Mamat, A. Fitri Yusop, *Appl. Energy* **2014**, *114*, 865;
b) A. Kowalewicz, M. Wojtyniak, *Proc. Inst. Mech. Eng., Part D* **2005**, *219*, 103.
- [41] K. Räuchle, L. Plass, H.-J. Wernicke, M. Bertau, *Energy Tech.* **2016**, *4*, 193.
- [42] H. H. Kung, *Catal. Rev.* **1980**, *22*, 235.
- [43] Q. I. Roode-Gutzmer, D. Kaiser, M. Bertau, *ChemBioEng Rev.* **2019**, *6*, 209.
- [44] M. Ebrahimzadeh Sarvestani, O. Norouzi, F. Di Maria, A. Dutta, *Energy Convers. Manage.* **2024**, *302*, 118070.
- [45] N. Meunier, R. Chauvy, S. Mouhoubi, D. Thomas, G. de Weireld, *Renew. Energy* **2020**, *146*, 1192.
- [46] T. Patil, A. Naji, U. Mondal, I. Pandey, A. Unnarkat, S. Dharaskar, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2024**, *31*, 44608.
- [47] B. Lee, H. Lee, D. Lim, B. Brigljević, W. Cho, H.-S. Cho, C.-H. Kim, H. Lim, *Appl. Energy* **2020**, *279*, 115827.
- [48] a) P. Schwiderowski, H. Ruland, M. Muhler, *Curr. Opin. Green Sustain.* **2022**, *38*, 100688; b) S. Navarro-Jaén, M. Virginie, J. Bonin, M. Robert, R. Wojcieszak, A. Y. Khodakov, *Nat Rev Chem* **2021**, *5*, 564.
- [49] U. Mondal, G. D. Yadav, *Green Chem.* **2021**, *23*, 8361.
- [50] G. Bozzano, F. Manenti, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *56*, 71.

- [51] CRI - Carbon Recycling International, "Global Leader in CO₂ to Methanol Technology", zu finden unter <https://carbonrecycling.com/>, abgerufen am 14.01.2025.
- [52] M. Fasihi, C. Breyer, *Energy Environ. Sci.* **2024**, *17*, 3503.
- [53] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *Fuel* **2008**, *87*, 1014.
- [54] P. Styring, G. R. M. Dowson, I. O. Tozer, *Front. Energy Res.* **2021**, *9*.
- [55] a) U. Mondal, G. D. Yadav, *J. CO₂ Util.* **2019**, *32*, 299; b) S. Lee, S. Oh, Y. Choi, *Fuel* **2009**, *88*, 1009.
- [56] T. A. Semelsberger, R. L. Borup, H. L. Greene, *J. Power Sources* **2006**, *156*, 497.
- [57] W. Willems, M. Pannwitz, M. Zubel, J. Weber, *MTZ Worldw.* **2020**, *81*, 26.
- [58] E. G. Galanova, M. V. Magomedova, M. I. Afokin, A. V. Starozhitskaya, A. L. Maximov, *Catal. Commun.* **2021**, *153*, 106297.
- [59] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M. R. Rahimpour, *Chem. Eng. Process.* **2014**, *82*, 150.
- [60] A. Ateka, P. Rodriguez-Vega, J. Ereña, A. T. Aguayo, J. Bilbao, *Fuel Process. Technol.* **2022**, *233*, 107310.
- [61] N. Mota, E. Millán Ordoñez, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, R. M. Navarro, *Catalysts* **2021**, *11*, 411.
- [62] J. Sun, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3346.
- [63] C. Peinado, D. Liuzzi, S. N. Sluijter, G. Skorikova, J. Boon, S. Guffanti, G. Groppi, S. Rojas, *Chem. Eng. J.* **2024**, *479*, 147494.
- [64] H. Bateni, C. Able, *Catal. Ind.* **2019**, *11*, 7.
- [65] K. C. Tokay, T. Dogu, G. Dogu, *Chem. Eng. J.* **2012**, *184*, 278.
- [66] S. Sahebdehfar, P. M. Bijani, F. Yaripour, *Fuel* **2022**, *310*, 122443.
- [67] a) A. E.-A. A. Said, M. N. Goda, M. A. Kassem, *Catal. Lett.* **2020**, *150*, 1714; b) Q. Sun, Y. Fu, H. Yang, A. Auroux, J. Shen, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *275*, 183; c) N. Szczepanik, A. Kowalczyk, Z. Piwowarska, L. Chmielarz, *Catalysts* **2022**, *12*, 1324.
- [68] A. Gharibi Kharaji, M. Beheshti, S. Tangestani-nejad, O. Görke, H. R. Godini, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2020**, *15*.
- [69] D. Masih, S. Rohani, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal., B* **2017**, *217*, 247.
- [70] G. R. Moradi, F. Yaripour, P. Vale-Sheyda, *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 461.

- [71] G. Marsden, P. Kostetsky, R.-S. Sekiya, A. Hoffman, S. Lee, R. Gounder, D. Hibbitts, L. J. Broadbelt, *ACS Mater. Au* **2022**, 2, 163.
- [72] O. O. Zhokh, A. I. Trypolskyi, *Theor. Exp. Chem.* **2021**, 57, 220.
- [73] V. Vishwanathan, K.-W. Jun, J.-W. Kim, H.-S. Roh, *Appl. Catal., A* **2004**, 276, 251.
- [74] Q. Tang, H. Xu, Y. Zheng, J. Wang, H. Li, J. Zhang, *Appl. Catal., A* **2012**, 413-414, 36.
- [75] a) C. Peinado, D. Liuzzi, R. M. Ladera-Gallardo, M. Retuerto, M. Ojeda, M. A. Peña, S. Rojas, *Sci. Rep.* **2020**, 10, 8551; b) W. Alharbi, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *ACS Catal.* **2015**, 5, 7186.
- [76] V. Barbarossa, R. Viscardi, A. Di Nardo, A. Santagata, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2020**, 95, 1739.
- [77] J. Sobczak, I. Wysocka, S. Murgrabia, A. Rogala, *Energies* **2022**, 15, 5420.
- [78] J. J. Spivey, *Chem. Eng. Commun.* **1991**, 110, 123.
- [79] a) J. S. Lee, J. C. Kim, Y. G. Kim, *Appl. Catal.* **1990**, 57, 1; b) G. Jenner, *Appl. Catal., A* **1995**, 121, 25.
- [80] L. Rong, Z. Xu, J. Sun, G. Guo, *J. Energy Chem.* **2018**, 27, 238.
- [81] D. Kaiser, L. Beckmann, J. Walter, M. Bertau, *Catalysts* **2021**, 11, 869.
- [82] T. Maier, M. Härtl, E. Jacob, G. Wachtmeister, *Fuel* **2019**, 256, 115925.
- [83] a) Daniel Schneider, Klaus-Dieter Mohl, Martin Schäfer, Jirgen Paschold, Joaquim Henrique Teles, Stefan Rittinge, US8957244B2. 2015; b) E. Gérard, H. Götz, S. Pellegrini, Y. Castanet, A. Mortreux, *Appl. Catal., A* **1998**, 170, 297.
- [84] M. Yoneoka, M. Osugi, US4149009A. 1979.
- [85] X. Huang, N. W. Cant, M. S. Wainwright, L. Ma, *Chem. Eng. Process.* **2005**, 44, 393.
- [86] D.-J. Yuan, A. M. Hengne, Y. Saih, K.-W. Huang, *ACS omega* **2019**, 4, 1854.
- [87] Z. Lu, D. Gao, H. Yin, A. Wang, S. Liu, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 31, 301.
- [88] H. Yang, Y. Chen, X. Cui, G. Wang, Y. Cen, T. Deng, W. Yan, J. Gao, S. Zhu, U. Olsbye et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 1836.
- [89] a) A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J. Fierro, *Appl. Catal.* **1991**, 72, 119; b) T. P. Minyukova, I. I. Simentsova, A. V. Khasin, N. V. Shtertser, N. A. Baronskaya, A. A. Khassin, T. M. Yurieva, *Appl. Catal., A* **2002**, 237, 171.
- [90] Y. Jin, Y. Quan, Y. Li, J. Zhao, J. Ren, *Fuel* **2024**, 355, 129546.

- [91] a) Z. Li, J. Xu, X. Gu, K. Wang, W. Wang, X. Zhang, Z. Zhang, Y. Ding, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1705; b) S. M. Gurses, T. Price, A. Zhang, J. H. Frank, N. Hansen, D. L. Osborn, A. Kulkarni, C. X. Kronawitter, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 11252.
- [92] K. M. K. Yu, C. M. Y. Yeung, S. C. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6360.
- [93] B. Indu, W. R. Ernst, L. T. Gelbaum, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 981.
- [94] a) R. Kishi, H. Ogihara, M. Yoshida-Hirahara, K. Shibamura, I. Yamanaka, H. Kurokawa, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 11532; b) J. M. Spurgeon, N. Theaker, C. A. Phipps, S. S. Uttarwar, C. A. Grapperhaus, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 12882.
- [95] a) C. Li, X. Yang, G. Gao, Y. Li, W. Zhang, X. Chen, H. Su, S. Wang, Z. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6240; b) B. Wang, S. Zhong, S. Tang, H. Yue, K. Ma, C. Liu, B. Liang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 9684.
- [96] N. Westhues, M. Belleflamme, J. Klankermayer, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5269.
- [97] R. Sun, A. Kann, H. Hartmann, A. Besmehn, P. J. C. Hausoul, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3278.
- [98] C. Doucet, L. Germanaud, J. L. Couturier, J. L. Dubois, J. M. Sage, EP1914293 (A1). 2007.
- [99] J. L. Dubois, US2011104097 (A1). 2009.
- [100] a) Q. Sun, A. Auroux, J. Shen, *J. Catal.* **2006**, *244*, 1; b) A. A. Pechenkin, S. D. Badmaev, v.d. Belyaev, V. A. Sobyenin, *Appl. Catal., B* **2015**, *166-167*, 535.
- [101] W. Endres, *Überblick. Motor-Brennstoffe. Verbrennung im Motor allgemein, im Otto- und Diesel-Motor*, De Gruyter, Berlin, Boston. 1968.
- [102] a) V. Ahire, M. Shewale, A. Razban, *Arch. Computat. Methods. Eng.* **2021**, *28*, 4897; b) S. Pandey, P. Diwan, P. K. Sahoo, S. S. Thipse, *Biofuels* **2018**, *9*, 61.
- [103] *REGULATION (EU) 2024/1257 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 24 April 2024 on type-approval of motor vehicles and engines and of systems, components and separate technical units intended for such vehicles, with respect to their emissions and battery durability (Euro 7)*. 2024.
- [104] N. M. Ribeiro, A. C. Pinto, C. M. Quintella, G. O. da Rocha, L. S. G. Teixeira, L. L. N. Guarieiro, M. do Carmo Rangel, M. C. C. Veloso, M. J. C. Rezende, R. Serpa da Cruz et al., *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2433.

- [105] a) H. Chen, H. Wang, Z. Chen, H. Zhao, L. Geng, N. Gao, C. Yi, H. Xu, *Fuel* **2022**, 324, 124731; b) H. Liu, Z. Wang, J. Wang, X. He, Y. Zheng, Q. Tang, J. Wang, *Energy* **2015**, 88, 793.
- [106] A. Omari, B. Heuser, S. Pischinger, *Fuel* **2017**, 209, 232.
- [107] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, *Fuel* **2016**, 173, 129.
- [108] a) S. Hänggi, P. Elbert, T. Büttler, U. Cabalzar, S. Teske, C. Bach, C. Onder, *Energy Rep.* **2019**, 5, 555; b) S. Schemme, J. L. Breuer, M. Köller, S. Meschede, F. Walman, R. C. Samsun, Peters Ralf, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2020**, 8, 5395.
- [109] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, *Fuel* **2010**, 89, 3315.
- [110] a) M. Ouda, G. Yarce, R. J. White, M. Hadrich, D. Himmel, A. Schaadt, H. Klein, E. Jacob, I. Krossing, *React. Chem. Eng.* **2017**, 2, 50; b) R. Geitner, T. Schuett, S. Zechel, U. S. Schubert, *Chem. Eur. J.* **2024**, e202401570; c) A. Fink, C. H. Gierlich, I. Delidovich, R. Palkovits, *ChemCatChem* **2020**, 12, 5710.
- [111] M. Held, Y. Tönges, D. Pélerin, M. Härtl, G. Wachtmeister, J. Burger, *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 1019.
- [112] C. J. Baranowski, A. M. Bahmanpour, O. Kröcher, *Appl. Catal., B* **2017**, 217, 407.
- [113] J. Burre, D. Bongartz, A. Mitsos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 5567.
- [114] F. Mantei, C. Schwarz, A. Elwalily, F. Fuchs, A. Pounder, H. Stein, M. Kraume, O. Salem, *React. Chem. Eng.* **2023**.
- [115] D. Bongartz, J. Burre, A. Mitsos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 4881.
- [116] Jinfu Wang, Yanyan Zheng, Shengwei Wang, Tiefeng Wang, Shuangxi Chen, Cunfu Zhu, U.S. Patent No. 9,266,990. 2016.
- [117] P. Robert A. Meyers, *Handbook of Petrochemicals Production Processes, Second Edition*, McGraw-Hill Education. 2019.
- [118] M. Qian, M. Liauw, G. Emig, *Appl. Catal., A* **2003**, 238, 211.
- [119] a) S. Satoh, Y. Tanigawa, US 6379507 B1. 2002; b) G. P. Hagen, M. J. Spangler, US6160174 (A). 1998; c) H. I. Hasse, J. O. Drunsel, J. Burger, U. Schmidt, M. Renner, S. Blagov, EP2450336 (A1). 2010.
- [120] H. Schubert, U. Tegtmeier, R. Schlgl, *Catal. Lett.* **1994**, 28, 383.
- [121] O. V. Vodyankina, *Catal. Ind.* **2022**, 14, 314.
- [122] G. J. Millar, M. Collins, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 9247.

- [123] F. Jing, M. Zhang, K. Li, C. Xu, CN 101628860 A. 2010.
- [124] A. Grünert, P. Losch, C. Ochoa-Hernández, W. Schmidt, F. Schüth, *Green Chem.* **2018**, *20*, 4719.
- [125] C. J. Baranowski, M. Roger, A. M. Bahmanpour, O. Kröcher, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4421.
- [126] a) K. S. Kley, A. Grünert, W. Schmidt, F. Schüth, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2634; b) X. Wang, L. Xu, J. Song, M. A. Nawaz, D. Liu, *Fuel* **2023**, *341*, 127584.
- [127] a) D. Huth, M. Rose, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 1974; b) H. Liu, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10840.
- [128] J. M. Tatibouët, *Appl. Catal., A* **1997**, *148*, 213.
- [129] a) H. Yu, K. Zeng, X. Fu, Y. Zhang, F. Peng, H. Wang, J. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11875; b) H. Liu, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2155.
- [130] a) O. A. Nikonova, M. Capron, G. Fang, J. Faye, A.-S. Mamede, L. Jalowiecki-Duhamel, F. Dumeignil, G. A. Seisenbaeva, *J. Catal.* **2011**, *279*, 310; b) Y. Yuan, T. Shido, Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2000**, 1421.
- [131] J.-M. Tatibouët, H. Lauron-Pernot, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *171*, 205.
- [132] D. Bongartz, L. Doré, K. Eichler, T. Grube, B. Heuser, L. E. Hombach, M. Robinius, S. Pischinger, D. Stolten, G. Walther et al., *Appl. Energy* **2018**, *231*, 757.
- [133] T. Melin, *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, [New York]. 2007.
- [134] S. Yun, S. Ted Oyama, *J. Membr. Sci.* **2011**, *375*, 28.
- [135] S. Adhikari, S. Fernando, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 875.
- [136] N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4078.
- [137] *Status review on membrane systems for hydrogen separation. Intermediate report EU project MIGREYD NNE5-2001-670.* 2004.
- [138] S. Abate, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, *Catal. Today* **2009**, *145*, 63.
- [139] E. David, J. Kopac, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2011**, *36*, 4498.
- [140] D. A. Pacheco Tanaka, M. A. Llosa Tanco, S. Niwa, Y. Wakui, F. Mizukami, T. Namba, T. M. Suzuki, *J. Membr. Sci.* **2005**, *247*, 21.
- [141] W. Chen, X. Hu, R. Wang, Y. Huang, *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *72*, 92.

