

# Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

Vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Ruaa Ahmad

aus Falouja (Irak)

Tag der mündlichen Prüfung:

31. Januar 2014

# **Katalysatorsynthese und -optimierung für die DME- Direktsynthese aus CO-reichem Synthesegas**

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring

Prof. Dr. Gerald Linti

Für Ferhan und Nidhal

## DANKSAGUNG

Ich bedanke mich an erster Stelle bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Manfred Döring für seine Betreuung, seine stetige Unterstützung und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Gerald Linti danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Ulrich Arnold bedanken für die wissenschaftliche Betreuung und vor allem für die Unterstützung beim Verfassen von Konferenzbeiträgen und wissenschaftlichen Publikationen.

Ich danke der Helmholtz Gemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Helmholtz Research School „Energy-Related Catalysis“.

Für die Durchführung und Unterstützung im Rahmen der Analytik möchte ich ganz herzlich Herrn Wilhelm Habicht, Herrn Herrmann Köhler, Frau Dr. Silke Behrens, Frau Maria Buchholz, Frau Marina Tepluchin, Herrn Andreas Gänzler, Herrn Dr. Henning Lichtenberg und Frau Marion Lenzner danken. Den Mitarbeitern des IKFT, insbesondere Herrn Egbert Kehrwecker, Herrn Roland Fritz und Herrn Holger Kahrau, möchte ich für ihre Hilfe bei der Lösung von Problemen danken.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit bedanken, vor allem bei Marion Lenzner fürs Zuhören und bei Dr. Johannes Schröder, Dr. Philipp Becker, Diana Deutsch, Ludger Lautenschütz und Melanie Hellinger für die Unterstützung im Labor. Für die tolle Büroatmosphäre danke ich Monica Fuchs und Diana Deutsch. Monica Fuchs, Ludger Lautenschütz und Melanie Hellinger möchte ich ebenso für das geteilte „Leid“ und für ihre aufbauenden Worte danken.

Ich danke Ludger Lautenschütz und Sura Ahmad für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Ich weiß eure Mühen zu schätzen.

## KURZZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Katalysatorsysteme für die Dimethylether-Direktsynthese aus CO-reichem Synthesegas untersucht und in einer kontinuierlich betriebenen Laboranlage getestet. Bei den verwendeten Katalysatorsystemen handelte es sich einerseits um bifunktionale Katalysatoren, die aktive Zentren für die Methanolsynthese und -dehydratisierung enthielten, und andererseits um Mischsysteme aus einem klassischen Methanolkatalysator und verschiedenen sauren Feststoffen.

Die Synthese der Katalysatoren erfolgte über nass-chemische Verfahren, Sol-Gel-Methoden, Hydrothermalsynthesen, die Auftragung von Komplexen sowie Kolloidlösungen auf einen sauren Träger und über die Flammensprüh-Pyrolyse. Dabei erwies sich die letztere Methode als besonders geeignet, um hochaktive Methanol- und Dimethylether-Katalysatoren herzustellen. Der mittels Flammensprüh-Pyrolyse synthetisierte Methanolkatalysator zeigte hohe Synthesegasumsätze und, im Gemisch mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , eine sehr gute Dimethylether-Selektivität, wie sie mit einem kommerziell verfügbaren Methanolkatalysator erhalten werden.

Verschiedene Mischkatalysatoren wurden auf ihre Langzeitstabilität hin untersucht. Ein Katalysatorsystem, welches den Zeolithen H-MFI 400 als sauren Feststoff enthielt, erzielte die höchsten Umsätze, war jedoch nicht im Katalysatorpassivierungs- und Regenerierungsprozesses stabil, sodass ein Aktivitätsverlust erfolgte. Das Katalysatorsystem mit einem  $\text{SiO}_2$ -dotierten Aluminiumoxid als sauren Feststoff erwies sich als stabilstes System in Passivierungs- und Regenerierungsversuchen, da hier die hohe Metalldispersion im Katalysator erhalten blieb.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Synergie zwischen den aktiven Zentren für die Methanolsynthese und den aktiven Zentren für die Dehydratisierung eine bedeutende Rolle für die katalytische Aktivität spielt. Vor allem für die Synthese bifunktionaler Katalysatoren ist zu beachten, dass die aktiven Zentren sich nicht gegenseitig bedecken, damit hohe katalytische Aktivitäten erreicht werden.

## ABSTRACT

Within this work various catalysts for the direct synthesis of dimethyl ether from CO-rich synthesis gas have been investigated and tested in a continuously operating laboratory plant. The employed catalyst systems have been either bifunctional catalysts, which combine active sites for the methanol synthesis and its dehydration, or admixed catalysts consisting of a conventional methanol catalyst and different acid solids.

The catalysts have been prepared by wet-chemical methods, the sol-gel-process, hydrothermal reaction, deposition of complexes and colloids on an acid solid and by flame-spray pyrolysis. The latter method proved to be very efficient for the preparation of highly active methanol- and dimethyl ether-catalysts. The flame-made methanol catalyst showed high synthesis gas conversion and in combination with  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a very good dimethyl ether selectivity that were as high as in the case of a commercially available methanol catalyst.

Various admixed catalyst systems have been tested focusing on their long-term stability. A system that contained the zeolite H-MFI 400 as dehydration component showed the highest CO-conversion. However, this system was not stable and its activity decreased after a catalyst passivation and -regeneration process. A catalyst system containing a  $\text{SiO}_2$ -doped alumina was the most stable in the passivation and regeneration process, because the high metal dispersion in the catalyst did not change during the procedure.

The obtained data show that the synergy between the active sites for methanol synthesis and the active sites for methanol dehydration plays an important role for catalyst activity. Therefore, an overlapping of the active sites needs to be prevented for the preparation of highly active bifunctional catalysts.

## WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Helmholtz-Graduiertenkollegs „Energy-Related Catalysis“.

Folgende wissenschaftliche Arbeiten sind während der Promotion entstanden:

### Konferenzbeiträge (Poster):

- „Katalysatorentwicklung für die DME-Direktsynthese aus CO-reichem Synthesegas“, R. Ahmad, J. Abeln, U. Arnold, M. Döring, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik, 16-18. März 2011, Weimar
- „Zeolite-based bifunctional catalysts for dimethyl ether production from biomass-derived synthesis gas“, R. Ahmad, E. Dinjus, U. Arnold, SynFuel Symposium, 29-30. Juni 2012, München
- „Bifunctional catalysts for the single step synthesis of dimethyl ether from synthesis gas“, R. Ahmad, U. Arnold, M. Döring, 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, 1-6. Juli 2012, München
- „Catalyst Development for the Single Step Synthesis of Dimethyl Ether from CO-rich Synthesis Gas“, R. Ahmad, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13. - 15. März 2013, Weimar
- „Synthesis of dimethyl ether from CO-rich synthesis gas and its conversion to light olefins“, R. Ahmad, U. Arnold, P. Becker, M. Döring, J. Sauer, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13. - 15. März 2013, Weimar
- „Bifunctional catalysts for the direct synthesis of dimethyl ether: correlation between catalyst-features and –activity“, R. Ahmad, E. Dinjus, U. Arnold, 528. WE-Heraeus-Seminar, 24.-27. März 2013, Bad Honnef
- „Catalyst-development for the Single Step Synthesis of Dimethyl Ether from Biomass-derived Synthesis Gas“, R. Ahmad, E. Dinjus, J. Sauer, U. Arnold, 5<sup>th</sup> International DME Conference, 17.-19. April 2013, Ann Arbor (USA)

### Konferenzbeiträge (Vortrag):

- „*Bifunctional catalysts for the single step synthesis of dimethyl ether from synthesis gas*” (Poster-Vortrag), R. Ahmad, U. Arnold, M. Döring, *15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, 1-6. Juli **2012**, München
- „*The Single Step Process for the Synthesis of Dimethyl ether from Biomass-derived Synthesis Gas*”, R. Ahmad, E. Dinjus, J. Sauer, U. Arnold, *1. International Conference of the Cluster of Excellence “Tailor-Made Fuels from Biomass”*, 18.-20. Juni **2013**, Aachen

### Publikationen:

- „*Synthesis of DME and Gasoline from Biomass-Derived Synthesis Gas*” (Conference Proceeding), U. Arnold, M. Stiefel, R. Ahmad, H. Lam, M. Döring, *7<sup>th</sup> Asian DME Conference, Japan DME Forum*, November 16-18, **2011** Niigata, Japan
- „*Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions*”, M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold, M. Döring, *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, 1466–1474
- „*Recent Patents on the Conversion of Biomass to Fuels via Synthesis Gas*“, P. Becker, J. Schröder, R. Ahmad, M. Zimmermann, T. Otto, M. Döring, U. Arnold, *Recent Patents on Chemical Engineering* **2012**, 5, 75-86
- „*Flame-made Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dimethyl ether production*”, R. Ahmad, M. Hellinger, M. Buchholz, H. Sezen, L. Gharnati, C. Wöll, J. Sauer, M. Döring, J.-D. Grunwaldt, U. Arnold, *Catalysis Communications* **2014**, 43, 52-56
- „*Zeolite-based bifunctional catalysts for the single step synthesis of dimethyl ether from CO-rich synthesis gas*”, R. Ahmad, D. Schrempp, S. Behrens, J. Sauer, M. Döring, U. Arnold, *Fuel Processing Technology* (eingereicht, unter Begutachtung)

# INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung	II
Abstract	III
Wissenschaftliche Beiträge	IV
Inhaltsverzeichnis	VI
1. Einleitung	1
1.1. Dimethylether – Ein Überblick	1
1.2. Synthesegas	3
1.2.1. Biomassestämmiges Synthesegas	4
1.2.2. Verwendung von Synthesegas	7
1.3. Methanol	10
1.3.1. Synthese des Methanols	10
1.3.2. Cu/ZnO- und Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren für die Methanol-Synthese	12
1.3.3. Verwendung von Methanol	13
1.4. Die Wassergas-Shift-Reaktion	15
1.5. Dimethylether	16
1.5.1. Synthese des DME	17
1.5.2. Verwendung von DME	21
2. Stand der Technik	23
2.1. Katalysatormischsysteme für die Direktsynthese	23
2.2. Bifunktionale Katalysatoren für die DME-Direktsynthese	29
2.3. Katalysatordeaktivierung und -regenerierung	35
3. Ziele und Schwerpunkte	40
	VI

4.	Experimentalteil	41
4.1.	Verwendete Chemikalien	41
4.2.	Verwendete Analytik	42
4.3.	Katalysatoren	48
4.3.1.	Kommerziell verfügbare Katalysatoren	48
4.3.2.	Synthetisierte Katalysatoren	49
4.3.3.	Charakterisierung der Katalysatoren	57
4.4.	Versuche zur DME-Direktsynthese in der Laboranlage	62
5.	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1.	Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren	67
5.1.1.	Zeolithbasierte bifunktionale Katalysatoren	67
5.1.2.	Aluminiumoxidbasierte bifunktionale Katalysatoren	79
5.1.3.	Bifunktionale Katalysatoren aus verbrückten Cu/Zn-Komplexen und Cu/ZnO-Kolloiden	88
5.1.4.	Sol-Gel- und hydrothermal-synthetisierte bifunktionale Katalysatoren	96
5.1.5.	FSP-Katalysatoren	102
5.1.6.	Katalysatoren für die Passivierungs- und Regenerierungsversuche	112
5.2.	Katalytische Aktivität und Diskussion	120
5.2.1.	Zeolithbasierte bifunktionale Katalysatoren	120
5.2.2.	Aluminiumoxidbasierte bifunktionale Katalysatoren	124
5.2.3.	Bifunktionale Katalysatoren aus verbrückten Cu/Zn-Komplexen und Cu/ZnO-Kolloiden	127
5.2.4.	Sol-Gel- und hydrothermal-synthetisierte bifunktionale Katalysatoren	130
5.2.5.	FSP-Katalysatoren	133
5.3.	Katalysatorpassivierung und -regenerierung	137
5.4.	Korrelation zwischen Katalysatoreigenschaften und Katalysatoraktivität	148
		VII

6.	Zusammenfassung und Ausblick	160
7.	Literaturverzeichnis	164
8.	Anhang	177
8.1.	Gasanalytik	177
8.2.	Pulverdiffraktogramme	178
8.3.	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	181
8.4.	FTIR-Spektren	183
8.5.	TGA-Kurven	185
9.	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	187
10.	Abbildungsverzeichnis	192
11.	Tabellenverzeichnis	201

## 1. EINLEITUNG

### 1.1. DIMETHYLETHER – EIN ÜBERBLICK

Die Geschichte des Dimethylethers (DME) ist eng mit dem Jahr 1966 verknüpft, in dem erstmalig die industrielle Methanolsynthese über das ICI Niederdruckverfahren (1) erfolgte, welches das seit 1923 (BASF) betriebene Hochdruckverfahren für die industrielle Produktion von Methanol ablöste (2). Unter den vielen Vorteilen, die das Niederdruckverfahren mit sich brachte, ist vor allem die höhere Produktselektivität zu nennen (3). Dies hatte jedoch zur Folge, dass das Dehydratisierungsprodukt DME nun nicht mehr als Nebenprodukt in höheren Mengen anfiel (3). Als Folge mussten neue katalytische Prozesse für die industrielle Synthese des DME entwickelt werden. Dabei setzte sich die Dehydratisierung von Methanol an einem sauren Feststoff (z.B.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) durch (4; 5), welche bis heute großtechnisch angewandt wird.

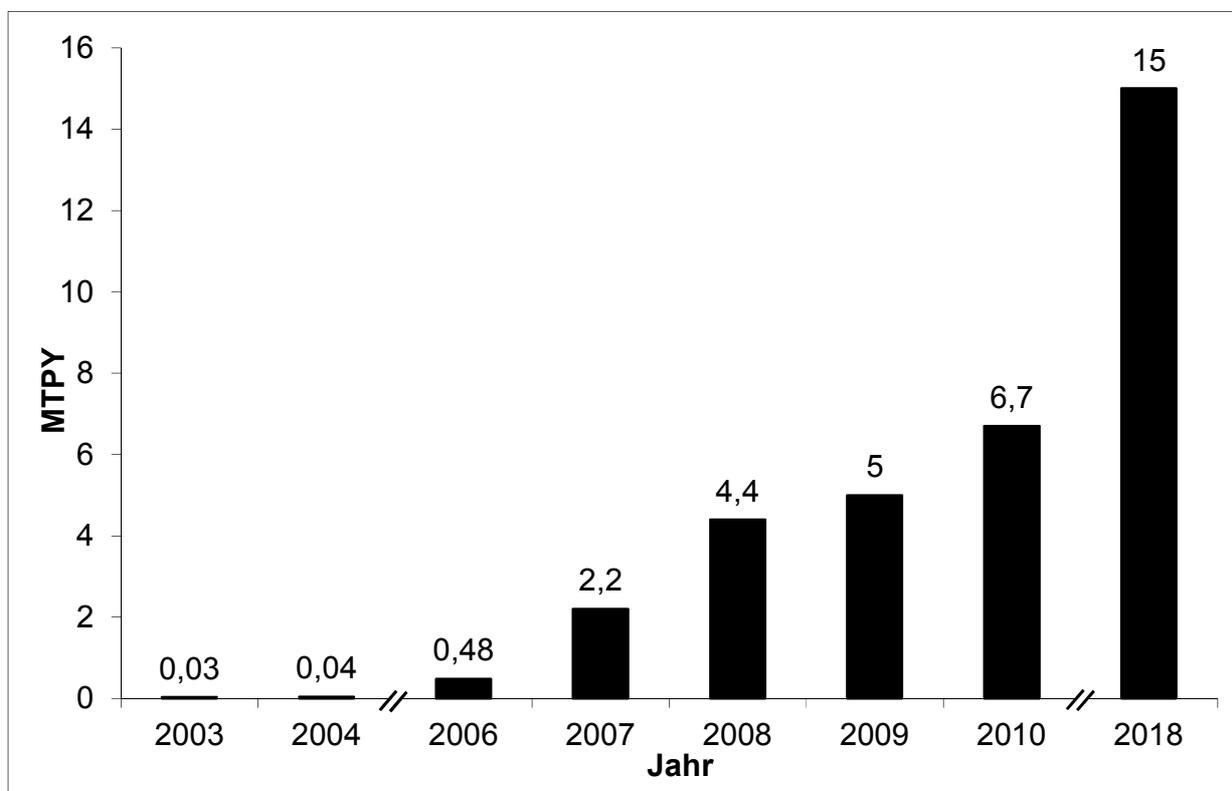
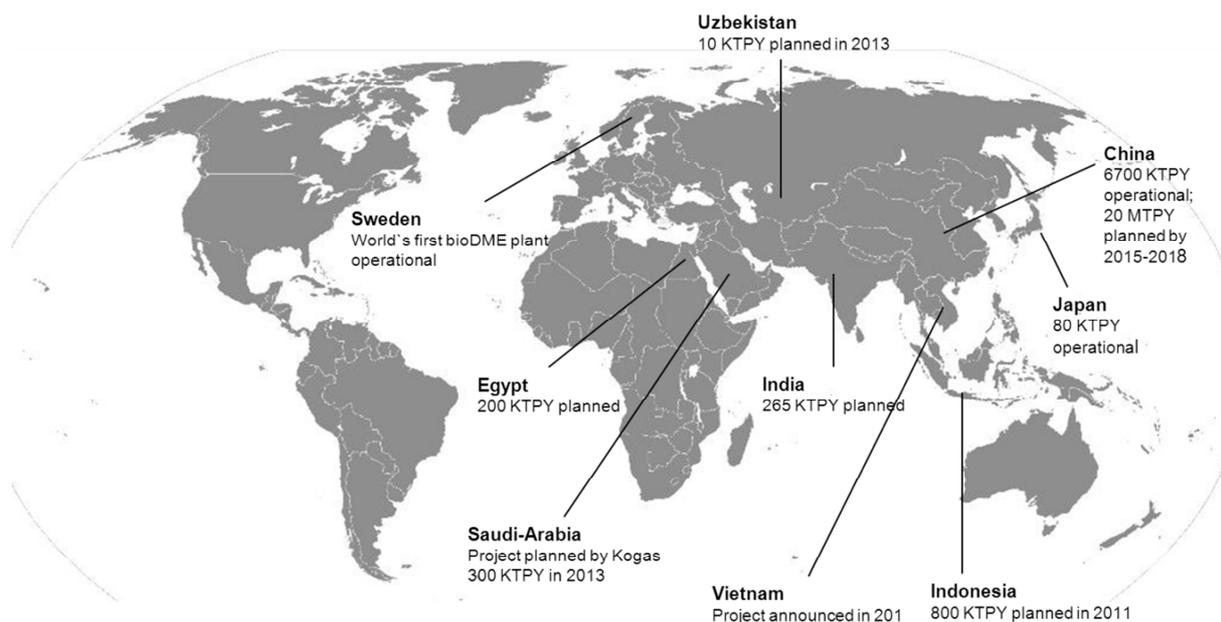


Abbildung 1: Globale DME Produktionskapazitäten; Daten aus (6).