- [142] S. Abate, G. Centi, S. Perathoner, D. S. Su, G. Weinberg, *Appl. Catal., A* **2011**, *391*, 158.
- [143] D. Capoferri, B. Cucchiella, G. Iaquaniello, A. Mangiapane, S. Abate, G. Centi, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1787.
- [144] V. Spallina, G. Matturro, C. Ruocco, E. Meloni, V. Palma, E. Fernandez, J. Melendez, A. D. Pacheco Tanaka, J. L. Viviente Sole, M. van Sint Annaland et al., *Energy* **2018**, *143*, 666.
- [145] R. Almallahi, J. Wortman, S. Linic, *Science* **2024**, *383*, 1325.
- [146] a) D. Mendes, V. Chibante, J.-M. Zheng, S. Tosti, F. Borgognoni, A. Mendes, L. M. Madeira, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2010**, *35*, 12596; b) S. Pati, A. Jangam, Z. Wang, N. Dewangan, M. H. Wai, S. Kawi, *Chem. Eng. J.* **2019**, *362*, 116.
- [147] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307.
- [148] R. Palkovits, R. Sun, C. Gierlich, DE102018121607 (A1). 2018.
- [149] A. T. To, T. J. Wilke, E. Nelson, C. P. Nash, A. Bartling, E. C. Wegener, K. A. Unocic, S. E. Habas, T. D. Foust, D. A. Ruddy, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 12151.
- [150] J. Ren, Y. Xu, C. Ye, M. Peng, F. Xin, *Chem. Eng. J.* **2024**, *479*, 147774.
- [151] J. Ren, M. Peng, C. Ye, F. Xin, *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, *7*, 27436.
- [152] G. C. Bond, *Gold Bull.* **1972**, *5*, 11.
- [153] C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 2077.
- [154] J. Schwank, *Gold Bull.* **1983**, *16*, 103.
- [155] a) S. Su, M. R. Prairie, A. Renken, *Appl. Catal., A* **1993**, *95*, 131; b) C. Houtman, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **1991**, *248*, 57.
- [156] a) Y. Cao, W.-L. Dai, J.-F. Deng, *Appl. Catal., A* **1997**, *158*, L27-L34; b) Q. Liu, Y. Cao, W.-L. Dai, J.-F. Deng, *Catal. Lett.* **1998**, *55*, 87.
- [157] L.-P. Ren, W.-L. Dai, X.-L. Yang, J.-H. Xu, Y. Cao, H. Li, K. Fan, *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 83.
- [158] A. J. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *J. Catal.* **1999**, *182*, 417.
- [159] Y. Dong, W.-L. Dai, J.-L. Li, J.-F. Deng, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 534.
- [160] L.-P. Ren, W.-L. Dai, Y. Cao, K.-N. Fan, *Catal. Lett.* **2003**, *85*, 81.

- [161] L.-P. Ren, W.-L. Dai, X.-L. Yang, Y. Cao, H. Li, K.-N. Fan, *Appl. Catal., A* **2004**, *273*, 83.
- [162] J.-X. LI, L.-P. Ren, W.-L. Dai, Y. Cao, K.-N. Fan, *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 1045.
- [163] T. Watanabe, M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 641.
- [164] S. Cao, M. Yang, A. O. Elnabawy, A. Trimpalis, S. Li, C. Wang, F. Göttl, Z. Chen, J. Liu, J. Shan et al., *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 1098.
- [165] W. CHENG, Akhter, S., Kung, H. H., *J. Catal.* **1983**, *82*, 341.
- [166] M. Sagou, T. Deguchi, S. Nakamura in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 44* (Hrsg.: T. Inui), Elsevier, Amsterdam [u.a.], 1989, S. 139–146.
- [167] A. Music, J. Batista, J. Levec, *Appl. Catal., A* **1997**, *165*, 115.
- [168] A. W. Chester, E. G. Derouane, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Springer Netherlands, Dordrecht. 2009.
- [169] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and catalysis. Synthesis, reactions and applications*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim. 2013.
- [170] L. B. McCusker, C. Baerlocher in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2001, S. 37–67.
- [171] J. Weitkamp, *Solid State Ion.* **2000**, *131*, 175.
- [172] M. Ravi, V. L. Sushkevich, J. A. van Bokhoven, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 1047.
- [173] H. G. Karge in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley, 2008, S. 1096–1122.
- [174] M. H. W. Sonnemans, C. den Heijer, M. Crocker, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 440.
- [175] A. Simon-Masseron, J. P. Marques, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, I. Gener, M. Guisnet, *Appl. Catal., A* **2007**, *316*, 75.
- [176] M. Boronat, A. Corma, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 162.
- [177] J. A. Rabo, G. J. Gajda in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves* (Hrsg.: D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich), Springer US, Boston, MA, 1990, S. 273–297.
- [178] M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, M. Fernanda Alvarez, J. Datka, *Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1661.
- [179] S. M. Maier, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8005.

- [180] F. Yi, Y. Chen, Z. Tao, C. Hu, X. Yi, A. Zheng, X. Wen, Y. Yun, Y. Yang, Y. Li, *J. Catal.* **2019**, *380*, 204.
- [181] M.-C. Silaghi, C. Chizallet, P. Raybaud, *Microporous Mesoporous Mat.* **2014**, *191*, 82.
- [182] P. Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7025.
- [183] G. Yang, L. Zhou, X. Han, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *363-364*, 371.
- [184] B. Tang, W. Dai, X. Sun, G. Wu, N. Guan, M. Hunger, L. Li, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1744.
- [185] P. Sudarsanam, H. Li, T. V. Sagar, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 9555.
- [186] S. Matsuda, A. Kato, *Appl. Catal.* **1983**, *8*, 149.
- [187] H. Metiu, S. Chrétien, Z. Hu, B. Li, X. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10439.
- [188] a) J. Ivoning, R. A. van Santen, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 541; b) J. Scaranto, S. Giorgianni, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, *858*, 72.
- [189] G. Martra, *Appl. Catal., A* **2000**, *200*, 275.
- [190] a) H. Li, M. Vrinat, G. Berhault, D. Li, H. Nie, P. Afanasiev, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 3374; b) F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Martra, M. Gargano, N. Ravasio, B. Carrozzini, *J. Catal.* **1997**, *165*, 129.
- [191] D. Nguyen Thanh, O. Kikhtyanin, R. Ramos, M. Kothari, P. Ulbrich, T. Munshi, D. Kubička, *Catal. Today* **2016**, *277*, 97.
- [192] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 1064.
- [193] K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumiyoshi, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2985.
- [194] a) G. Busca, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5366; b) G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 281.
- [195] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, F. Maugé, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15172.
- [196] E. J. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D. J. M. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M. S. Rigutto, J. R. van Veen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21416.
- [197] D. Gajan, C. Copéret, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2403.
- [198] E. Hensen, D. G. Poduval, P. Magusin, A. E. Coumans, J. van Veen, *J. Catal.* **2010**, *269*, 201.

- [199] R. L. Oréface, W. L. Vasconcelos, *J. Solgel Sci. Technol.* **1997**, *9*, 239.
- [200] K. Okada, T. Tomita, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. J. D. MacKenzie, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1307.
- [201] K. Góra-Marek, M. Derewiński, P. Sarv, J. Datka, *Catal. Today* **2005**, *101*, 131.
- [202] Y. Matsunaga, H. Yamazaki, T. Yokoi, T. Tatsumi, J. N. Kondo, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14043.
- [203] V. La Parola, G. Deganello, S. Scirè, A. Venezia, *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 482.
- [204] A. Omegna, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9280.
- [205] H. Hattori, T. Shishido, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 205.
- [206] a) L. M. Kustov, E. A. Redina, O. P. Tkachenko, A. L. Kustov, V. B. Kazansky, *Russ. J. Phys. Chem.* **2020**, *94*, 2342; b) G. Yan, S. A. Khan, D. G. Vlachos, *ACS Catal.* **2024**, *14*, 13579.
- [207] M. D. Baker, G. A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 305.
- [208] M. Chebbi, B. Azambre, L. Cantrel, M. Huvé, T. Albiol, *Microporous Mesoporous Mat.* **2017**, *244*, 137.
- [209] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 56.
- [210] N. D. Hutson, B. A. Reisner, R. T. Yang, B. H. Toby, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3020.
- [211] C. Bernardon, M. Ben Osman, G. Laugel, B. Louis, P. Pale, *C. R. Chim.* **2017**, *20*, 20.
- [212] N. Simitsis, C. Mebrahtu, R. Palkovits, *ChemCatChem* **2024**, *16*, e202301704.
- [213] N. Simitsis, F. Egger, M. Zobel, C. Mebrahtu, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* **2025**, *15*, 4380.
- [214] S. Abate, U. Díaz, A. Prieto, S. Gentiluomo, M. Palomino, S. Perathoner, A. Corma, G. Centi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 4948.
- [215] I. V. Morozov, K. O. Znamenkov, Y. Korenev, O. A. Shlyakhtin, *Thermochim. Acta* **2003**, *403*, 173.
- [216] S. J. Gentry, N. W. Hurst, A. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 1688.
- [217] R. Kefirov, A. Penkova, K. Hadjiivanov, S. Dzwigaj, M. Che, *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, *116*, 180.
- [218] I. C. Medeiros-Costa, E. Dib, N. Nesterenko, J.-P. Dath, J.-P. Gilson, S. Mintova, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11156.

- [219] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [220] B. Pereda-Ayo, U. de La Torre, M. J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, J. R. González-Velasco, *Appl. Catal., B* **2014**, *147*, 420.
- [221] a) J. Pérez-Ramírez, J. Groen, A. Brückner, M. Kumar, U. Bentrup, M. Debbagh, L. Villaescusa, *J. Catal.* **2005**, *232*, 318; b) J. Dijkmans, D. Gabriëls, M. Dusselier, F. de Clippel, P. Vanelderen, K. Houthoofd, A. Malfliet, Y. Pontikes, B. F. Sels, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2777.
- [222] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272.
- [223] C. Weidenthaler, *Nanoscale* **2011**, *3*, 792.
- [224] H. Wang, R. Xu, Y. Jin, R. Zhang, *Catal. Today* **2019**, *327*, 295.
- [225] C.-H. Tu, A.-Q. Wang, M.-Y. Zheng, X.-D. Wang, T. Zhang, *Appl. Catal., A* **2006**, *297*, 40.
- [226] a) T. D. Conesa, J. M. Hidalgo, R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, *Appl. Catal., A* **2006**, *299*, 224; b) L. Li, C. Stroobants, K. Lin, P. A. Jacobs, B. F. Sels, P. P. Pescarmona, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1175; c) S. B. Kim, S. J. You, Y. T. Kim, S. Lee, H. Lee, K. Park, E. D. Park, *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 710; d) M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, *Appl. Catal., A* **2012**, *433-434*, 135.
- [227] a) A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada, *Appl. Catal., B* **2010**, *101*, 61; b) P. Manjunathan, S. P. Maradur, A. B. Halgeri, G. V. Shanbhag, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *396*, 47.
- [228] R. Bulánek, B. Wichterlová, Z. Sobalík, J. Tichý, *Appl. Catal., B* **2001**, *31*, 13.
- [229] J. Y. Yan, G.-D. Lei, W. Sachtler, H. H. Kung, *J. Catal.* **1996**, *161*, 43.
- [230] L. Xu, C. Shi, Z. Zhang, H. Gies, F.-S. Xiao, D. de Vos, T. Yokoi, X. Bao, M. Feyen, S. Maurer et al., *Microporous Mesoporous Mat.* **2014**, *200*, 304.
- [231] a) V. L. Sushkevich, J. A. van Bokhoven, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2018**, *54*, 7447; b) V. L. Sushkevich, A. V. Smirnov, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 9926.
- [232] a) G. T. Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G. L. Marra, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8641; b) J. Xue, X. Wang, G. Qi, J. Wang, M. Shen, W. Li, *J. Catal.* **2013**, *297*, 56; c) V. Y. Borovkov, M. Jiang, Y. Fu, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5010.
- [233] S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7262.

- [234] L. Wang, W. Li, G. Qi, D. Weng, *J. Catal.* **2012**, 289, 21.
- [235] J. Engeldinger, C. Domke, M. Richter, U. Bentrup, *Appl. Catal., A* **2010**, 382, 303.
- [236] a) D. Yu, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li, *Chinese J. Catal.* **2019**, 40, 1375; b) S. Kannan, T. Venkov, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *Langmuir* **2004**, 20, 730.
- [237] a) D. M. Sung, Y. H. Kim, E. D. Park, J. E. Yie, *Res. Chem. Intermed.* **2010**, 36, 653; b) A. R. Keshavarz, M. Rezaei, F. Yaripour, *Powder Technol.* **2010**, 199, 176.
- [238] M. A. Armenta, R. Valdez, J. M. Quintana, R. Silva-Rodrigo, L. Cota, A. Olivas, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2018**, 43, 6551.
- [239] E. Catizzone, A. Aloise, E. Giglio, G. Ferrarelli, M. Bianco, M. Migliori, G. Giordano, *Catal. Commun.* **2021**, 149, 106214.
- [240] Y. Matsumura, *J. Catal.* **1989**, 117, 135.
- [241] M. Chen, Y. Lin, H. Lin, J. Lin, *J. Catal.* **2004**, 228, 259.
- [242] A. Vedyagin, Y. Kotolevich, P. Tsyru', N. A. nikov, E. Khramov, A. Nizovskii, *Int. J. Nanotechnol.* **2016**, 13, 185.
- [243] a) N. Shimoda, K. Faungnawakij, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal., A* **2010**, 378, 234; b) S. Mohan, P. Dinesha, S. Kumar, *Chem. Eng. J.* **2020**, 384, 123253.
- [244] N. Wang, Y. Quan, J. Zhao, H. Li, J. Ren, *Mol. Catal.* **2021**, 505, 111514.
- [245] T.-C. Chou, C.-C. Chang, H.-L. Yu, W.-Y. Yu, C.-L. Dong, J.-J. Velasco-Vélez, C.-H. Chuang, L.-C. Chen, J.-F. Lee, J.-M. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 2857.
- [246] H. Iwamoto, S. Kameoka, Y. Xu, C. Nishimura, A. P. Tsai, *J. Phys. Chem. Solids* **2019**, 125, 64.
- [247] V. Polliotto, S. Livraghi, A. Krukowska, M. V. Dozzi, A. Zaleska-Medynska, E. Selli, E. Giamello, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 27745.
- [248] A. García, P. J. Miguel, A. Ventimiglia, N. Dimitratos, B. Solsona, *Fuel* **2022**, 324, 124549.
- [249] S. Maity, M. Rana, B. Srinivas, S. Bej, G. Murali Dhar, T. Prasada Rao, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, 153, 121.
- [250] a) W. Li, M. Comotti, F. Schüth, *J. Catal.* **2006**, 237, 190; b) A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Appl. Catal., A* **1999**, 182, 9.
- [251] a) X. Chen, M. Chen, G. He, F. Wang, G. Xu, Y. Li, C. Zhang, H. He, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 27331; b) D. Kim, S. Jeong, J. Moon, *Nanotechnology* **2006**, 17, 4019.