Während DME in der Vergangenheit hauptsächlich als Treibgas für Spraydosen und zur Synthese von Dimethylsulfat eingesetzt wurde (3), wird er mittlerweile überwiegend als Energieträger verwendet. DME kann als Kraftstoff in Dieselmotoren oder aber auch als Flüssiggas („*Liquidified petroleum gas*“, LPG) in Konkurrenz oder als Zumischung zu den klassischen LPGs Propan und Butan als Brennstoff verwendet werden. Tatsächlich findet DME heutzutage die größte Verwendung als LPG-Ersatz (7).

Aufgrund der neuen Verwendungsmöglichkeiten ist die globale Produktionskapazität des DME in den letzten Jahren stark gestiegen und neue Produktionsstätten werden vermehrt gebaut bzw. sind in Planung (siehe Abbildung 1). Vor allem in Asien findet ein regelrechter DME-Boom statt (siehe Abbildung 2). Es wird geschätzt, dass alleine in China die Produktionskapazität für DME im Jahr 2018 13 MTPY betragen wird (6).



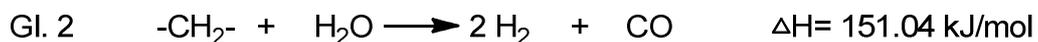
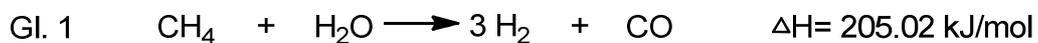
**Abbildung 2: Weltweite DME Produktionsstätten; entnommen aus (6).**

Die Vorteile des DME als Energieträger sind zahlreich. Jedoch bestehen weiterhin Herausforderungen, die überwunden werden müssen, bevor die Etablierung des DME als Energieträger gelingt. In den folgenden Kapiteln werden die Grundlagen bezüglich jedes einzelnen Syntheseschritts ausgehend vom Synthesegas über Methanol hin zu

DME erläutert. Hierbei wird der Fokus auf Eigenschaften, Synthese und Verwendung der einzelnen Komponenten liegen, um anschließend in den nächsten Kapiteln die Ziele der hier vorliegenden Arbeit zu beschreiben und auf den Stand der Technik einzugehen.

## 1.2. SYNTHESSEGAS

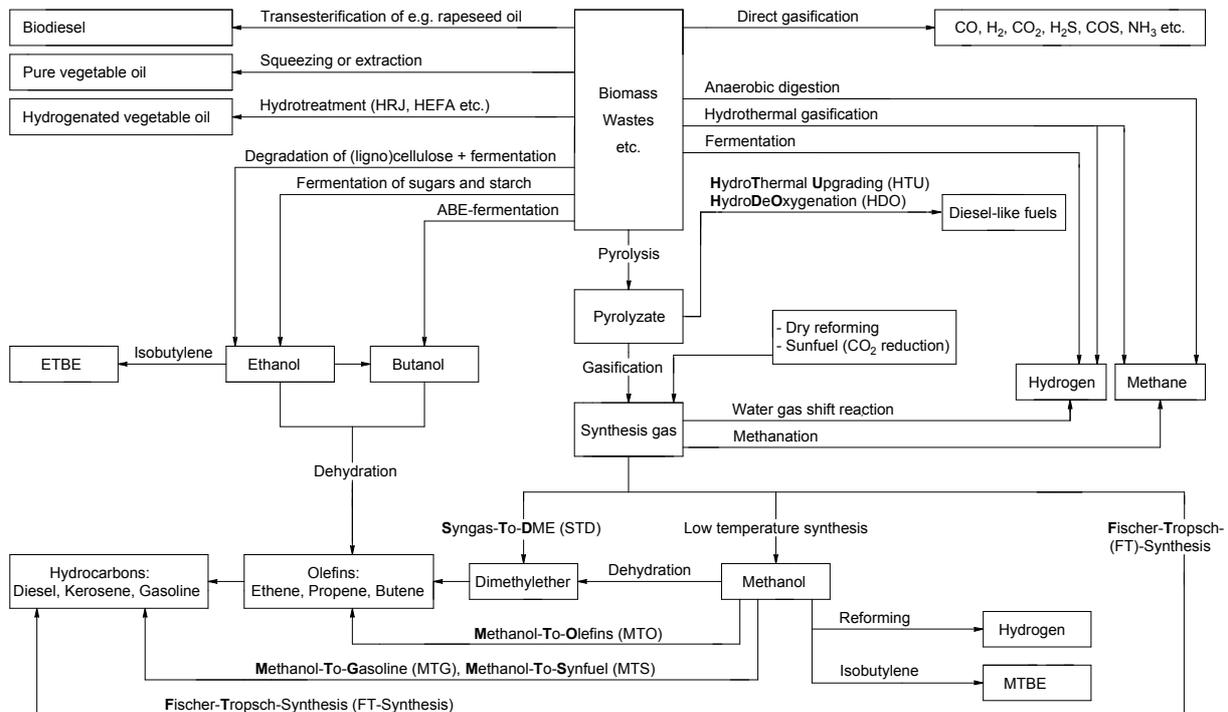
Als Synthesegas wird ein Gasgemisch bezeichnet, das hauptsächlich aus Wasserstoff ( $H_2$ ) und Kohlenmonoxid (CO) besteht. Synthesegas kann aus jeder kohlenstoffhaltigen Quelle gewonnen werden. Dabei sind Erdgas und Naphta die am meisten genutzten Ausgangsmaterialien (8). Allerdings kann Synthesegas auch aus Kohle (9), Biomasse (10; 11) oder aus technischen Abfällen gewonnen werden. Gleichungen 1 bis 3 (8) zeigen die Reaktionsgleichungen für die Synthesen aus Erdgas (Gl. 1), Erdöl (Gl. 2) und Kohle (Gl. 3).



Da in der vorliegenden Arbeit mit CO-reichem Synthesegas gearbeitet wurde, um biomassestämmiges Synthesegas zu simulieren, soll hier an dieser Stelle genauer auf die thermochemische Umwandlung von Biomasse zu Synthesegas eingegangen werden.

### 1.2.1. BIOMASSESTÄMMIGES SYNTHESSEGAS

Die Verwendung von Biomasse als erneuerbare und CO<sub>2</sub>-neutrale Kohlenstoffquelle wurde und wird noch immer heftig diskutiert. Es gibt unterschiedliche Meinungen hinsichtlich der verfügbaren Menge, der energetischen Nutzbarkeit, der Prozesseffizienz sowie gesellschaftspolitischer Aspekte (Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie und Landwirtschaft) (12; 13; 14; 15; 16). Bisher dominiert die Meinung, dass Biomasse Bestandteil der zukünftigen Energiedeckung ist, jedoch in geringerem Maße als noch vor einigen Jahren prophezeit wurde (17). Abbildung 3 zeigt einen Überblick über die möglichen Routen zur Herstellung von Kraftstoffen aus Biomasse.



**Abbildung 3: Verwendung von Biomasse zur Herstellung von Biokraftstoffen (zur Publikation bei der Zeitschrift „Fuel Processing Technology“ eingereicht).**

Man kann grundsätzlich zwischen zwei Konversionen von Biomasse unterscheiden; der biochemischen Umwandlung (Fermentation, anaerobe Vergärung) einerseits, welche

zur Erzeugung von Biogas bzw. Bioethanol verwendet wird, und der thermochemischen Umwandlung andererseits. Zur Letzteren gehören Verbrennungs- und Vergasungsprozesse sowie die Pyrolyse. Die Erzeugung von Synthesegas erfolgt entweder durch die direkte Vergasung der Biomasse oder im Anschluss an die Pyrolyse durch Vergasung der entstandenen Pyrolyseprodukte. Biomassebasiertes Synthesegas gilt als erneuerbares und umweltfreundliches Ausgangsmaterial für die Synthese von Basischemikalien und Kraftstoffen. Allerdings bringt biomassestämmiges Synthesegas einen großen Nachteil mit sich. Die Aufreinigung des Gases ist mit hohen Kosten verbunden, da es von Teer und Alkalisalzen getrennt werden muss (18).

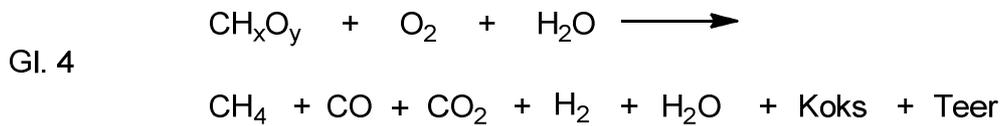
Die Vergasung der Biomasse kann im Wesentlichen in drei Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt, dem Upstream-Prozess, findet eine Vorbehandlung der Biomasse statt, um diese dann anschließend im zweiten Schritt, der Vergasung, in Synthesegas umzuwandeln. Im letzten Schritt, dem Downstream-Prozess, findet die Gas-Reinigung und -Trennung statt.

Der Upstream-Prozess bereitet die Biomasse auf die darauffolgende Vergasung vor. Unter anderem findet eine Zerkleinerung statt, die zu kleineren Partikelgrößen führt. Der Vorteil hierin liegt in der größeren Oberfläche kleinerer Bestandteile, was wiederum die Wärmeübertragung und die Vergasung erleichtert. Die Größe der Partikel hat weiterhin auch einen Einfluss auf das Verhältnis der einzelnen Gaskomponenten im entstehenden Synthesegasmisch (19; 20). Ein weiterer Bestandteil des Upstream-Prozesses ist die Trocknung der Biomasse, da diese naturgemäß einen hohen Wassergehalt hat.

Eine Herausforderung bei der energetischen Nutzung von Biomasse stellt die sehr geringe Energiedichte der Biomasse dar. Eine Möglichkeit dieses Problem zu minimieren, ist die Pyrolyse. Bei der Pyrolyse wird die Biomasse bei hohen Temperaturen (500 °C) in Abwesenheit von Sauerstoff behandelt, um als Hauptprodukt ein Pyrolyseöl zu ergeben, das eine wesentlich höhere Energiedichte aufweist als das ursprüngliche Ausgangsmaterial (21; 22).