- [252] R. Yamamoto, Y. Sawayama, H. Shibahara, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *J. Catal.* **2005**, *234*, 308.
- [253] a) L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal., A* **1999**, *183*, 35; b) X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu, *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *72*, 395; c) T. Chaieb, D. Brouri, S. Casale, J.-M. Krafft, T. Da Silva, C. Thomas, L. Delannoy, C. Louis, *Res. Chem. Intermed.* **2019**, *45*, 5877.
- [254] D. Chen, Z. Qu, S. Shen, X. Li, Y. Shi, Y. Wang, Q. Fu, J. Wu, *Catal. Today* **2011**, *175*, 338.
- [255] S. Dzwigaj, Y. Millot, J.-M. Krafft, N. Popovych, P. Kyriienko, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12552.
- [256] A. Sagaltchik, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, Berlin, 2020.
- [257] H. Beyer, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1976**, *72*, 674.
- [258] N. Popovych, P. Kyriienko, S. Soloviev, R. Baran, Y. Millot, S. Dzwigaj, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 29458.
- [259] J. Czaplinska, I. Sobczak, M. Ziolek, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12796.
- [260] J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal., B* **2004**, *54*, 137.
- [261] R. Bartolomeu, R. Bértolo, S. Casale, A. Fernandes, C. Henriques, P. Da Costa, F. Ribeiro, *Microporous Mesoporous Mat.* **2013**, *169*, 137.
- [262] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, *73*, 1755.
- [263] A. M. Ferraria, A. P. Carapeto, A. M. Botelho do Rego, *Vac.* **2012**, *86*, 1988.
- [264] V. K. Kaushik, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1991**, *56*, 273.
- [265] a) G. B. Hoflund, Z. F. Hazos, G. N. Salaita, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 11126; b) S. G. Aspromonte, M. D. Mizrahi, F. A. Schneeberger, J. M. R. López, A. V. Boix, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25433.
- [266] A. M. Fonseca, I. C. Neves, *Microporous Mesoporous Mat.* **2013**, *181*, 83.
- [267] a) G. Halbritter, W. Muehlthaler, H. Sperber, H. Diem, C. Dudeck, G. Lehmann, US4072717A. 1974; b) H. Diem, G. Matthias, A. Aicher, H. Haas, H. Schreiber, H. Sperber, US3928461A. 1973.
- [268] T. Baba, *Catal. Surv. Asia.* **2005**, *9*, 147.

- [269] X. He, X. Huang, Z. Wang, Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mat.* **2011**, *142*, 398.
- [270] K. Klier, *Adv. Catal.* **1982**, *31*, 243.
- [271] J. B. Hansen, P. E. Højlund Nielsen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley, 2008, S. 2920–2949.
- [272] T. Janke, *Dissertation*, RWTH Aachen University, Aachen, 2022.
- [273] M. V. Landau in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley, 2008, S. 119–160.
- [274] A. Yin, X. Guo, W.-L. Dai, K. Fan, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8523.
- [275] A. Wang, Y. Hsieh, Y. Chen, C. Mou, *J. Catal.* **2006**, *237*, 197.
- [276] B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1395.
- [277] M. Jiang, H. G. Karge, *Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2641.
- [278] E. A. Paukshtis, M. A. Yaranova, I. S. Batueva, B. S. Bal'zhinimaev, *Microporous Mesoporous Mat.* **2019**, *288*, 109582.
- [279] J.-P. Gallas, J.-M. Goupil, A. Vimont, J.-C. Lavalley, B. Gil, J.-P. Gilson, O. Miserque, *Langmuir* **2009**, *25*, 5825.
- [280] W. E. Farneth, R. J. Gorte, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.
- [281] L. Liu, L. Zhao, H. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16051.
- [282] D. Liu, P. Yuan, H. Liu, J. Cai, D. Tan, H. He, J. Zhu, T. Chen, *Appl. Clay Sci.* **2013**, *80-81*, 407.
- [283] C. U. I. Odenbrand, J. G. Brandin, G. Busca, *J. Catal.* **1992**, *135*, 505.
- [284] P. D. Coan, M. B. Griffin, P. N. Ciesielski, J. W. Medlin, *J. Catal.* **2019**, *372*, 311.
- [285] K. Hadjiivanov, *Adv. Catal.* **2014**, *57*, 99.
- [286] C. Torre-Abreu, M. F. Ribeiro, C. Henriques, G. Delahay, *Appl. Catal., B* **1997**, *12*, 249.
- [287] a) M. H. Ali, M. A. K. Azad, K. A. Khan, M. O. Rahman, U. Chakma, A. Kumer, *ACS omega* **2023**, *8*, 28133; b) L. Beckmann, S. Friedrich, D. Kaiser, B. Störr, F. Mertens, H. Atia, S. Wohlrab, J. Llorca, M. Bertau, *J. Ind. Eng. Chem.* **2024**, *137*, 402.
- [288] G. Gonçalves, M. K. Lenzi, O. Santos, L. Jorge, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 3697.

9 Appendix

9.1 Appendix zu Kapitel 4.1 Cu/H β Benchmark Katalysator

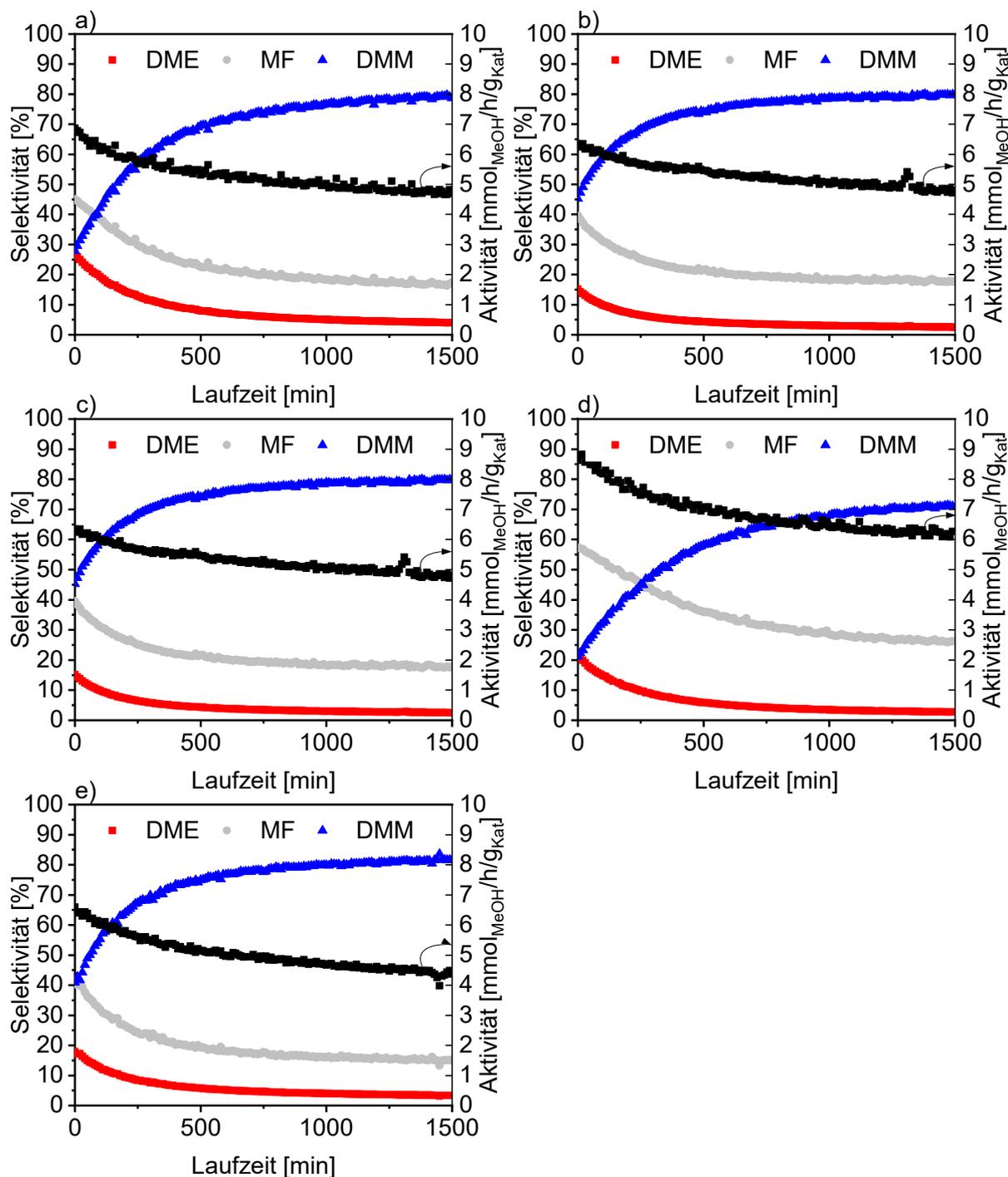


Abbildung 45. Katalytische Ergebnisse der NOD von Methanol zu DMM für verschiedene Batches des Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysators, welche im Rahmen der Studie von Mebrahtu et al.^[32] am a) 2019-12-01, b) 2020-02-06, c) 2020-02-11, d) 2020-02-17 und e) 2020-03-01 getestet wurden. In der Regel wurden die Cu1/H β (520)-Materialien direkt am Tag nach dem Kalzinieren in der Reaktion getestet. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min).

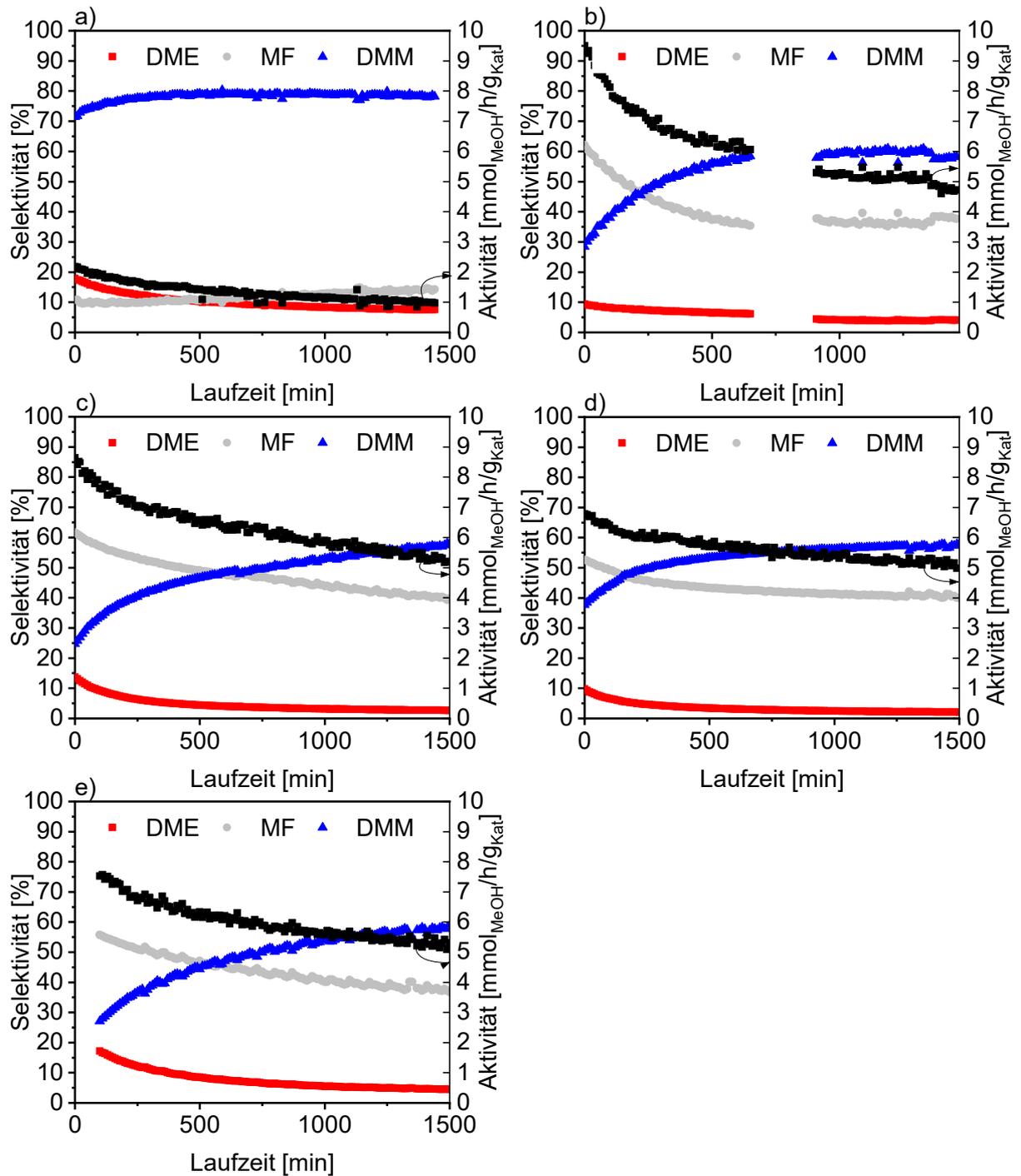


Abbildung 46. Katalytische Ergebnisse der NOD von Methanol zu DMM für verschiedene Batches des Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysators, welche am a) 2022-10-14, b) 2023-05-30, c) 2023-06-06, d) 2024-03-06 und e) 2024-04-18 getestet wurden, wobei d) und e) im Rahmen der Masterarbeit von Jens Fußhüller getestet wurden. In der Regel wurden die Cu1/H β (520)-Materialien direkt am Tag nach dem Kalzinieren in der Reaktion getestet. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min).