Die vorbehandelte Biomasse oder aber das Pyrolyseöl wird im nächsten Schritt vergast. Die Vergasung findet bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C mithilfe eines Oxidationsmittels (z.B. Luft, CO<sub>2</sub>, Wasserdampf, O<sub>2</sub> etc.) statt. Dabei werden die

makromolekularen Bestandteile der Biomasse zunächst in kleinere organische Moleküle und anschließend in Gasmoleküle umgewandelt. Dieser Prozess ist in Gleichung 4 zusammengefasst (18).



Das Verhältnis der Produkte zueinander hängt stark von der eingesetzten Biomasse und den Vergasungsbedingungen ab (23; 24).

Im anschließenden Downstream-Prozess werden die gasförmigen Produkte von den Feststoffen getrennt und aufgereinigt. Asche und Koks z.B. müssen entfernt werden, da sie als feine Partikel zu einer Verstopfung von Rohren und weiteren Anlagenteilen führen können. Für die Trennung kommen üblicherweise Zyklonen, Nassabscheider und Elektrofilter zur Anwendung (18). Da Alkalisalze in höheren Mengen in Biomasse enthalten sind, müssen auch diese entfernt werden. Bei Nicht-Entfernung kann es ansonsten zu Korrosionen an metallischen Oberflächen kommen. Alkalisalze werden durch Abkühlen des Gasstroms und anschließender Strömung durch Sperrfilter abgetrennt (18). Stick- und Schwefeloxide werden hauptsächlich durch Nassabscheider entfernt. Die größte Herausforderung bei der Aufbereitung von biomassestämmigem Synthesegas stellt die Entfernung des Teers dar (25). Dieser besteht aus organischen Produkten (Oxygenate, Phenolether, Phenole, heterocyclische Ether, polyaromatische Kohlenwasserstoffe). Die Auftrennung des Teers kann unterschiedlich erfolgen (26). So kann zum einen durch die Optimierung des Vergasungsprozesses die Bildung des Teers unterdrückt und vermieden werden oder aber der entstandene Teer wird katalytisch zu CO und H<sub>2</sub> weiterverarbeitet (27). Eine weitere Möglichkeit besteht in der Entfernung des Teers nach der Vergasung durch klassische mechanische Trennmethoden (Zyklone, diverse Filter, Nassabscheider etc.) (26).

## 1.2.2. VERWENDUNG VON SYNTHESYGAS

Die industrielle Verwendung des Synthesegases begann Anfang des 20. Jahrhunderts mit der Einführung des Haber-Bosch-Verfahrens 1913, der Methanolproduktion 1923 und des Fischer-Tropsch-Verfahrens 1925. Seitdem hat sich die Synthesegaschemie weiterentwickelt und beinhaltet nun die Herstellung weiterer Basischemikalien und Kraftstoffe. In Abbildung 4 sind die Verwendungsmöglichkeiten des Synthesegases aufgezeigt.

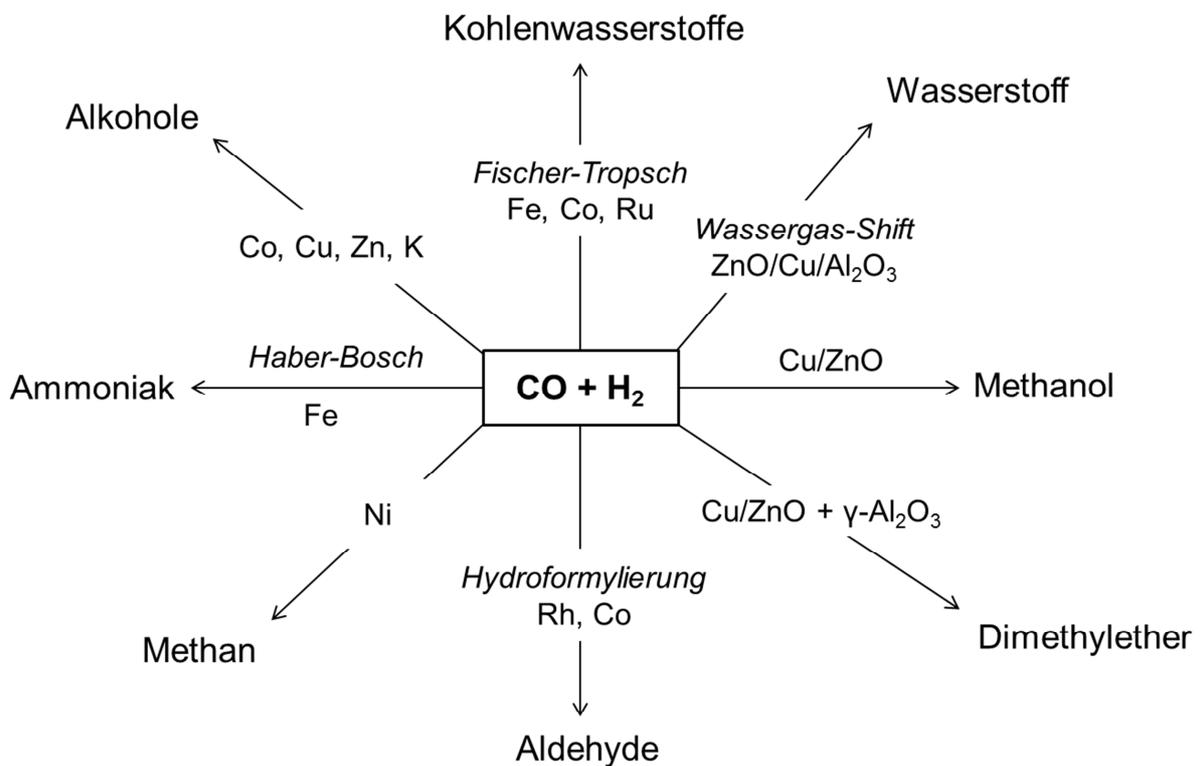
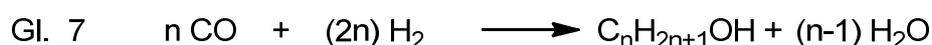
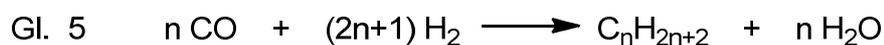


Abbildung 4: Verwendungsmöglichkeiten von Synthesegas (8).

Synthesegas ist nach wie vor die Primärquelle für Wasserstoff. Der Hauptanteil des Wasserstoffs wird dabei für die Synthese des Ammoniaks nach dem Haber-Bosch-Verfahren verwendet. Das Verfahren wurde von Fritz Haber und Carl Bosch entwickelt und 1913 durch die BASF großtechnisch eingeführt (28; 29). Hierbei reagiert Stickstoff mit Wasserstoff an einem Eisenkatalysator zu Ammoniak. Typische Reaktionsbedingungen sind Drücke um die 250 bis 350 bar und Temperaturen zwischen 450 und 550 °C. Der Katalysator wurde von Alfred Mittasch entwickelt und wird in verbesserter Form bis heute angewendet. Es handelt sich hierbei um  $\alpha$ -Fe, welches in situ aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hergestellt wird (30).

Beim Fischer-Tropsch-Verfahren werden Kohlenwasserstoffe aus Synthesegas gewonnen, die dann zu Benzin und Diesel weiterverarbeitet werden können (31). Das Verfahren stellt somit eine Alternative zur Kraftstoffgewinnung aus Erdöl dar. Aus diesem Grund wurde es im zweiten Weltkrieg in Deutschland angewandt, um sich von der Zulieferung von Erdöl unabhängig zu machen. Es waren ebenso politische Gründe, die zu der Einführung des Fischer-Tropsch-Prozesses durch SASOL in Südafrika im Jahr 1954 führten. Südafrika verfügt über ausreichende Kohlereserven, welche zur Produktion der benötigten Kraftstoffe via Synthesegas verwendet werden können, sodass der Import von Erdöl nicht notwendig ist. Die bergwerkseigene Kohle wird daher zur Produktion des benötigten Synthesegases verwendet. SASOL hat sein Verfahren über Jahrzehnte hinweg weiterentwickelt und betreibt auch weiterhin Fischer-Tropsch-Anlagen nach dem Synthol-Verfahren. Hier wird das Synthesegas in einem zirkulierenden Fließbett bei etwa 23 bar und 300 bis 340 °C an einem Eisenkatalysator zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen umgewandelt (9). Die Gleichungen 5 bis 7 beschreiben die Bildung der Hauptprodukte.



Weiterhin sei hier die Verwendung des Synthesegases in der Hydroformylierung, auch Oxosynthese genannt, erwähnt. Sie wurde 1937 von Otto Roelen (Ruhrchemie) entdeckt, als er das bei dem Fischer-Tropsch-Prozess entstandene Ethen in den Reaktor zurückführte und Propanal erhielt (32). Der Cobalt-haltige Fischer-Tropsch-Katalysator wurde durch Cobaltcarbonylhydrid ersetzt und das Verfahren technisch aufgezogen. Mittlerweile gibt es mehrere unterschiedliche Verfahren (Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, BASF, Exxon, Shell, UCC) und die Hydroformylierung ist eine der bedeutendsten industriellen homogenen Katalyseprozesse (9). Auch der Katalysator wurde weiterentwickelt und Rhodiumkomplexe haben sich als die aktivsten Hydroformylierungskatalysatoren herausgestellt. In Abbildung 5 sind sowohl die Struktur des Cobalt- als auch des Rhodiumkatalysators gezeigt sowie die allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroformylierung (Gleichung 8).



Cobalttetracarbonylhydrid    Tris(triarylphosphin)rhodiumcarbonylhydrid

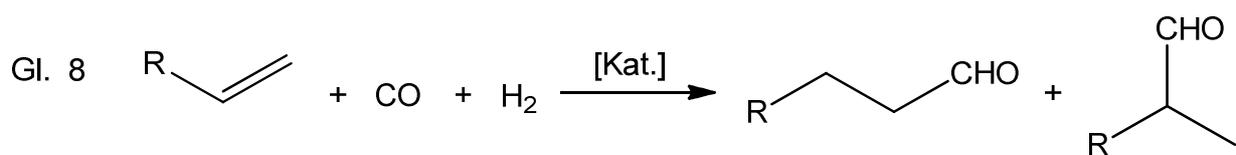


Abbildung 5: Katalysatoren für die Hydroformylierung und die allgemeine Reaktionsgleichung.

## 1.3. METHANOL

Methanol ist der einfachste Alkohol mit der Formel  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Es handelt sich um eine leichtentzündliche und giftige Flüssigkeit mit einer Siedetemperatur von  $64.5\text{ }^\circ\text{C}$ . Die chemische Reaktivität des Methanols wird durch seine funktionelle Gruppe, die Hydroxylgruppe, bestimmt, d.h. in chemischen Reaktionen findet hauptsächlich eine Substitution des alkoholischen Protons oder der Hydroxylgruppe statt (2).

### 1.3.1. SYNTHESE DES METHANOLS

Methanol gehört zu den wichtigsten Startmaterialien der chemischen Industrie und wird für die Synthese vieler Basischemikalien benötigt. Der Bedarf an Methanol ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Während 1989 die weltweite Methanol-Produktionskapazität etwa 21 MTPY betrug, stieg diese 2011 auf 47 MTPY. Vor allem der Bedarf an Methanol im Energiesektor wächst erheblich (2).

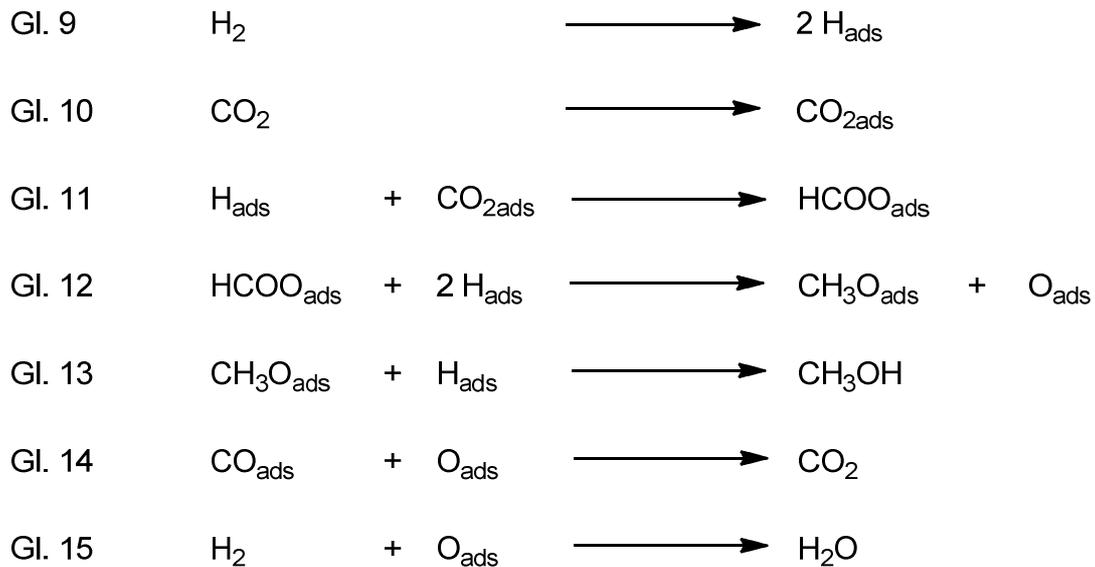
Methanol wurde erstmals 1661 von Robert Boyle durch die Destillation von Buchsbaumholz isoliert. Bis in die 1920er Jahre wurde Methanol durch die trockene Destillation von Holz hergestellt, wodurch der Name „Holzgeist“ für Methanol entstand (33). 1923 wurde Methanol erstmalig großtechnisch in den BASF Leuna Werken produziert. Die Vorarbeiten zu diesem Prozess wurden von M. Pier durchgeführt (34). Beim BASF-Hochdruckverfahren wurde Methanol an einem  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei  $320\text{-}380\text{ }^\circ\text{C}$  und 340 bar produziert (9). Im Gegensatz zu den  $\text{Cu/ZnO}$ -Katalysatoren, die mittlerweile für die Synthese des Methanols verwendet werden, sind  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren weniger aktiv. Da sie jedoch schwefelresistent sind, wurden sie lange Zeit verwendet. Erst durch den technischen Fortschritt, der es ermöglichte, Verunreinigungen im Synthesegas (Schwefel, Metallcarbonyle, etc.) auf ein Minimum zu reduzieren, konnten kupferbasierte Systeme als Katalysatoren verwendet werden (33). Diese wurden erstmals 1966 im ICI-Niederdruckverfahren bei  $240\text{ bis }260\text{ }^\circ\text{C}$  und 50 bis

100 bar eingesetzt (9). Mittlerweile werden vermehrt Mitteldruckverfahren eingesetzt. Tabelle 1 gibt einen Überblick über gängige Prozesse und deren Reaktionsbedingungen.

**Tabelle 1: Verfahren zur Herstellung von Methanol (9)**

<b>Firma</b>	<b>Katalysator</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Druck [bar]</b>
<b>Haldor-Topsoe</b>	CuO/ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230-260	100-150
<b>Vulcan</b>	ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270-330	150-250
<b>Pritchard</b>	CuO	Unbekannt	100-250
<b>Catalyst and Chemical Inc.</b>	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240-250	100-250
<b>BASF</b>	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200-350	50-250
<b>Mitsubishi Gas Chemical</b>	CuO + Promotoren	200-280	50-150

Die industrielle Herstellung von Methanol ist ein technisch ausgereifter Prozess, der über Jahrzehnte hinweg optimiert wurde. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus jedoch wurde besonders in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts heftig diskutiert und bis heute sind einige Details des Reaktionsmechanismus noch nicht komplett verstanden. Vor allem in den 1970er und 80er Jahren wurden bezüglich der aktiven Spezies in der Methanolsynthese zwei verschiedene Meinungen vertreten. Die Gruppe um Bashkirov (35; 36; 37) war der Ansicht, dass die aktive Spezies CO<sub>2</sub> sei, während die Gruppe um Klier (38; 39; 40) die Meinung vertrat, dass es sich bei der aktiven Spezies um CO handle. Chinnen führte 1987 Isotopenmarkierungsversuche mit <sup>14</sup>C durch und konnte zeigen, dass tatsächlich das meiste Methanol aus CO<sub>2</sub> entstand, welches wiederum durch die Wassergas-Shift-Reaktion aus CO generiert wurde (41). Folglich konnte ein Reaktionsmechanismus erstellt werden, welcher durch die Gleichungen 9 bis 15 beschrieben wird (42). Gleichung 11 zeigt die Bildung der Formiat-Spezies aus adsorbiertem Wasserstoff und CO<sub>2</sub>. Die Formiat-Spezies reagiert anschließend mit zwei weiteren Wasserstoffatomen zu einer Methoxyspezies (Gl. 12), welche schließlich zum Methanol abreagiert (Gl. 13).



### 1.3.2. CU/ZNO- UND CU/ZNO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KATALYSATOREN FÜR DIE METHANOL-SYNTHESE

Für die Synthese des Methanols aus Synthesegas haben sich kupferbasierte Katalysatorsysteme als besonders effektiv erwiesen. Hierbei wird klassischerweise entweder das binäre Cu/ZnO (CZ) oder das ternäre Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA) verwendet, die über Ko-Fällung der entsprechenden Metallnitrats mit Natriumcarbonat hergestellt werden. Bei der Ko-Fällung mit Natriumcarbonat entstehen die Hydroxycarbonate der eingesetzten Metalle. Diese können je nach Bedingungen in unterschiedlichen Phasen vorliegen; die häufigsten sind Aurichalcit [(Cu,Zn)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>], Zink-Malachit [(Cu,Zn)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] und eine Cu/Zn Hydrotalcit-Phase [(Cu,Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O] (43). Die erhaltenen Metall-Hydroxycarbonate werden nach ihrer Reinigung zu den entsprechenden Metalloxiden kalziniert. Durch den sogenannten „memory effect“ kann die Hydrotalcit-Phase durch Kontakt mit wässrigen Lösungen aus den Metalloxiden wiederhergestellt werden (44). Baltés et al. haben den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter bei der Ko-Fällung auf die katalytische Aktivität des CZA-Systems untersucht (45). Die beste katalytische Aktivität wurde erhalten wenn die Ko-Fällung bei

70 °C, einem pH-Wert von 6 bis 8 und einer Alterungszeit von 20 bis 60 min durchgeführt wurde. Die Kalzinierung wird bei Temperaturen von 300 °C vorzugsweise durchgeführt.