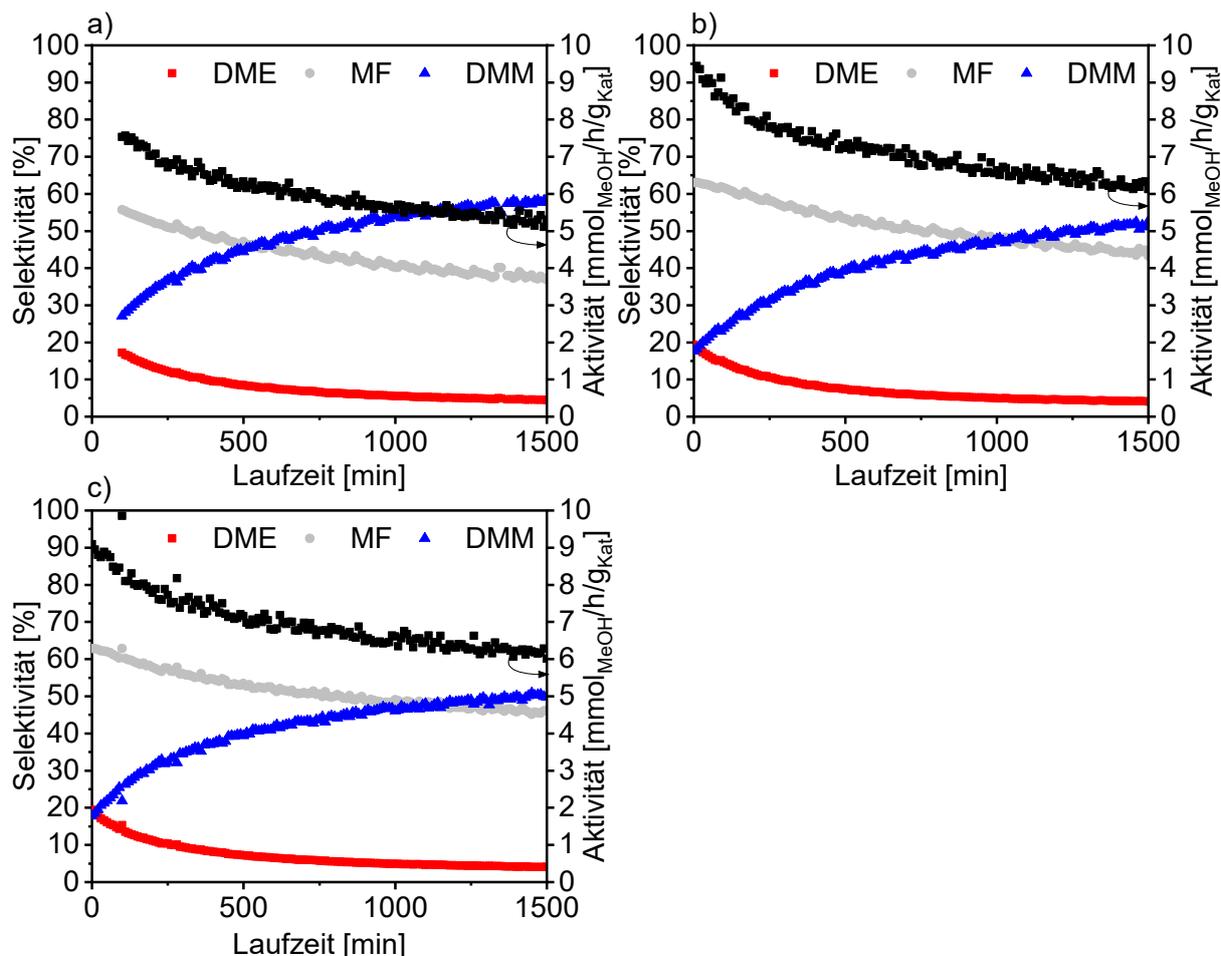


Abbildung 47. Katalytische Ergebnisse der NOD von Methanol zu DMM für den Benchmark Cu1/H β (520)-Katalysator, welcher a) am Tag nach dem Kalzinierungsschritt, b) nach Lagerung unter Umgebungsbedingungen für drei Wochen und c) nach Lagerung unter Ar Atmosphäre bei -18 °C für drei Wochen getestet wurde. Diese Daten wurden im Rahmen der Masterarbeit von Jens Fußhüller erhoben. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat.}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min).

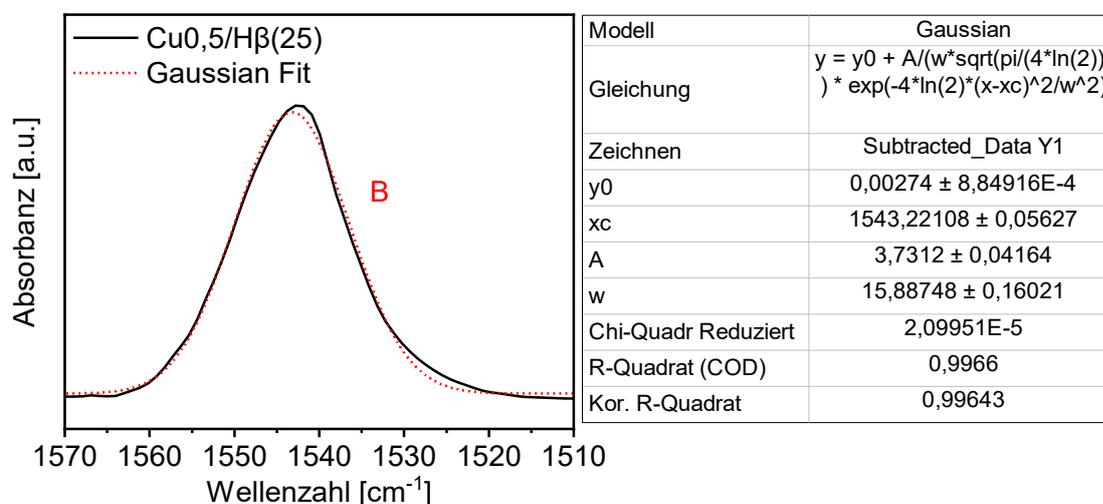


Abbildung 48. Integration der Pyridinschwingungen an Brønsted Säurezentren des Cu_{0,5}/H β (25).

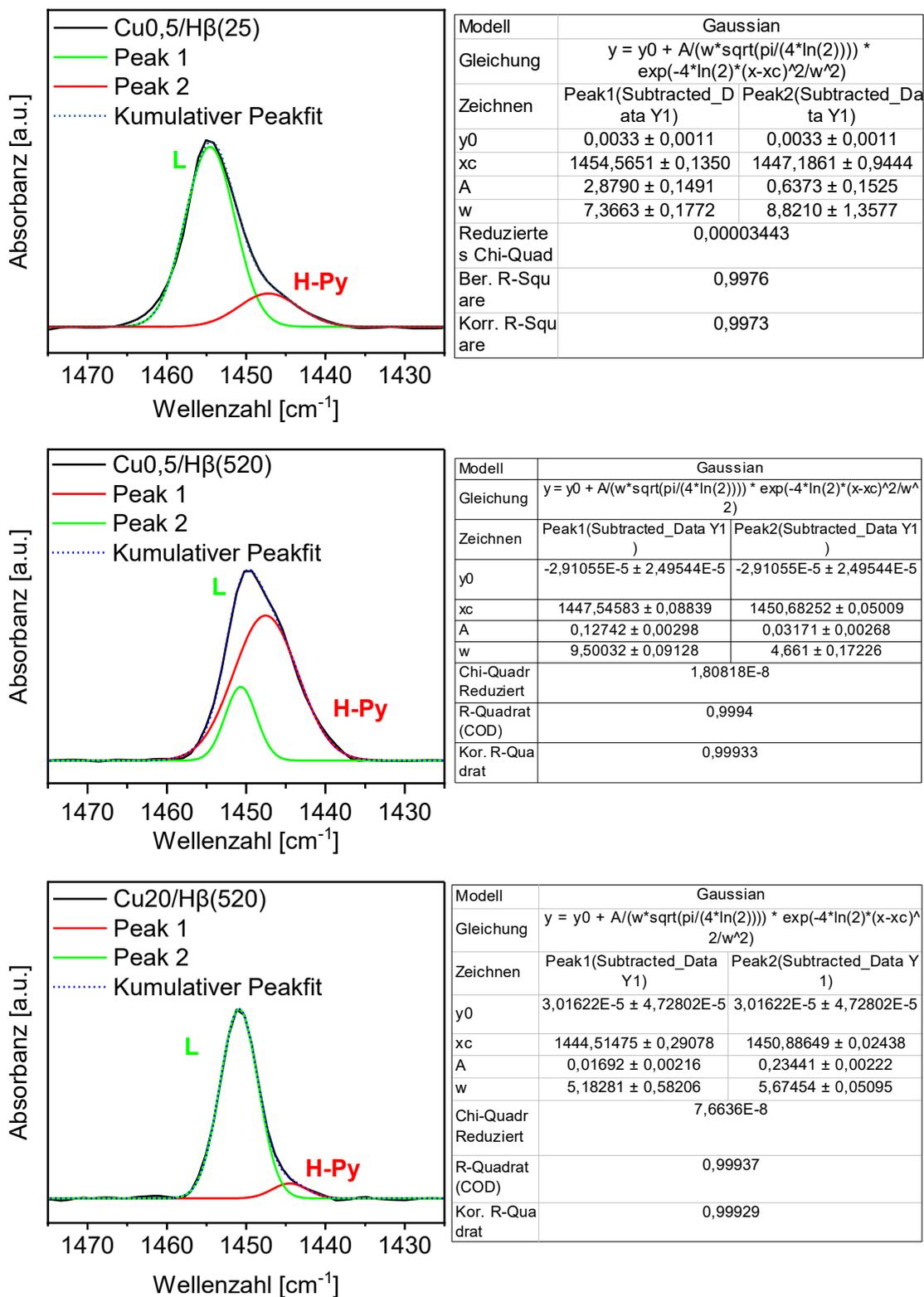


Abbildung 49. Dekonvolution der py-FTIR Signale zur Quantifizierung der Lewis Säurezentren.

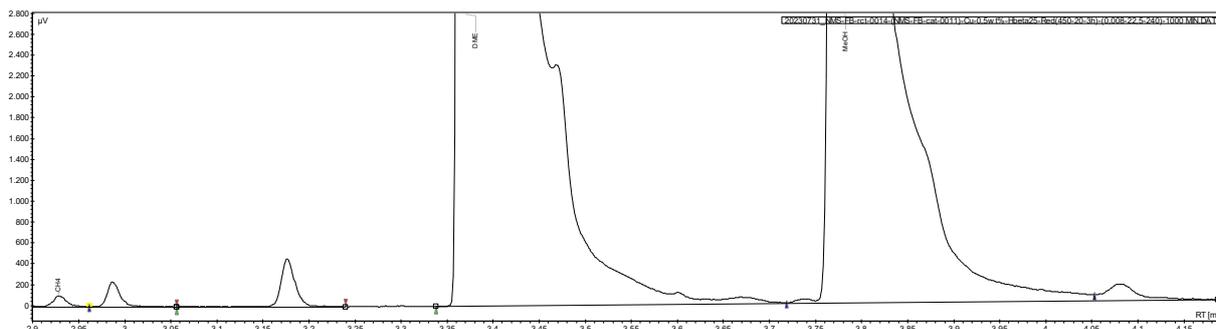


Abbildung 50. Beispielhaftes Chromatogramm des Produktstroms nach der nicht-oxidativen Umwandlung von Methanol über Cu_{0,5}/H β (25) nach 1000 min Laufzeit. Die Hauptsignale sind Methanol sowie das Produkt DME, während nur Spuren von Methan und kurzen Kohlenwasserstoffen (KW, C₂-C₄) detektiert werden (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21. Quantifizierung des Chromatogramms des Produktstroms nach der nicht-oxidativen Umwandlung von Methanol über Cu_{0,5}/H β (25) nach 1000 min Laufzeit. Für Methan sowie die kurzen KW (C₂-C₄) werden lediglich Spuren von << 1% detektiert.

Eintrag Nr.	Chemikalie	Retentionszeit [min]	Intensität [µV]	Fläche [µV.min]	Flächenanteil [%]
1	CH ₄	2,93	106,6	1,8	0,004
2	Kurze KW	2,99	237,9	4,0	0,010
3	Kurze KW	3,18	457,9	8,5	0,021
4	DME	3,37	1757669,9	35696,1	86691,00
5	Methanol	3,78	245983,3	5459,2	13258,00
6	Kurze KW	4,08	158,4	6,6	0,016
Gesamt			2004613,9	41176,3	100,000

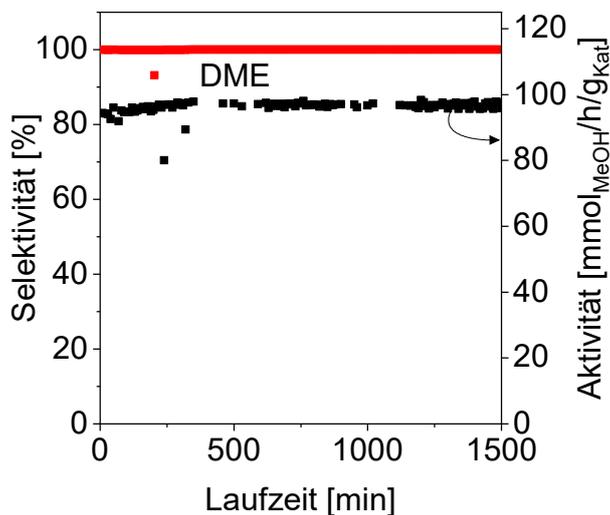


Abbildung 51. Nicht-oxidative Umsetzung von Methanol über H β (25). Reaktionsbedingungen: 240 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

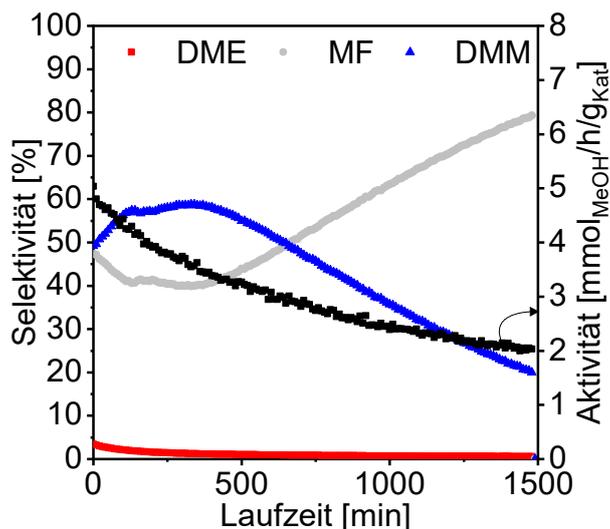


Abbildung 52. Nicht-oxidative Umsetzung von Methanol über Cu₂₀/H β (520). Reaktionsbedingungen: 240 °C, 1 atm, GHSV = 72572 mL/h/g_{kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

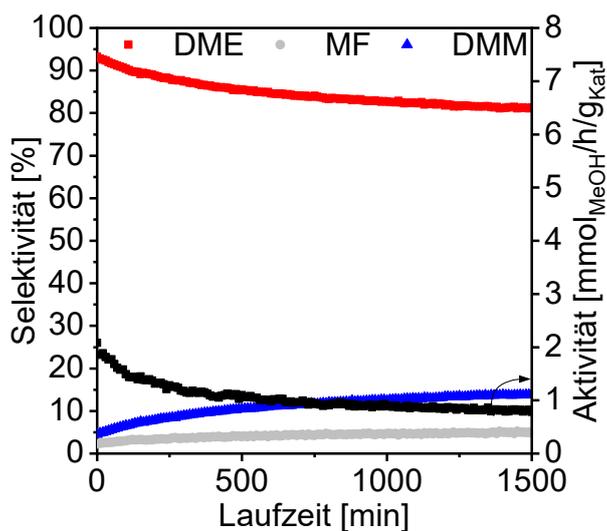


Abbildung 53. Nicht-oxidative Umsetzung von Methanol über eine physische Mischung von CuO und H β (520) mit einem Cu-Gehalt von 20 Gew.-%. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

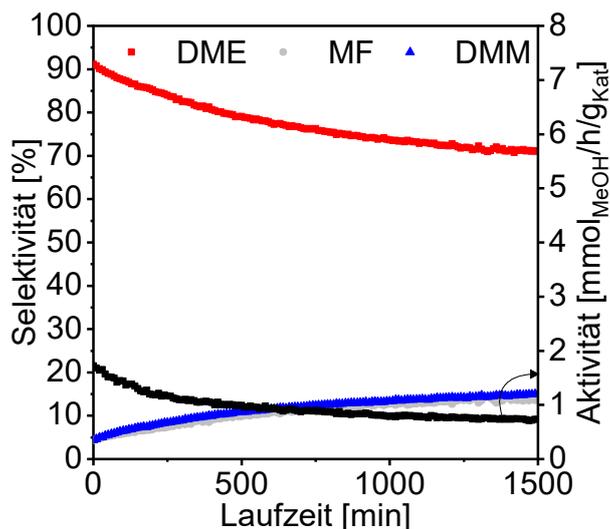


Abbildung 54. Nicht-oxidative Umsetzung von Methanol über den H β (520)-Zeolithen. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

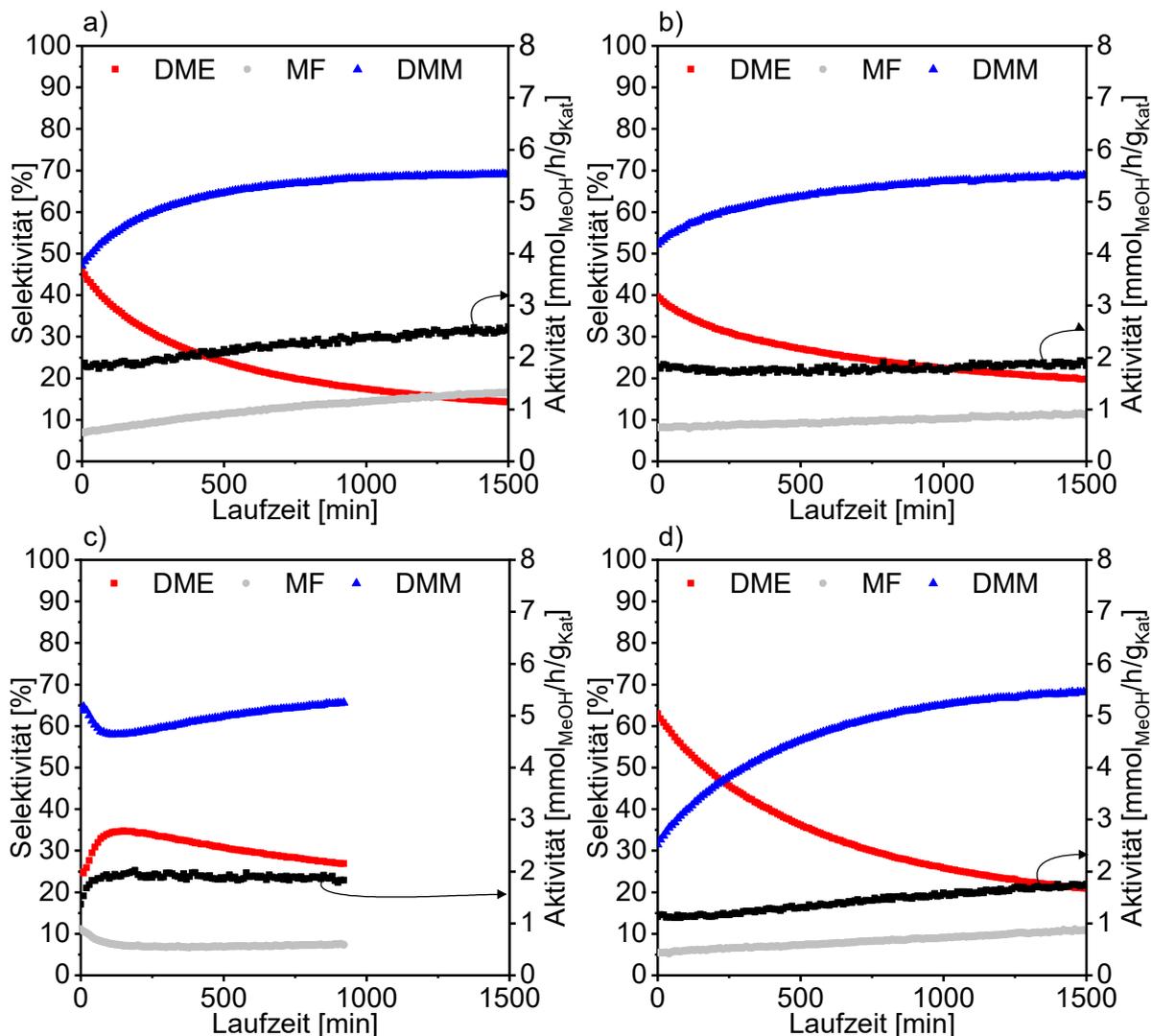


Abbildung 55. Vorstudien zur Optimierung der IWI-Synthesemethode des Cu₁Zr_{7,4}/H β (520)-Katalysators in der NOD von Methanol zu DMM. a) sequenzielle IWI (erst Zr, dann Cu) mit Kalzinierung sowohl nach Zr- als auch Cu-IWI, reduziert; b) sequenzielle IWI (erst Zr, dann Cu) mit Kalzinierung erst nach Cu-IWI, reduziert; c) wie a), nur Zr-IWI, reduziert; d) wie a), nur Cu-IWI, reduziert.

ohne Reduktion; d) Co-IWI (Zr und Cu gleichzeitig), reduziert. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h/g_{Kat}, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, optionale in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min) wo angegeben. Ein ungeplanter Ausfall des GC hat zum vorzeitigen Abbruch bei c) geführt.

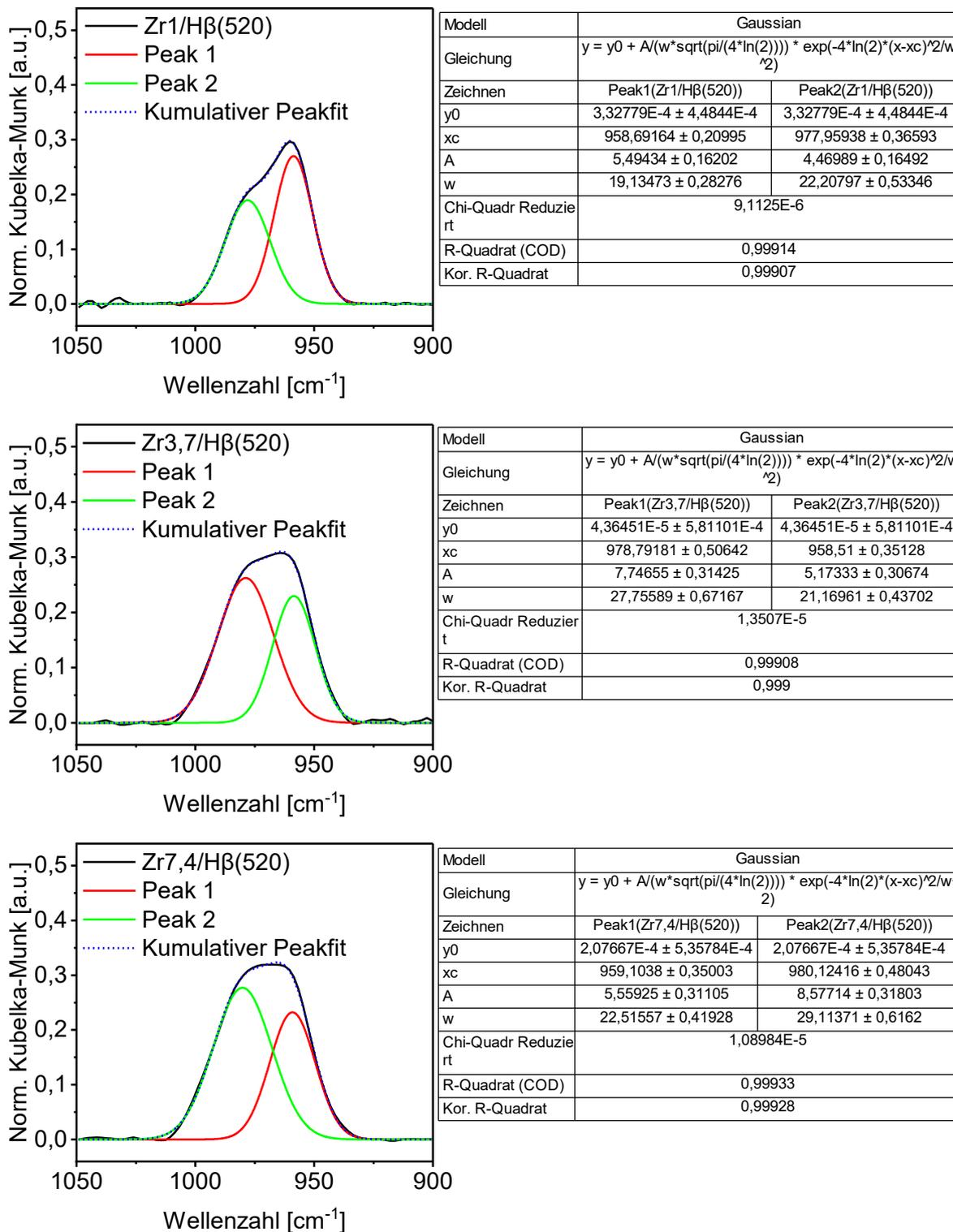


Abbildung 56: Dekonvolution der DRIFTS Signale im Bereich 900 – 1050 cm^{-1} der Zr/Hβ(520)-Katalysatoren.

Tabelle 22. Intensitäten der dekonvoluierten Gaussian Fits bei den angegebenen Wellenzahlen der Zr/H β (520)-Materialien sowie das Verhältnis der Intensität bei 979 vs. 960 cm^{-1} (I_{979}/I_{960}).

Wellenzahl [cm^{-1}]	Norm. Kubelka-Munk Intensitäten [a.u.]		
	Zr1/H β (520)	Zr3,7/H β (520)	Zr7,4/H β (520)
960	0,27	0,23	0,23
979	0,19	0,26	0,28
Verhältnis I_{979}/I_{960}	0,70	1,14	1,19

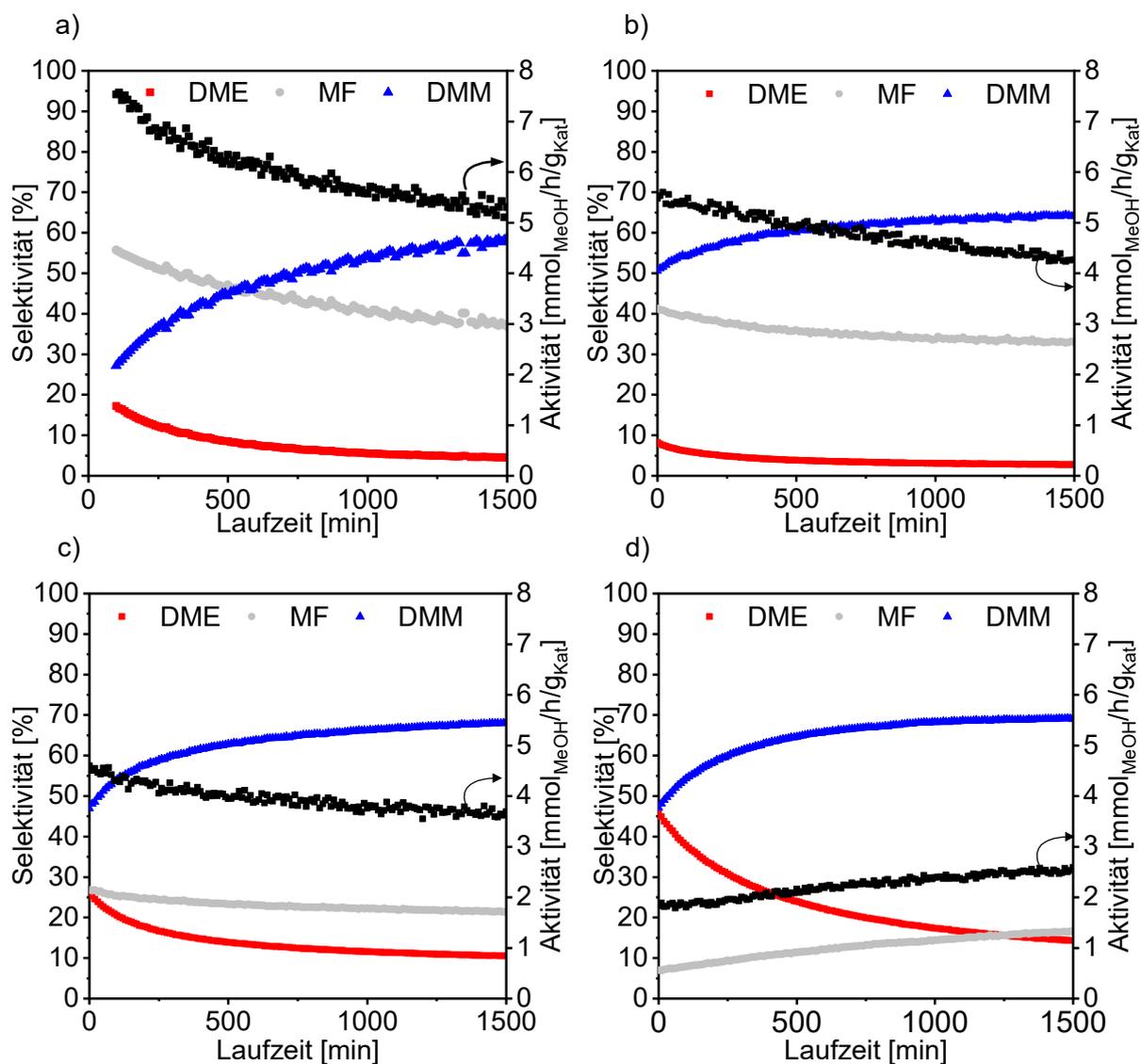


Abbildung 57. Katalytische Ergebnisse in der NOD von Methanol zu DMM über a) Cu1/H β (520), b) Cu1Zr1/H β (520), Cu1Zr3,7/H β (520), Cu1Zr7,4/H β (520). Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 $\text{mL/h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min , in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min).

9.2 Appendix zu Kapitel 4.2 Neue aktive, dehydrierende Metalle

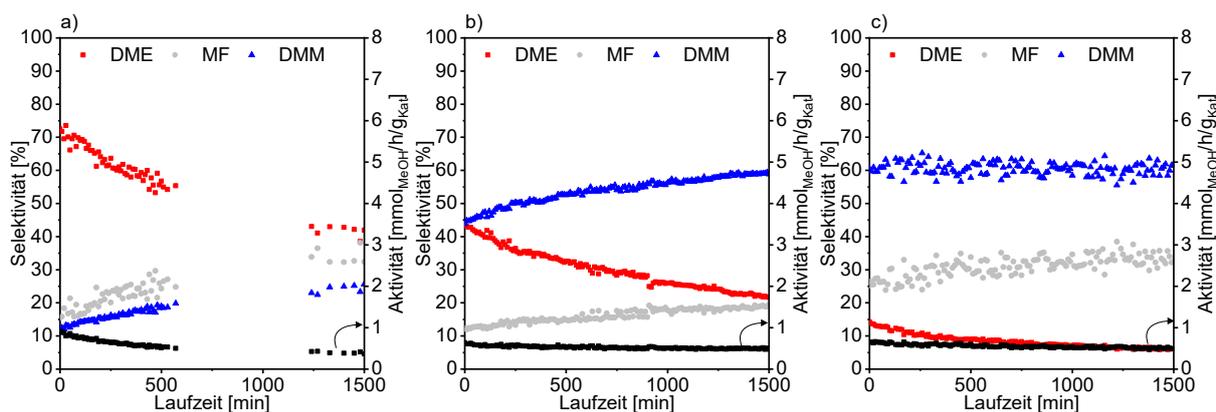


Abbildung 58. Katalytische Ergebnisse in der NOD von Methanol zu DMM über a) Ag1/H β (520), b) Ag5/H β (520), c) Ag20/H β (520). Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 14549 mL/h \cdot g $_{\text{kat}}$, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min).