Lange wurde über die Funktion jeder einzelnen Komponente im CZA-Katalysator diskutiert, vor allem über die aktive Katalysator-Spezies bestand Unklarheit. So wurden z.B. im ZnO-Gitter dispergiertes  $\text{Cu}^+$  (40), eine  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^0$ -Spezies (46; 47), durch ZnO bedecktes  $\text{Cu}^0$  (48) oder im ZnO-Gitter dispergiertes  $\text{Cu}^0$  (49) als aktive Zentren vorgeschlagen. Durch EXAFS-Messungen wurde gezeigt, dass metallisches Kupfer die aktiven Zentren bildet (50; 51). Jedoch ist die Anwesenheit von ZnO für eine hohe katalytische Aktivität unabdingbar (52). Durch das ZnO wird die Dispersion der Cu-Spezies erhöht, wodurch kleinere  $\text{Cu}^0$ -Partikel erhalten werden. Außerdem agiert ZnO als räumlicher „Spacer“ um eine Agglomeration der Kupferpartikel zu minimieren (53). Erst durch die Interaktion zwischen  $\text{Cu}^0$ -Partikel und ZnO („*Strong metal support interaction*“, SMSI) wird ein aktiver Katalysator erhalten. Die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt um eine höhere thermische Stabilität zu gewährleisten und das Sintern der Kupferpartikel zu vermeiden (54). Behrens et al. zeigten, dass das Vorhandensein von Gitterfehlern im nanopartikularen Kupfer für die katalytische Aktivität notwendig ist (55). Die aktiven Zentren bestehen seinen Untersuchungen zufolge aus Stufenversetzungen auf der Kupferoberfläche, die durch Stapelfehler und Zwillingsgrenzen stabilisiert werden. Die katalytische Aktivität wird zudem durch die Anwesenheit von ZnO wesentlich erhöht. Durch die höhere Oxophilie des Zinks wird die Adsorption der sauerstoffhaltigen Intermediate (Formiat-, Methoxyspezies; siehe Gl. 11-13) gestärkt, wodurch eine höhere Aktivität erreicht wird.

### 1.3.3. VERWENDUNG VON METHANOL

Methanol ist eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien der chemischen Industrie. In Abbildung 6 sind die wichtigsten Folgeprodukte des Methanols aufgeführt. Der größte Anteil wird für die Synthese des Formaldehyds benötigt. Hierbei wird Methanol durch

Reaktion mit Sauerstoff zu Formaldehyd oxidiert. Essigsäure ist ein weiteres wichtiges Folgeprodukt des Methanols und wird durch Carbonylierung des Methanols mit CO hergestellt (2). Weiterhin wird Methanol für die Synthese von Biodiesel verwendet oder aber auch zur Herstellung von Olefinen und Kohlenwasserstoffen in den sogenannten MTO- („*Methanol-To-Olefin*“) und MTG- („*Methanol-To-Gasoline*“)-Prozessen (56). Hierbei wird Methanol an Zeolithen bei höheren Temperaturen ( $T \leq 400 \text{ °C}$ ) umgesetzt. Durch die Wahl des Zeolithen kann die Produktverteilung gesteuert werden. ZSM-5 Katalysatoren werden im MTG-Verfahren eingesetzt. Für MTO-Anwendungen müssen kleinporigere Zeolithe oder SAPOs („*Silico-alumino-phosphate*“) verwendet werden. Durch weitere Anpassung und Optimierung der Reaktionsbedingungen kann die Produktverteilung weiterhin verfeinert werden, sodass es möglich ist gezielt  $C_2$ - $C_4$  Olefine, Aromaten oder aber auch Paraffine herzustellen (57).

Methanol besitzt eine Motor-Oktananzahl von 88.6 und kann daher als Ottokraftstoff eingesetzt werden (2). Die Verwendung von Methanol als Benzinersatz ist seit den 1920er Jahren immer wieder diskutiert und untersucht worden (2). Methanol kann entweder als reine Lösung oder im Gemisch mit Benzin (M3, M15, M85) als Kraftstoff eingesetzt werden (2). Obwohl Methanol einen geringeren Heizwert besitzt als Benzin, zeigt er ebenso Vorteile gegenüber diesem. Durch seine höhere Kompressionsrate und Flammengeschwindigkeit wird eine bessere Motoreffizienz erreicht (33). Ein weiterer Vorteil ist die geringere Emission von Stick- und Schwefeloxiden im Vergleich zu Benzin. Jedoch ist nicht nur der geringere Energiegehalt des Methanols ein Problem, sondern auch seine hohe Löslichkeit in Wasser, die zu Korrosionen führen kann, und der Kaltstart, welcher aufgrund der fehlenden volatilen Komponenten im Kraftstoff ausbleiben kann (33). Auch die Giftigkeit des Methanols erschwert seine Etablierung als Kraftstoff.

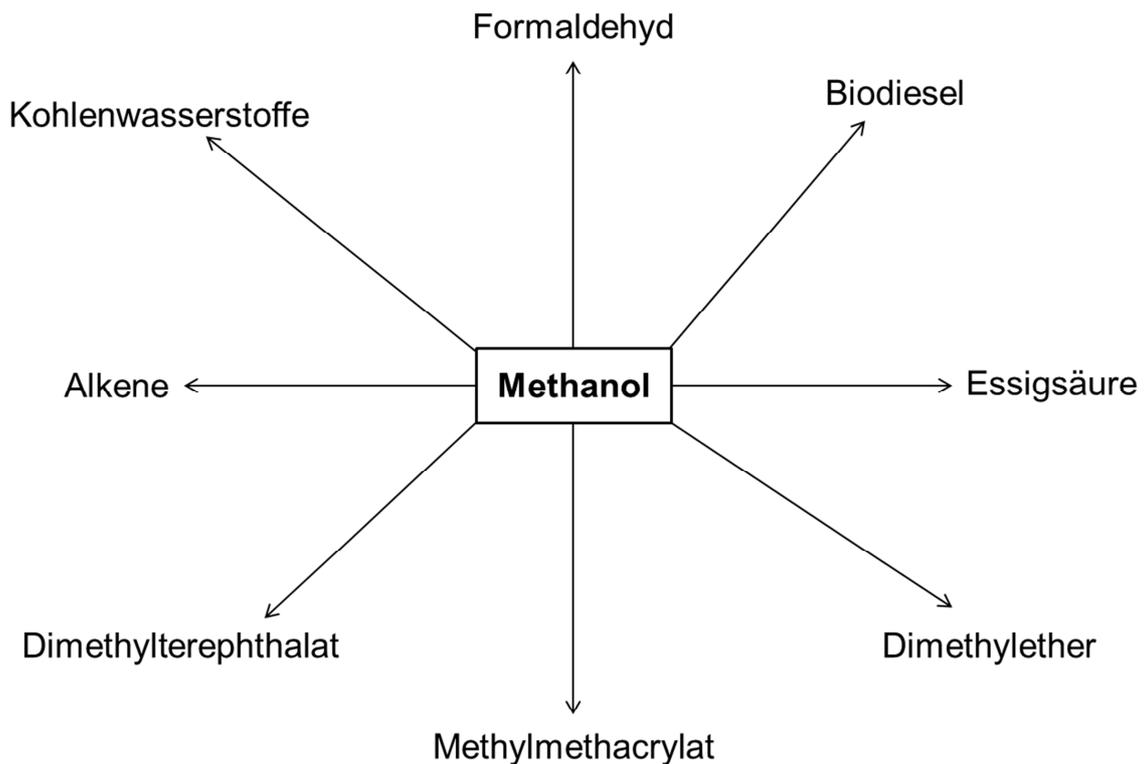


Abbildung 6: Verwendungsmöglichkeiten von Methanol (2).

#### 1.4. DIE WASSERGAS-SHIFT-REAKTION

Die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) ist eine gleichgewichtslimitierte exotherme Reaktion, bei welcher CO mit Wasser zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> reagiert (siehe Gl. 16).



Die WGSR ist Bestandteil fast jeder industriellen Reaktion, in welcher CO vorhanden ist. Auch bei der Herstellung von Methanol findet sie statt. Die WGSR bildet zudem die Möglichkeit Wasserstoff zu generieren bzw. das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von Synthesegas zugunsten von H<sub>2</sub> zu verschieben. Für Hochtemperaturanwendungen (350-450 °C) kommen Eisenkatalysatoren infrage, während bei Temperaturen von 190-250 °C

Kupferkatalysatoren genutzt werden (58). Die kupferbasierten WGS-Katalysatoren sind den Methanolkatalysatoren sehr ähnlich und bestehen ebenfalls aus Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Allerdings unterscheiden sich beide Katalysatoren in ihrer Zusammensetzung. Während Methanolkatalysatoren üblicherweise eine Zusammensetzung von ungefähr Cu:ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 60:30:10 mol% aufweisen (2; 45), ist die Hauptkomponente bei den WGS-Katalysatoren ZnO mit einem Verhältnis von Cu:ZnO= 0.4 und (Cu+Zn)/Al= 3 (58).

## 1.5. DIMETHYLETHER

Dimethylether (DME) ist der einfachste Ether mit der Formel CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>. Unter Standardbedingungen handelt es sich um ein farbloses, geruchloses, ungiftiges und hochentzündliches Gas, welches im Gegensatz zu anderen aliphatischen Ethern unter atmosphärischen Bedingungen stabil ist, d.h. es neigt nicht zur Autooxidation und bildet keine Peroxide. Zudem lässt es sich aufgrund seiner relativ hohen Siedetemperatur (-24.8 °C) leicht verflüssigen (3). Seine weiteren physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

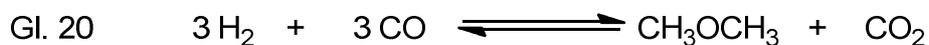
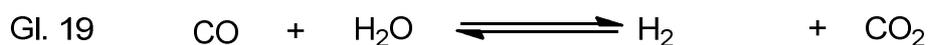
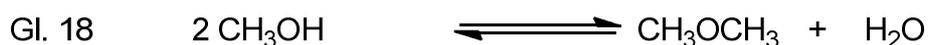
**Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von DME (3)**

<b>Molmasse</b>	46.07 g/mol
<b>Siedetemperatur</b>	-24.8 °C
<b>Schmelztemperatur</b>	-141 °C
<b>Verbrennungswärme (Gas)</b>	31.75 MJ/kg
<b>Verdampfungswärme (-20 °C)</b>	410.2 kJ/kg
<b>Spezifische Wärmekapazität (-24 °C)</b>	2.26 kJ/kgK
<b>Dichte (20 °C)</b>	668.3 kg/m <sup>3</sup>
<b>Löslichkeit in H<sub>2</sub>O (20 °C, 1bar)</b>	5.7 Gew%

### 1.5.1. SYNTHESE DES DME

DME wird industriell über eine Zweistufensynthese hergestellt. Im ersten Prozessschritt wird Methanol aus Synthesegas generiert (siehe Kap. 1.3.1). Dieser wird im zweiten Prozessschritt an einem sauren Katalysator in der Gasphase bei etwa 220 bis 250 °C und 10 bis 20 bar zu DME dehydratisiert (7). Als Katalysator wird  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  verwendet; es können jedoch auch andere saure Feststoffe, wie z.B. Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat oder Alumosilikate (Zeolithe) eingesetzt werden (3).