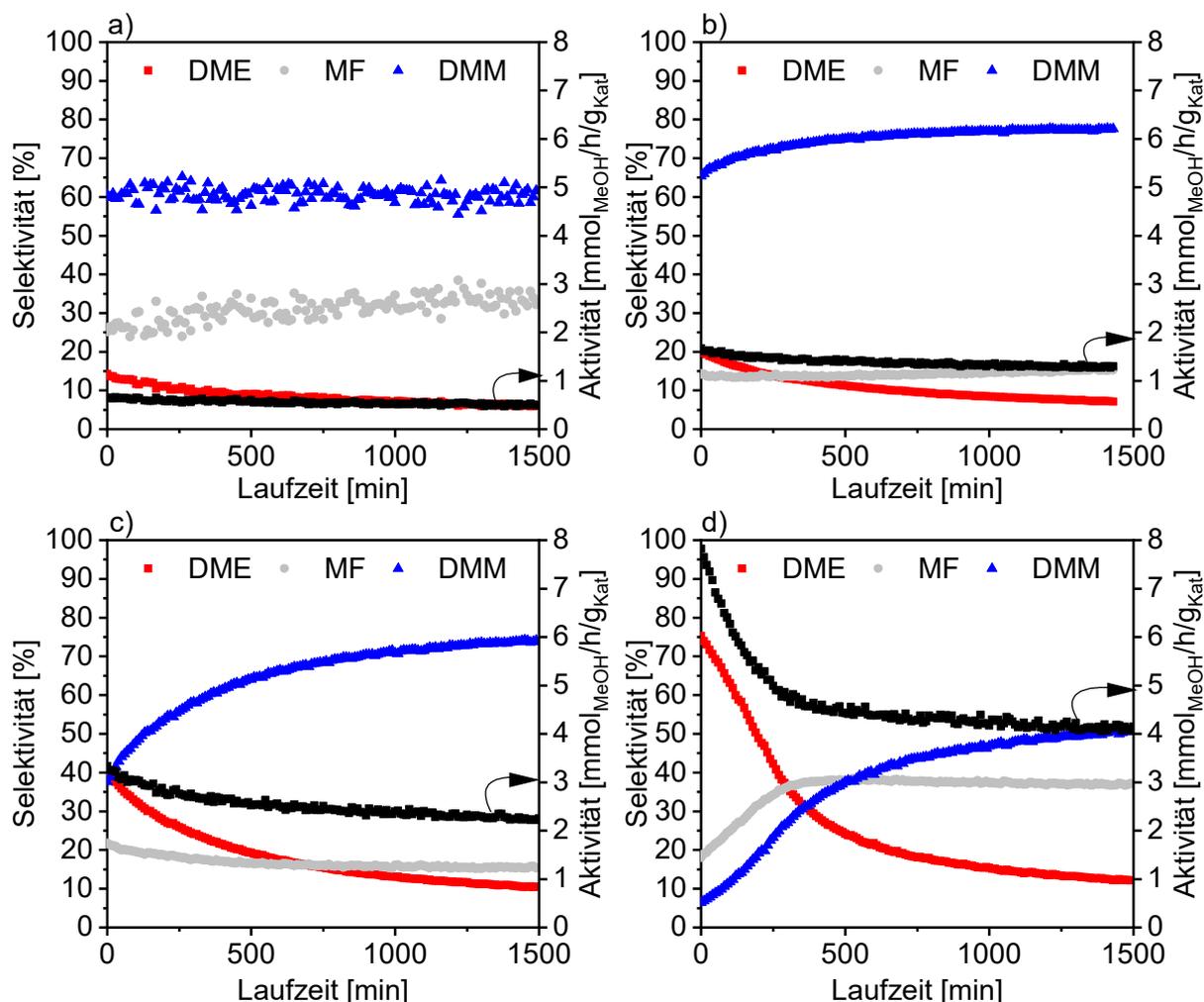


Abbildung 59. Ergebnisse in der NOD von Methanol zu DMM über Ag20/H β (520) bei einer Reaktionstemperatur von a) 200 °C, b) 220 °C, c) 240 °C, d) 280 °C. Reaktionsbedingungen: 1 atm, GHSV = 14549 mL/h \cdot g $_{\text{kat}}$, 0,1 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N_2 -Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H_2 -Flussrate = 20 mL/min).

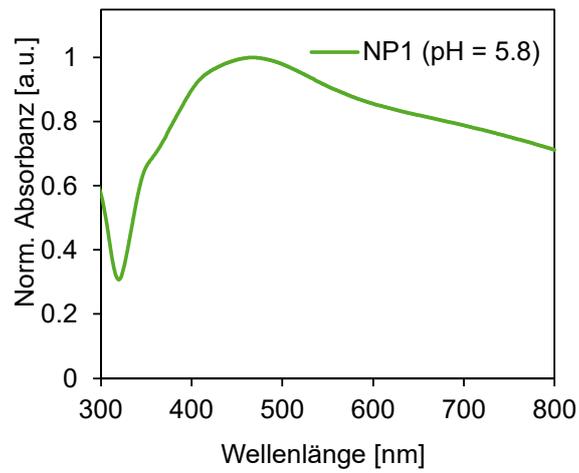


Abbildung 60. UV/Vis-Spektrum der Ag-NP-Dispersion, welche bei einem pH-Wert von 5,8 hergestellt wurde. Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren der Ag-NP-Dispersionen von Sagaltchik^[256] kann die Größe der Ag-NP anhand der Form und der Position des Maximums des jeweiligen UV/Vis-Absorptionsspektrums auf ungefähr 80 nm geschätzt werden.

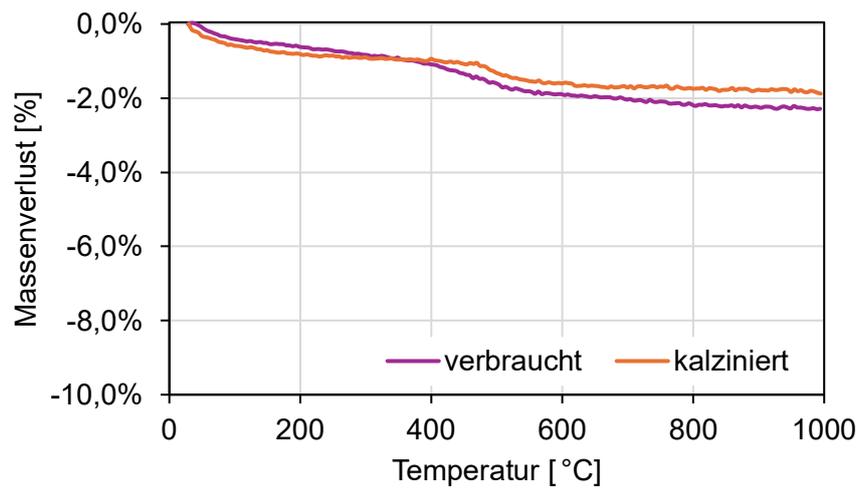


Abbildung 61. TG-Analyse des kalzinierten und in der Reaktion verbrauchten Ag₂₀/Hβ(520)-Katalysators.

9.3 Appendix zu Kapitel 4.3 Neue Trägermaterialien

Tabelle 23. Physikochemische Eigenschaften der CuZnAl-Mischoxid Katalysatoren. Der Cu- und Zn-Anteil wurde jeweils mittels ICP-OES bestimmt. Auf Basis der N_2 -Physisorptionsergebnisse wurde das Porenvolumen (V_P) bestimmt und die spezifische Oberfläche (S_{BET}) nach der BET-Methode berechnet.

Katalysator	Cu		Zn		S_{BET} [m ² /g]	V_P [mL/g]
	Anteil _{theo}	Anteil _{ICP-OES}	Anteil _{theo}	Anteil _{ICP-OES}		
Cu3/Al₂O₃	3 Gew.-%	2,4 Gew.-%	-	-	189	0,27
Cu3Zn3Al	3 mol-%	2,3 mol-%	3 mol-%	2,3 mol-%	195	0,28
Cu15Zn15Al	15 mol-%	13,7 mol-%	15 mol-%	11,8 mol-%	126	0,36
Cu30Zn30Al	30 mol-%	28,3 mol-%	30 mol-%	21,8 mol-%	52	0,19

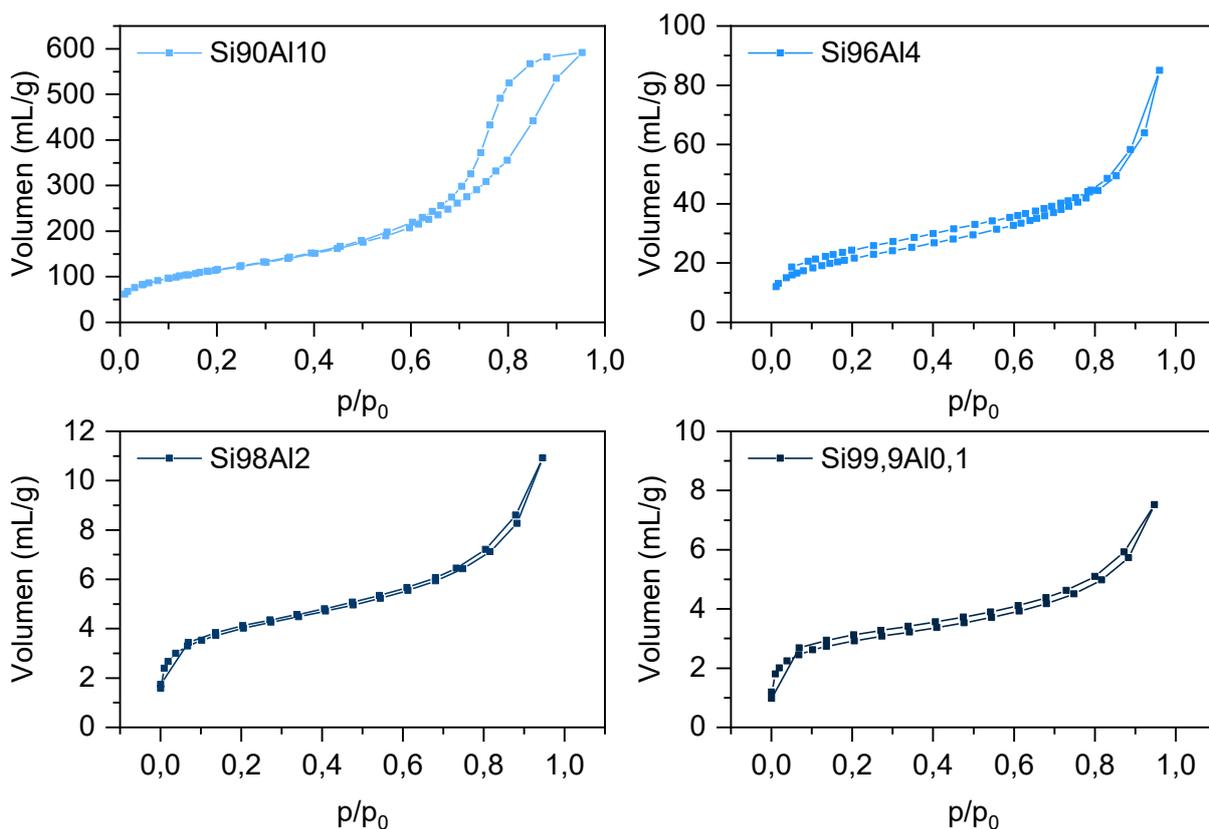


Abbildung 62. N_2 -Physisorptionsisothermen der ASAs mit unterschiedlichem Si:Al-Verhältnis.

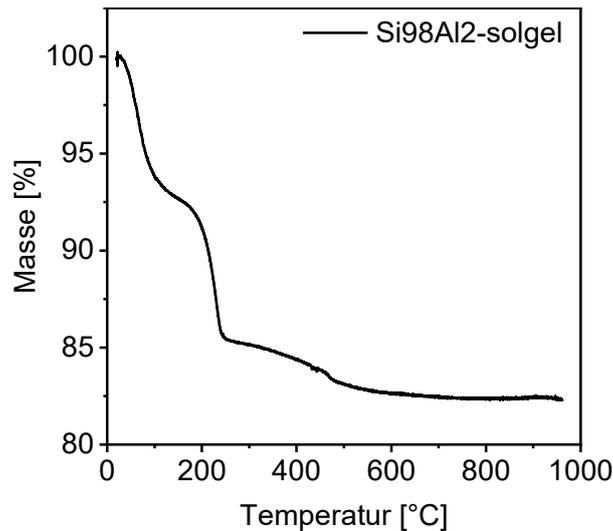


Abbildung 63. TG des Si98Al2-Sol-Gel-Materials an Luft. Das Material wurde vor der TG-Messung bei 110 °C über Nacht getrocknet (nicht kalziniert). Der Masseverlust erfolgt in drei Schritten: 1) bis 125 °C (- 7 Gew.-%), 2) bis 250 °C (- 7,5 Gew.-%) und 3) bis 500 °C (- 2,5 Gew.-%). Vermutlich verdampfen im ersten Schritt bis 125 °C Wasser und Ethanol. Für die beiden letzten Stufen des Massenverlusts bis 250 bzw. 500 °C kann vermutet werden, dass Nitrate aus dem $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -Präkursor sowie stark adsorbiertes Ethanol aus der Gel-Matrix entfernt werden.^[288] Da von 500 °C bis 1000 °C kein signifikanter Masseverlust unter Luft stattfindet, kann angenommen werden, dass ab 500 °C alle Präkursoren zersetzt und entfernt sind.

Tabelle 24. Mittels NH_3 -TPD quantifizierte Säurekonzentrationen. Die Temperatur des jeweiligen NH_3 Desorptionsmaximums ($T_{\text{NH}_3\text{-des}}$) ist ein Maß für die Stärke der jeweiligen Säurezentren. Die Signale bei ca. 110 °C werden der Desorption von physisorbiertem NH_3 zugeordnet und deshalb nicht für die Quantifizierung der Säurezentren berücksichtigt. Die Säurekonzentrationen für die jeweiligen $T_{\text{NH}_3\text{-des}}$ wurde über das Integral der dekonvoluierten Gaussian-Fits bestimmt.

Mischoxid	Säurekonzentration [$\mu\text{mol/g}$]				
	Phys. NH_3	Sehr schwach	Schwach	Mittel	Stark
$T_{\text{NH}_3\text{-des}}$	110 °C	158 °C	260 °C	-	607 °C
Si90Al10	156	213	488	-	464
$T_{\text{NH}_3\text{-des}}$	113 °C	-	-	329 °C	459 °C
Si96Al4	410	-	-	21	1207
$T_{\text{NH}_3\text{-des}}$	111 °C	-	-	329 °C	492 °C
Si98Al2	279	-	-	20	746
$T_{\text{NH}_3\text{-des}}$	109 °C	-	-	338 °C	586 °C
Si99,9Al0,1	451	-	-	49	798

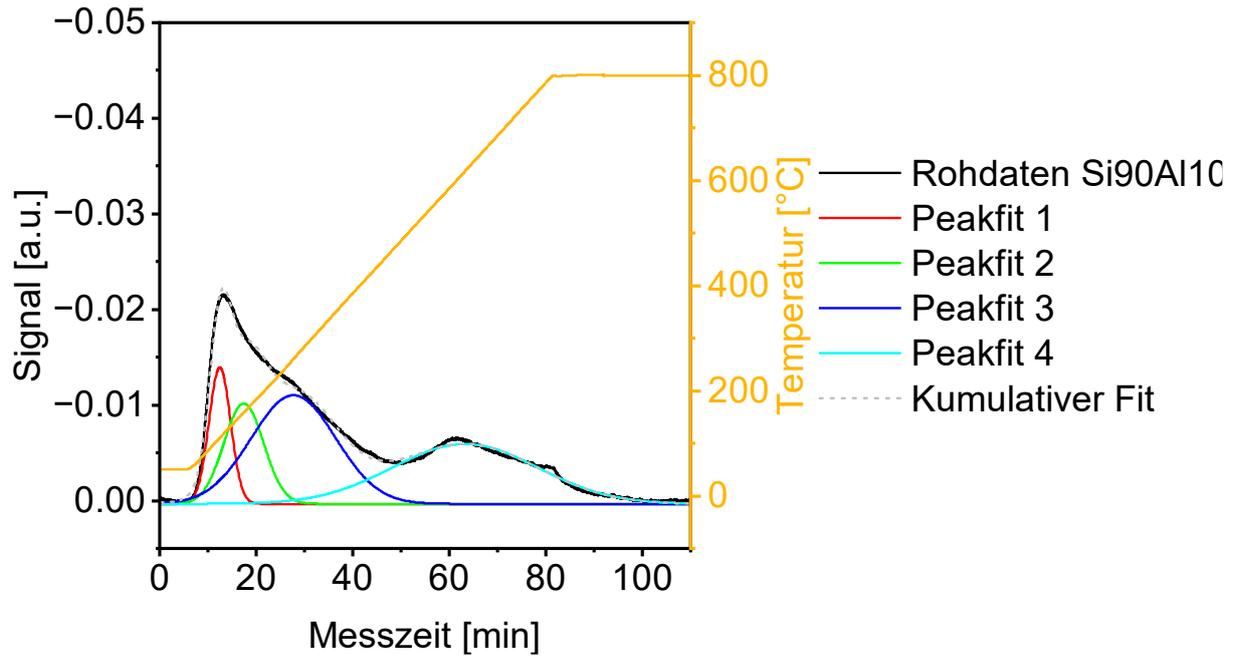


Abbildung 64. Dekonvolution und Peakfits der NH_3 -TPD Daten des Si90Al10 -Mischoxids.

Tabelle 25. Ergebnisse der NH_3 -TPD Fits des Si90Al10 -Mischoxids.

Material	Si90Al10			
Modell	Gaussian			
Gleichung	$y = y_0 + A/(w \cdot \sqrt{\pi/(4 \cdot \ln(2))}) \cdot \exp(-4 \cdot \ln(2) \cdot (x-x_c)^2/w^2)$			
Peakfit	Peakfit1	Peakfit2	Peakfit3	Peakfit4
y0	$3,3902\text{E-}4 \pm$	$3,3902\text{E-}4 \pm$	$3,3902\text{E-}4 \pm$	$3,3902\text{E-}4 \pm$
	$1,3442\text{E-}5$	$1,3442\text{E-}5$	$1,3442\text{E-}5$	$1,3442\text{E-}5$
xc	$12,4615 \pm 0,0124$	$17,4229 \pm 0,1235$	$27,7340 \pm 0,1291$	$63,2663 \pm 0,0548$
A	$-0,0798 \pm 0,0029$	$-0,1084 \pm 0,0058$	$-0,2487 \pm 0,0037$	$-0,2364 \pm 0,0012$
w	$5,2565 \pm 0,0558$	$9,7063 \pm 0,2504$	$20,5622 \pm 0,1842$	$35,4540 \pm 0,1508$
R-Quadrat	0,99539			

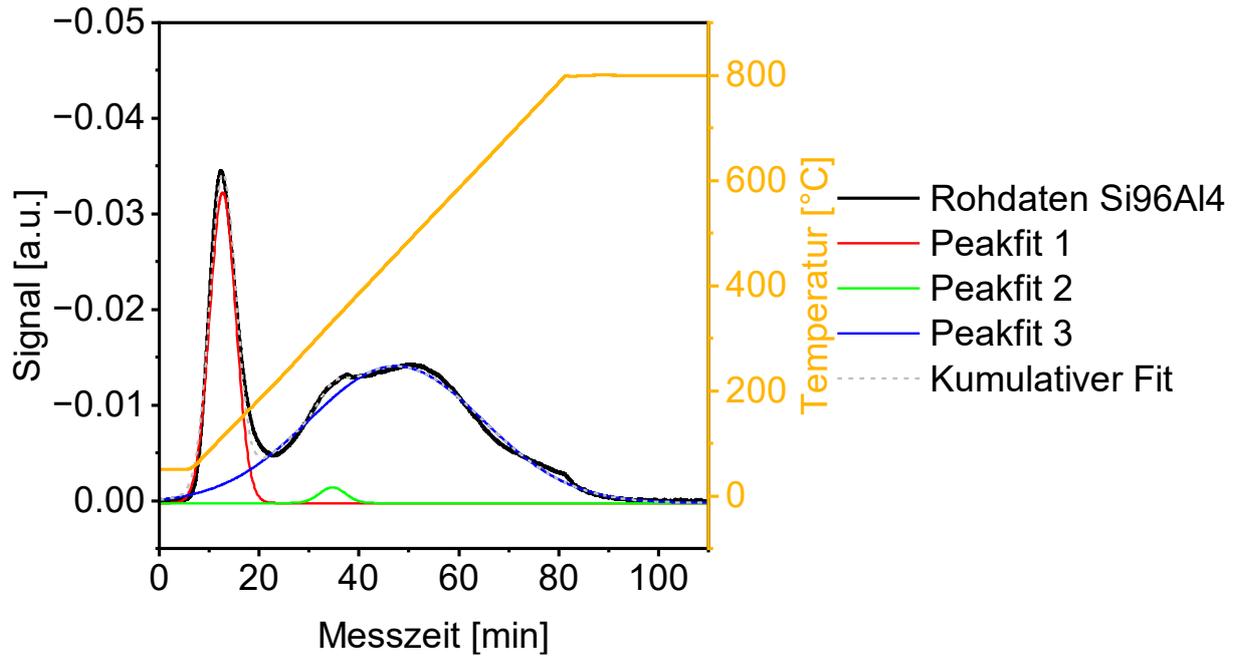


Abbildung 65. Dekonvolution und Peakfits der NH_3 -TPD Daten des Si96Al4-Mischoxids.

Tabelle 26. Ergebnisse der NH_3 -TPD Fits des Si96Al4-Mischoxids.

Material	Si96Al4		
Modell	Gaussian		
Gleichung	$y = y_0 + A/(w \cdot \sqrt{\pi/(4 \cdot \ln(2))}) \cdot \exp(-4 \cdot \ln(2) \cdot (x-x_c)^2/w^2)$		
Peakfit	Peakfit1	Peakfit2	Peakfit3
y0	$2,543\text{E-}4 \pm 1,8483\text{E-}5$	$2,543\text{E-}4 \pm 1,8483\text{E-}5$	$2,543\text{E-}4 \pm 1,8483\text{E-}5$
xc	$12,7130 \pm 0,0046$	$34,6885 \pm 0,09216$	$47,4154 \pm 0,03626$
A	$-0,21217 \pm 4,01779\text{E-}4$	$-0,01071 \pm 4,82825\text{E-}4$	$-0,62474 \pm 0,00201$
w	$6,1303 \pm 0,01162$	$6,1419 \pm 0,24897$	$40,9546 \pm 0,10023$
R-Quadrat	0,99177		

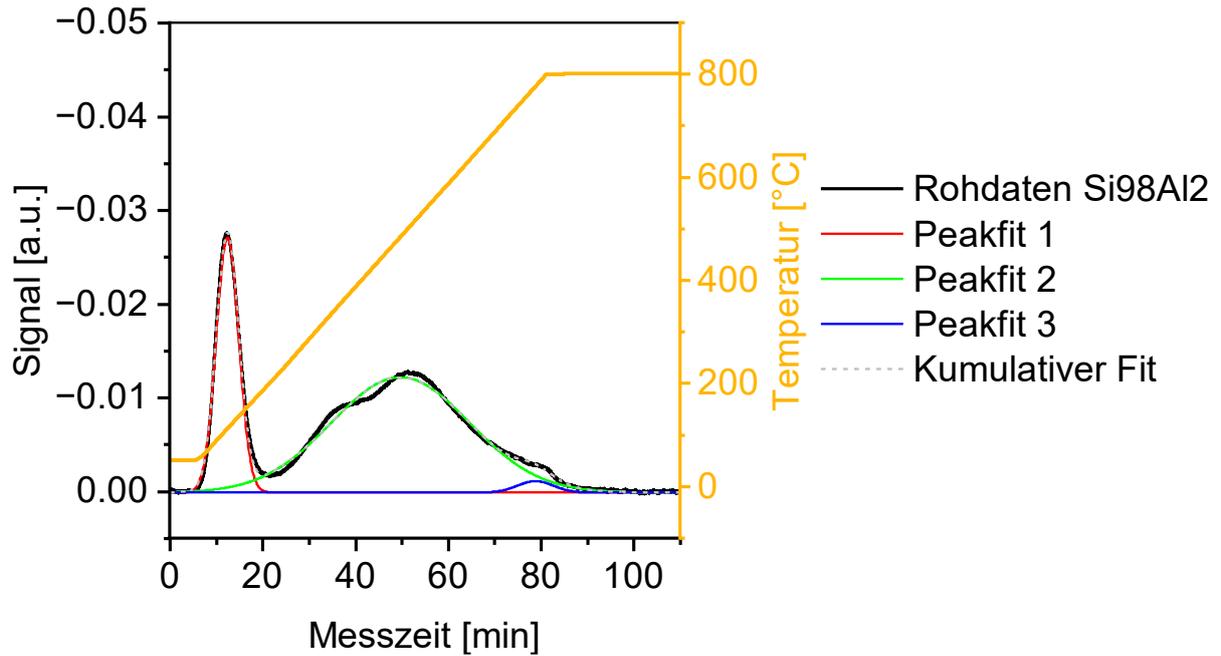
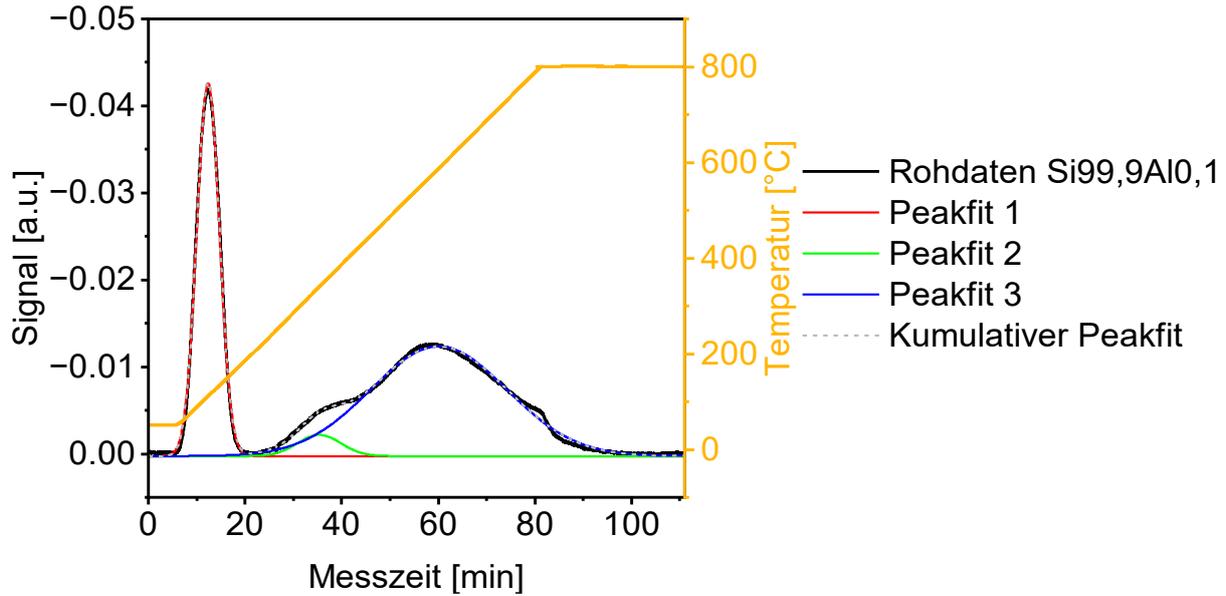


Abbildung 66. Dekonvolution und Peakfits der NH_3 -TPD Daten des Si98Al2 -Mischoxids.

Tabelle 27. Ergebnisse der NH_3 -TPD Fits des Si98Al2 -Mischoxids.

Material	Si98Al2		
Modell	Gaussian		
Gleichung	$y = y_0 + A/(w \cdot \sqrt{\pi/(4 \cdot \ln(2))}) \cdot \exp(-4 \cdot \ln(2) \cdot (x-x_c)^2/w^2)$		
Zeichnen	Peak1(Subtracted_Data Y4)	Peak2(Subtracted_Data Y4)	Peak3(Subtracted_Data Y4)
y0	$1,284\text{E-}4 \pm 1,10437\text{E-}5$	$1,284\text{E-}4 \pm 1,10437\text{E-}5$	$1,284\text{E-}4 \pm 1,10437\text{E-}5$
xc	$12,4604 \pm 0,00346$	$49,7304 \pm 0,02166$	$78,8055 \pm 0,1017$
A	$-0,16541 \pm 2,32859\text{E-}4$	$-0,45871 \pm 0,00101$	$-0,01167 \pm 3,65882\text{E-}4$
w	$5,7205 \pm 0,0085$	$35,0512 \pm 0,06882$	$9,0153 \pm 0,26077$
R-Quadrat	0,99444		

Abbildung 67. Dekonvolution und Peakfits der NH_3 -TPD Daten des $\text{Si}_{99,9}\text{Al}_{0,1}$ -Mischoxids.Tabelle 28. Ergebnisse der NH_3 -TPD Fits des $\text{Si}_{99,9}\text{Al}_{0,1}$ -Mischoxids.

Material	Si99,9Al0,1		
Modell	Gaussian		
Gleichung	$y = y_0 + A/(w \cdot \sqrt{\pi/(4 \cdot \ln(2))}) \cdot \exp(-4 \cdot \ln(2) \cdot (x-x_c)^2/w^2)$		
Peakfit	Peakfit1	Peakfit2	Peakfit3
y0	$2,594\text{E-}4 \pm 9,6568\text{E-}6$	$2,594\text{E-}4 \pm 9,6568\text{E-}6$	$2,594\text{E-}4 \pm 9,6568\text{E-}6$
xc	$12,3649 \pm 0,00179$	$35,3426 \pm 0,04896$	$60,1010 \pm 0,02193$
A	$-0,2518 \pm 2,01203\text{E-}4$	$-0,02747 \pm 4,41921\text{E-}4$	$-0,44556 \pm 9,6109\text{E-}4$
w	$5,5203 \pm 0,00452$	$10,5776 \pm 0,13223$	$33,2084 \pm 0,06558$
R-Quadrat	0,9979		

Tabelle 29. Cu-Beladung der Cu/SiAl-Katalysatoren, die mittels ICP-OES bestimmt wurde.