DME kann auch in einem einstufigen Prozess direkt aus Synthesegas hergestellt werden (Direktsynthese). Hierbei erfolgt die Methanolsynthese und -dehydratisierung in einem einzigen Prozessschritt (59; 60). Eine weitere Reaktion, die bei der Direktsynthese erfolgt, ist die WGSR, bei welcher das bei der Dehydratisierung intermediär gebildete Wasser zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  reagiert. Die DME-Direktsynthese setzt sich aus diesen drei Reaktionen, Hydrierung des CO (Gl. 17), Dehydratisierung des Methanols (Gl. 18) und WGSR (Gl. 19), zusammen und wird durch die Gesamtgleichung 20 beschrieben (61).



Bei der Direktsynthese handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Die freiwerdende Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  ist mit  $-246 \text{ kJ/mol}$  höher als bei der zweistufigen Synthese ( $\Delta H = -205 \text{ kJ/mol}$ ) (62). Ein weiterer Unterschied betrifft die Bildung der Nebenprodukte. Bei der zweistufigen Synthese entsteht bei der Dehydratisierung des Methanols Wasser als Nebenprodukt. Bei der Direktsynthese wird dieses durch die WGSR zu  $\text{CO}_2$

umgewandelt. CO<sub>2</sub> ist zwar aus verfahrenstechnischen Aspekten das zu bevorzugende Nebenprodukt, da einfacher abzutrennen (62), jedoch ist die Herstellung des Treibhausgases CO<sub>2</sub> aus Umweltaspekten nicht erstrebenswert. Der größte Vorteil der Direktsynthese liegt in den höheren erreichbaren Synthesegasumsätzen (62). Da die Methanolsynthese eine gleichgewichtslimitierte Reaktion ist, kann durch die sofortige Dehydratisierung des Methanols zu DME bei der Direktsynthese Methanol dem Gleichgewicht entzogen und dieses zugunsten der Produkte verschoben werden. Bisher wird die Direktsynthese nicht industriell angewandt, jedoch in einigen Pilotanlagen getestet. Die JFE Holdings Company untersuchte von 1999 bis 2000 die Herstellung von DME aus erdgasbasiertem Synthesegas in einer 5 t/d Pilotanlage mit Säulenblasenreaktor (62). Die Korea Gas Corporation startete 2003 eine 5 kg/d Pilotanlage und bereits ein Jahr später eine Demonstrationsanlage mit einer Kapazität von 10 t/d. Beide Anlagen enthielten einen Festbettreaktor, in welchem Synthesegas aus unterschiedlichen Quellen eingesetzt wurde (63). Für die Direktsynthese hat sich gezeigt, dass eine Temperatur von 250 °C, lange Verweilzeiten und hohe Drücke (50-80 bar) zu höheren CO-Umsätzen führen (64). Als Katalysatorsysteme kommen entweder Mischkatalysatoren oder bifunktionale Katalysatoren infrage. Bei Mischkatalysatoren handelt es sich um Mischungen bestehend aus einem klassischen CZA-Katalysator, der die Methanolsynthese und ebenso die WGS katalysiert, und einem sauren Katalysator für die Dehydratisierung. Bifunktionale Katalysatoren sind Systeme, die sowohl aktive Zentren für die Methanolsynthese als auch für die -dehydratisierung in einer Verbindung enthalten.

Der Mechanismus der Direktsynthese besteht aus den einzelnen Teilreaktionen. Da bereits die Synthese des Methanols und die WGS in den vorherigen Kapiteln besprochen wurden, soll nun auf den Mechanismus der Dehydratisierung eingegangen werden. Dieser hängt von dem eingesetzten sauren Katalysator ab. Wird  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt, so findet die Dehydratisierung an einem Lewis-Säure-Lewis-Base-Paar statt. Das Lewis-Säurezentrum bildet hierbei  $\text{Al}^{3+}$ , während  $\text{O}^{2-}$  Lewis-Basizität aufweist. Jain et al. postulierte den in Abbildung 7 gezeigten Mechanismus (65), der von Padmanabhan et al. (66) durch kinetische Untersuchungen bestärkt wurde.

Schiffino et al. untersuchten ebenso die Dehydratisierung an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (67). Sie postulierten zwei mögliche Reaktionspfade. Bei Ersterem entsteht DME durch Reaktion eines adsorbierten Methanols mit einer Methoxy-Spezies. Der zweite Reaktionspfad beschreibt die Reaktion zwischen zwei adsorbierten Methoxy-Spezies zu DME. Da sie in ihren Studien eine Reaktionsordnung nullter Ordnung bezüglich Methanol feststellen konnten, nahmen sie für die Synthese des DME einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus an.

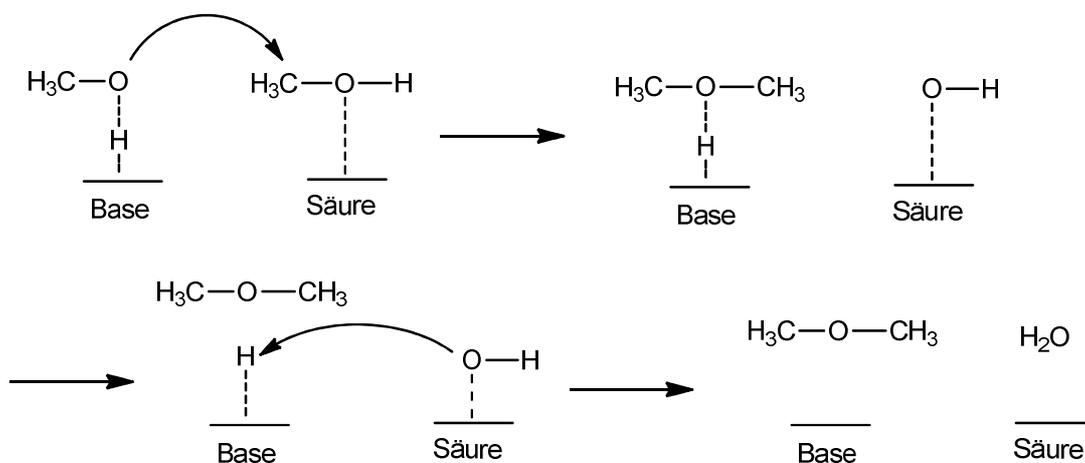
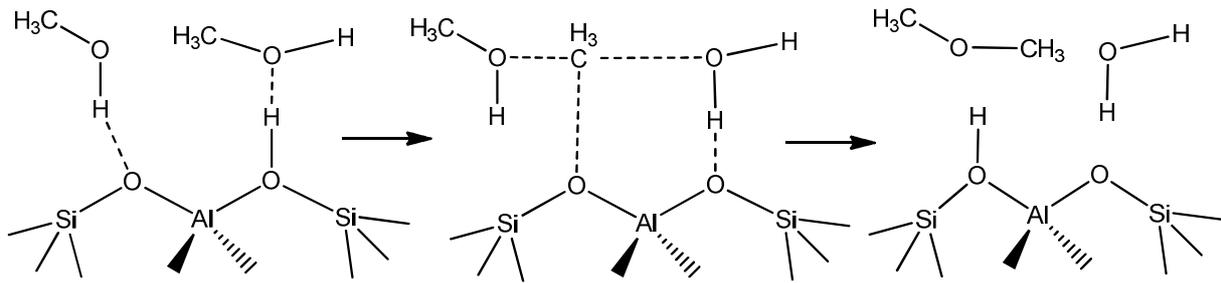


Abbildung 7: Mechanismus der Dehydratisierung von Methanol zu DME an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach (66).

Werden Zeolithe als saure Katalysatoren eingesetzt, so findet die Dehydratisierung an einem Brønsted-Säure-Lewis-Base-Paar statt (68). Die Brønsted-Säure-Zentren initiieren den Protonentransfer, während die Stabilisierung der Carbokationen (siehe Abbildung 8) an den Lewis-Base-Zentren stattfindet (68). Blaszkowski et al. verglichen verschiedene postulierte Mechanismen für die Dehydratisierung von Methanol an Zeolithen miteinander und setzten DFT-Rechnungen ein. Der in Abbildung 8 gezeigte Mechanismus ist den Ergebnissen der DFT-Rechnungen zufolge der wahrscheinlichste (68). Hierin findet die Adsorption und Reaktion zweier Methanol-Moleküle zu DME und Wasser simultan in einem Schritt statt.