Katalysator	Cu-Beladung [Gew.-%]
Cu3/Si90Al10	2,51
Cu3/Si96Al4	2,61
Cu3/Si98Al2	2,49
Cu3/Si99,9Al0,1	2,45
Cu1/Si98Al2	0,83
Cu0,5/Si98Al2	0,36

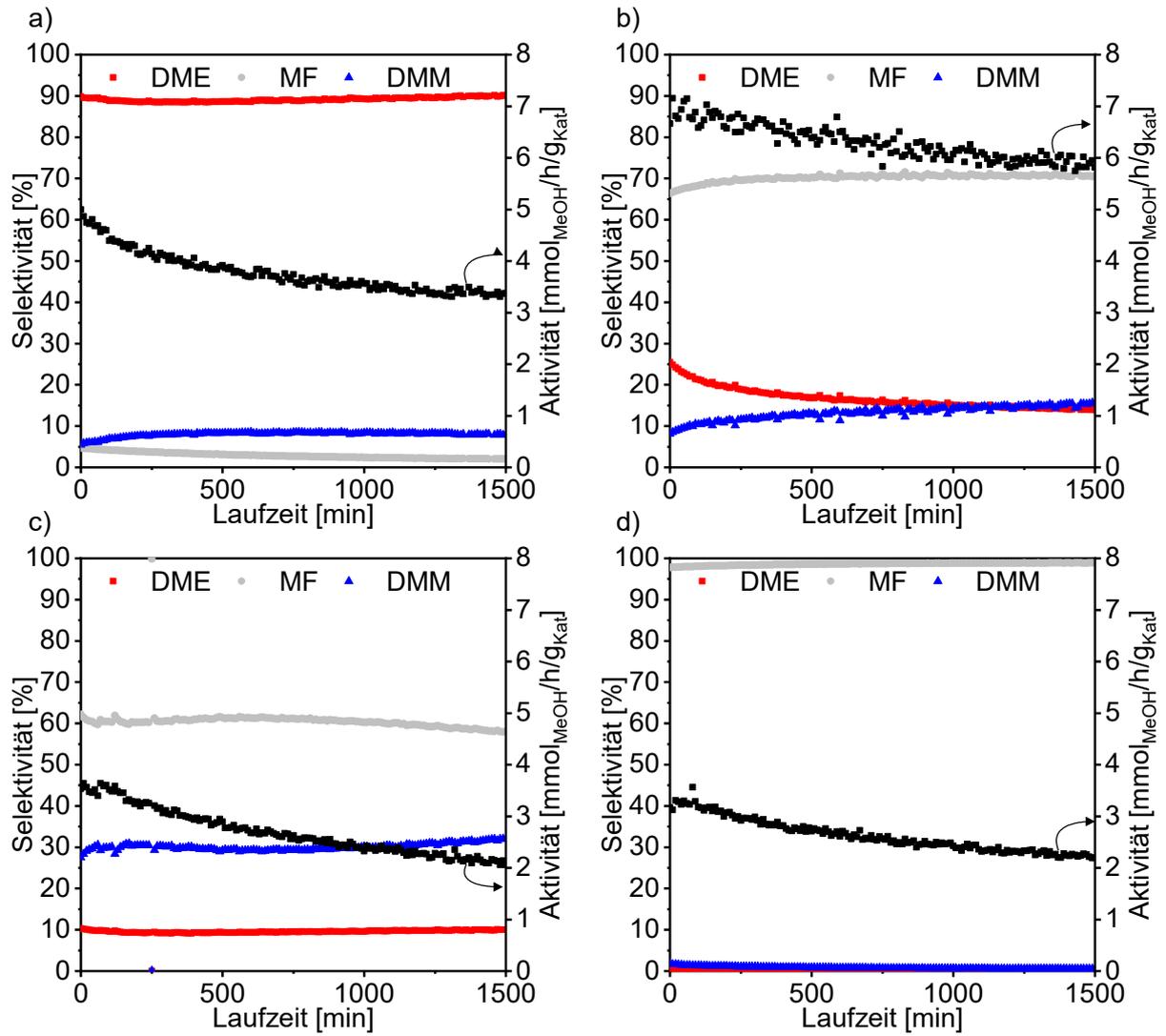


Abbildung 68. Ergebnisse in der NOD von Methanol zu DMM über a) Cu₃/Si₉₀Al₁₀, b) Cu₃/Si₉₆Al₄, c) Cu₃/Si₉₈Al₂, d) Cu₃/Si_{99,9}Al_{0,1}. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7274 mL/h/g_{kat.}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

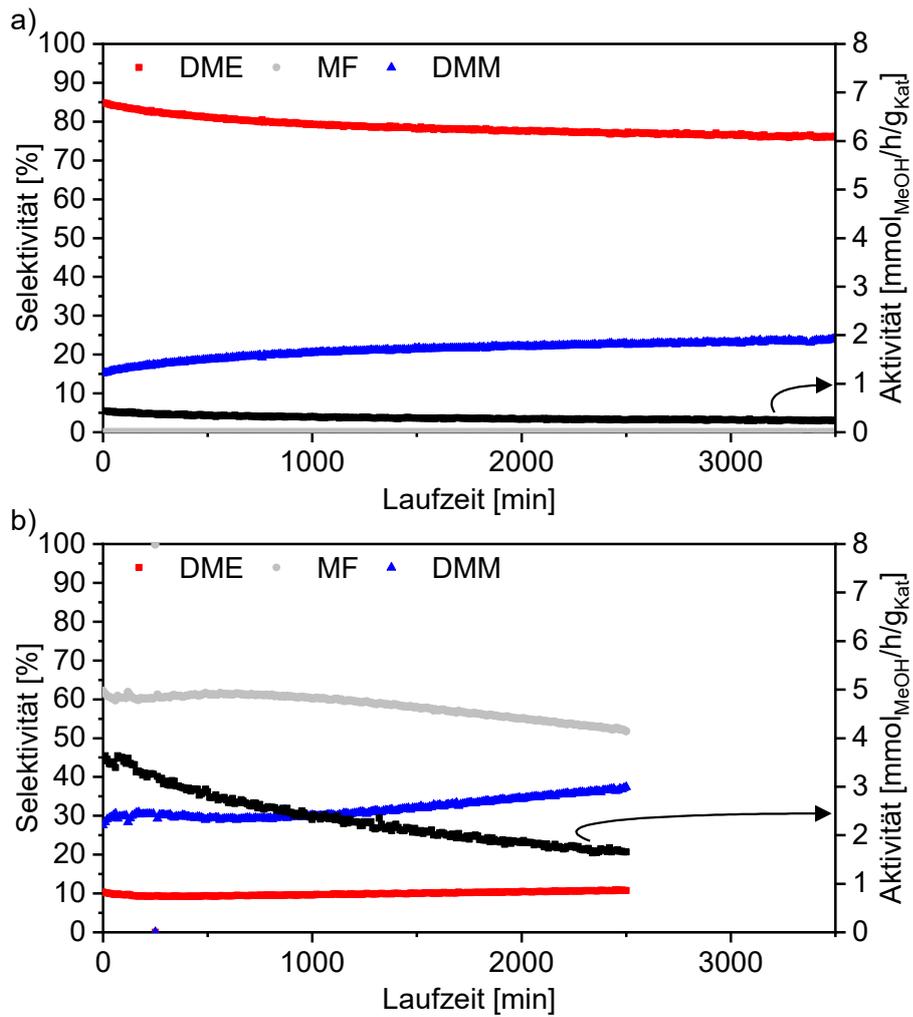


Abbildung 69. Langzeitreaktionsverläufe für a) Cu_{0,5}/Si₉₈Al₂ und b) Cu₃/Si₉₈Al₂. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7274 mL/h/g_{Kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

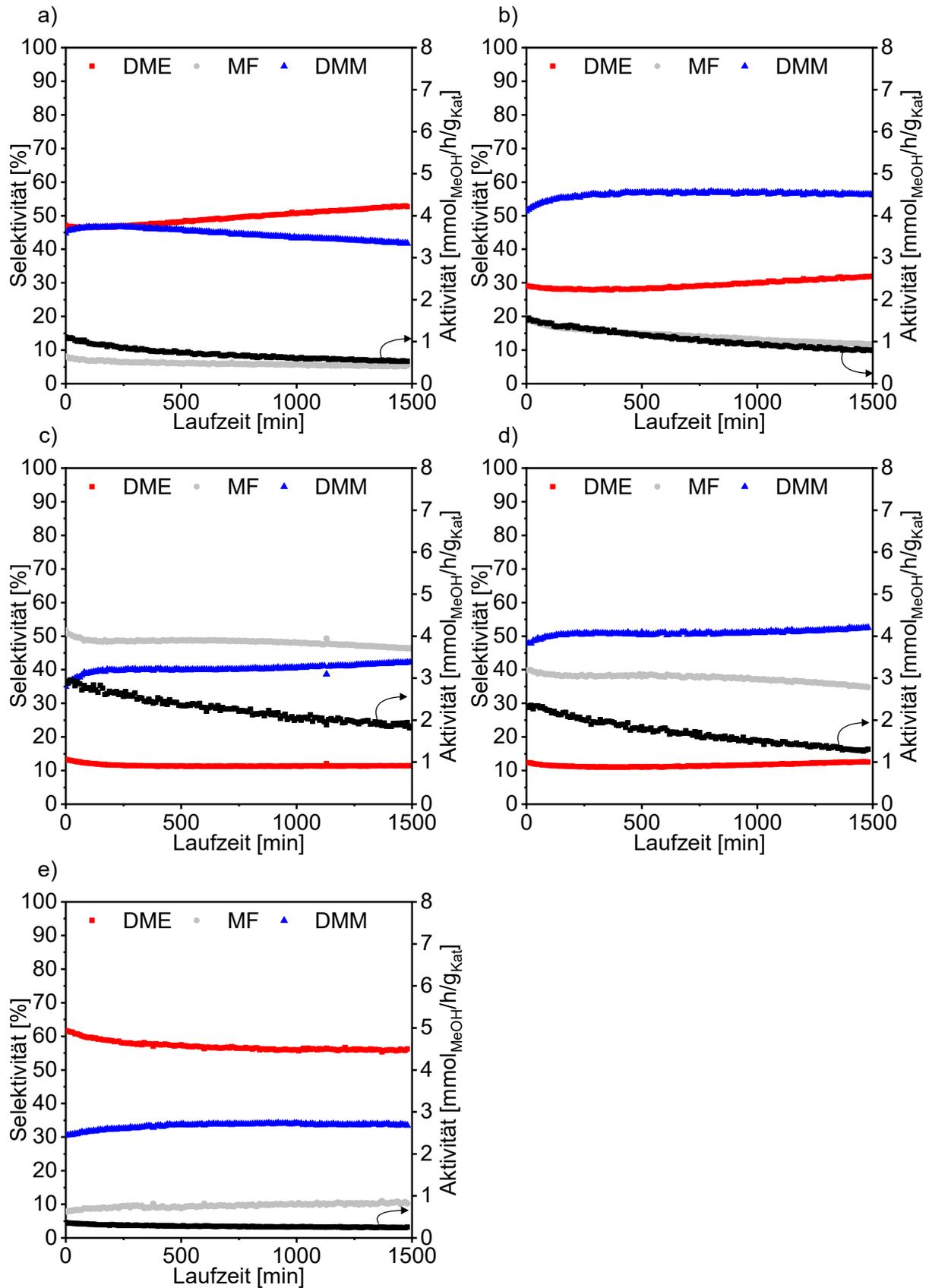


Abbildung 70. Reaktionsverläufe der Cu₁/Si₉₈Al₂ Katalysatoren, wobei die Si₉₈Al₂-Trägermaterialien bei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurden: a) 300 °C, b) 400 °C, c) 450 °C, d) 500 °C, e) 600 °C. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7274 mL/h/g_{Kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min).

Tabelle 30. Produktivität (P) der Produkte DME, MF und DMM über Cu1/Si98Al2 Katalysatoren, deren Si98Al2-Trägermaterialien bei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurden: Reaktionsbedingungen: 200 °C, 1 atm, GHSV = 7274 mL/h/g_{Kat}, 0,2 g Katalysator verdünnt mit 0,9 g SiC, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{N}_2) = 0,24$, N₂-Flussrate = 19,7 mL/min, in situ Reduktion vor Reaktion (450 °C, 3 h, H₂-Flussrate = 20 mL/min). Die Ergebnisse wurden nach einer Laufzeit von 1500 min erhalten.

Kalziniertemperatur	P(DME)	P(MF)	P(DMM)
[°C]	[mmol_{DME}/h/g_{Kat}]	[mmol_{MF}/h/g_{Kat}]	[mmol_{DMM}/h/g_{Kat}]
300	0,27	0,03	0,22
400	0,25	0,09	0,44
450	0,21	0,86	0,78
500	0,17	0,45	0,68
600	0,14	0,03	0,08

9.4 Appendix zu Kapitel 4.4 Membranreaktor

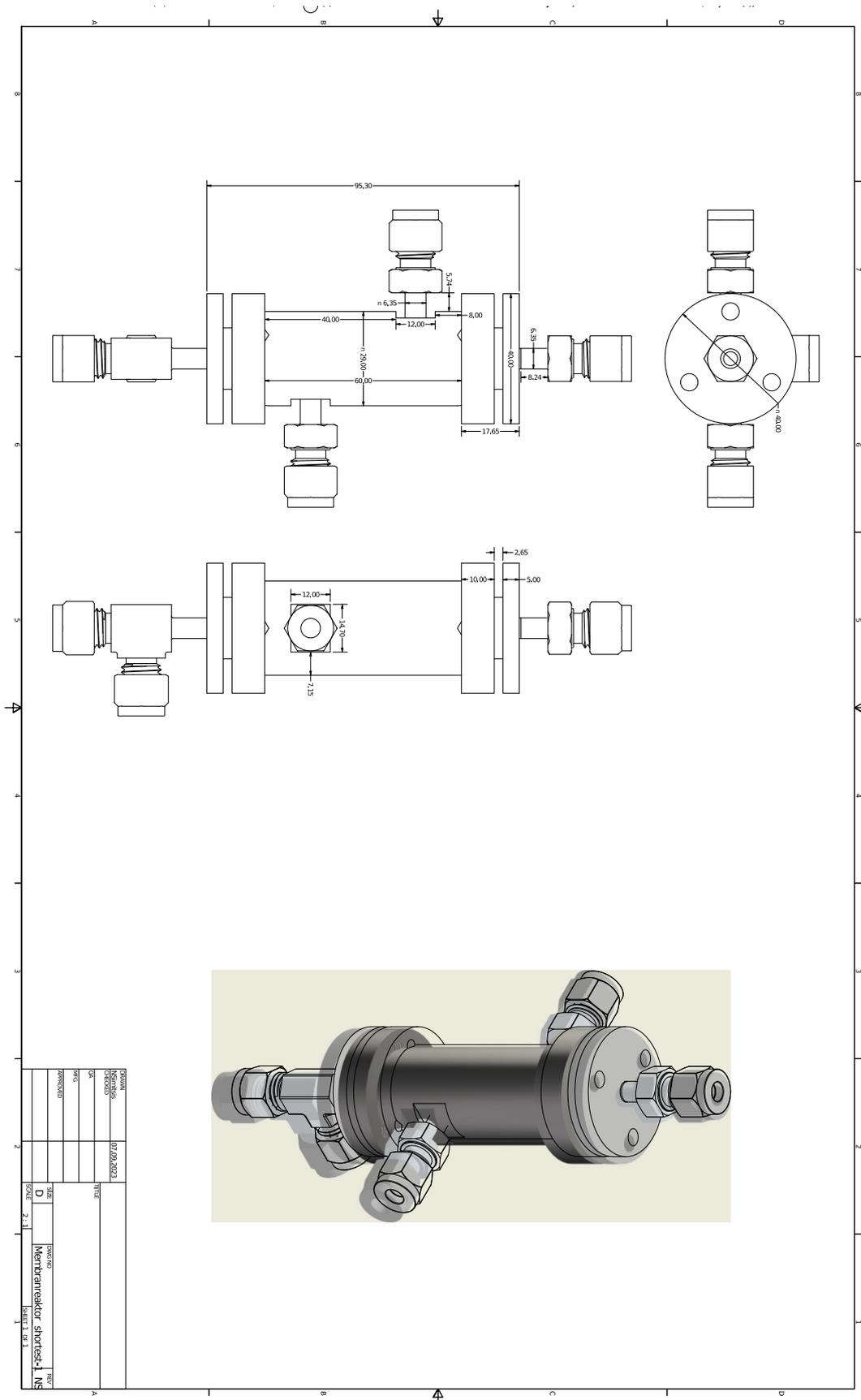


Abbildung 71. Technische Zeichnung des Membranreaktors.