**Abbildung 8: Mechanismus der Dehydratisierung von Methanol zu DME an einem Zeolithen nach (68).**

Die sauren Zentren katalysieren nicht nur die Dehydratisierung des Methanols zu DME, sondern auch die weitere Dehydratisierung von DME und Methanol zu Kohlenwasserstoffen, wie von Chang et al. beschrieben (56). Da in der vorliegenden Arbeit ebenso Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukte in der DME-Direktsynthese entstehen, soll kurz auf den Mechanismus eingegangen werden. Für die Bildung von C-C-Bindungen an Zeolithen wurden mehrere Mechanismen postuliert, die im Review von M. Stöcker (57) vorgestellt werden. Einer davon ist der Oxonium-Ylid-Mechanismus. Hier wird DME im ersten Schritt an der Oberfläche des sauren Katalysators zu Trimethyloxonium methyliert, welches sofort zum Methylen-Dimethyloxoniumylid deprotoniert wird. Anschließend kann entweder eine intramolekulare Stevens-Umlagerung zum Ethylmethylether stattfinden oder eine intermolekulare Methylierung, die zu der Bildung eines Ethyl-dimethyloxoniumion führt. In beiden Fällen wird schließlich Ethen durch  $\beta$ -Eliminierung gebildet (57). Beim Carben-Mechanismus wird Wasser aus Methanol durch  $\alpha$ -Eliminierung an einem Säure-Base-Paars des Zeolithen gebildet. Das dadurch gebildete Carben kann nun entweder durch Polymerisation oder durch  $sp^3$ -Insertion des Carbens in das Methanol- oder DME-Molekül zu Olefinen reagieren (57).

## 1.5.2. VERWENDUNG VON DME

Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt wurde, war der Hauptverwendungszweck des DME lange Zeit sein Einsatz als Ausgangsstoff für die Synthese von Dimethylsulfat (Gl. 21) und als Treibgas in Spraydosen. 1998 etwa betrug die in Westeuropa produzierte DME-Menge 50000 t. Davon wurden 15000 t für die Herstellung von Dimethylsulfat und die restlichen 35000 t als Treibgas verwendet (3).



Aufgrund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften des DME zu LPG (leicht verflüssigbar, hochentzündlich) kann DME als LPG-Ersatz genutzt werden. Dies ist mittlerweile die Hauptanwendung des DME. Hierbei wird DME üblicherweise mit 20 Vol% in klassische LPGs gemischt (6). DME könnte zwar auch komplett als LPG-Kraftstoff dienen, jedoch wird eine Mischung mit 20 Vol% bevorzugt, da diese bereits aufgrund der höheren Dichte 7% schwerer ist und aufgrund des geringeren Heizwerts 4% weniger Energie aufweist als reines Propan (69). Ein Vergleich zwischen DME und Propan gibt Tabelle 3.

**Tabelle 3: Vergleich zwischen DME und anderen Kraftstoffen (7)**

Eigenschaften	Propan	Methanol	Diesel	DME
Siedepunkt [°C]	-42	64.6	180-360	-24.8
Dampfdruck [bar] (20 °C)	8.4	-	-	5.1
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] (20 °C)	0.51	0.79	0.84	0.67
Wobbe Index [kJ/m <sup>3</sup> ]	69.560	-	-	46.198
Cetanzahl	5	5	40-55	55-60
Heizwert (LHV) [kcal/kg]	11100	4800	10200	6900

Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, weist DME eine hohe Cetanzahl auf und kann daher als Dieseleratz verwendet werden. Die Vorteile des DME gegenüber Diesel und Propan liegen in seiner sauberen Verbrennung, die rußfrei erfolgt und nur geringe

Mengen an Stick- und Schwefeloxiden emittiert. Zudem zeigt DME ein Ozonabbaupotential von Null und im Gegensatz zu anderen Treibhausgasen ein geringeres Treibhauspotential. DME ist daher nicht nur ungiftig für den Menschen, sondern kann als umweltfreundlich betrachtet werden (70).

Durch die einfache Verflüssigung und Handhabung des DME kann bei der Lagerung und beim Transport auf die Infrastruktur der LPGs zurückgegriffen werden. Für seinen Einsatz als Dieselmotorkraftstoff ist keine Modifikation des Motors notwendig. Allerdings müssen aufgrund der niedrigen Viskosität und Schmierfähigkeit die Einspritzdüsen und Pumpen angepasst werden (70).

Zwar kommt DME noch nicht umfassend als Dieselmotorkraftstoff zum Einsatz, jedoch werden einige Pilotprojekte durchgeführt, in denen DME als Kraftstoff für den öffentlichen Bus- und Schwerlastverkehr getestet wird (6). Basierend auf den Pilotverfahren in Schweden plant Volvo für 2015 die Kommerzialisierung seiner DME-Trucks in Nordamerika. Das DME soll hierbei von der Firma Oberon Fuels zur Verfügung gestellt werden (71).

## 2. STAND DER TECHNIK

Im vorliegenden Kapitel soll auf den Stand der Technik bezüglich unterschiedlichster Katalysatorsysteme für die DME-Direktsynthese eingegangen werden. Kinetische und thermodynamische Untersuchungen sowie Publikationen zum Einfluss von verschiedenen Reaktionsparametern werden hier ausgeblendet, da einerseits diese Aspekte in den Dissertationen von M. Stiefel (64) und C.P. Renk (72) bereits thematisiert wurden und andererseits der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Katalysatorentwicklung liegt.

### 2.1. KATALYSATORMISCHSYSTEME FÜR DIE DIREKTSYNTHESE

Die Rolle des Hydrierkatalysators im Mischsystem für die Direktsynthese ist selten Gegenstand der aktuellen Forschung. Dies liegt vor allem daran, dass der Hydrierkatalysator in seiner Rolle als Methanolkatalysator über Jahrzehnte hinweg bereits genutzt und optimiert wurde. Der Fokus der Forschung liegt im Wesentlichen in der Rolle des Dehydratisierungskatalysators auf CO-Umsatz und Produkt-Selektivität. Nichtsdestotrotz sollen hier die aktuellen Forschungsergebnisse bezüglich der Hydrierkomponente in Mischsystemen vorgestellt werden.

Tan et al. (73) untersuchten den Einfluss von Mangan auf den CZA-Katalysator. Dabei stellten sie einerseits einen CZA-Mn-Katalysator über die klassische Ko-Fällung her und andererseits imprägnierten sie einen CZA-Katalysator mit Mangannitrat. Diese wurden jeweils mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Verhältnis 2:1 gemischt und untersucht. Es stellte sich heraus, dass der CZA-Mn-Katalysator zu höheren Umsätzen und DME-Selektivitäten und zu besseren Langzeitstabilitäten führte als das Vergleichssystem CZA. Die imprägnierte Variante jedoch wies eine geringere Aktivität auf. Durch  $\text{H}_2$ -TPR und XRD-Untersuchungen konnten sie zeigen, dass die bessere Aktivität des CZA-Mn auf seine

leichtere Reduzierbarkeit und auf die stärkeren Cu-ZnO-Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

Der Einfluss der eingesetzten Metallsalze als Präkursoren wurde von Kim et al. untersucht (74). Sie verwendeten einerseits die Acetate und andererseits die Nitrate von Cu und Zn. Die kalzinierten Hydrierkatalysatoren wurden dann mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Verhältnis 1:1 gemischt. Die acetatbasierten Katalysatoren zeigten in den Untersuchungen eine höhere Aktivität als die nitratbasierten Verbindungen aufgrund der höheren Oberfläche und der kleineren Partikelgrößen für Cu und ZnO.

Venogopal untersuchte in seiner 2008 veröffentlichten Studie den Einfluss von Chromoxid (75) und in einer Studie von 2009 den Einfluss verschiedener Metalloxide auf den Hydrierkatalysator (76). In beiden Arbeiten wurde die Hydrierkomponente mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Verhältnis 1:1 gemischt und für die DME-Direktsynthese untersucht. Bezüglich des Einflusses von Chrom konnten Venugopal et al. zeigen, dass die höchste Aktivität bei einem Zn/Cr-Verhältnis von 3.3 erreicht wird. Bei diesem Verhältnis konnte  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  nachgewiesen werden, welches zu einer höheren Dispersion und somit zu einer höheren Kupferoberfläche beiträgt. Stieg der Cr-Gehalt jedoch, so sank die katalytische Aktivität. Bei höheren Cr-Beladungen kam es nämlich zur Bildung von  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  und somit zu einem Verlust an aktiven Zentren. In der zweiten Studie stellte sich die Dotierung mit Yttriumoxid als vorteilhaft heraus. Diese führte zu einer erhöhten katalytischen Aktivität gegenüber dem CZA-Referenzsystem. Bei den anderen Metallen kam es immer zu einem Aktivitätsverlust im Vergleich zum CZA. Der mit Yttriumoxid dotierte Katalysator zeigte die höchste Katalysator- und  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche. Dies sei damit zu erklären, dass Y eine hohe Sauerstoffaffinität aufweist und die Agglomeration der aktiven  $\text{Cu}^0$ -Partikel verhindert. In beiden Studien konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem CO-Umsatz und der  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche festgestellt werden. Je höher die  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche umso höher der CO-Umsatz.

Palgunadi et al. (77) untersuchten den Einfluss von Manganoxid und stellten hierbei die Frage, ob bei einer eventuellen Verbesserung der katalytischen Aktivität die Ursache tatsächlich in der Dotierung mit Manganoxid liege oder ob nicht die Präparationsmethode die eigentliche Ursache sei. Dafür stellten sie jeweils einen CZA-

und einen CZA-Mn-Katalysator mit unterschiedlichen Fällungsreagenzien her, mischten sie mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Verhältnis 1:1 und testeten sie in der DME-Direktsynthese. Dabei zeigte sich, dass die Dotierung mit Manganoxid nicht zwingend zu einer Aktivitätssteigerung führt. Daher hängt die Aktivität allein von der Präparation ab.

Der Einfluss von  $\text{ZrO}_2$  auf den CZA-Katalysator wurde von Flores et al. untersucht (78) und mit selbsthergestellten und kommerziell verfügbaren CZA-Katalysatoren verglichen. Alle Systeme wurden im Verhältnis 1:1 mit dem Zeolithen Ferrierit gemischt. Das mit  $\text{ZrO}_2$ -dotierte System zeigte dabei denselben CO-Umsatz wie das käufliche System und sogar eine etwas höhere DME-Selektivität. Laut Flores et al. verursacht  $\text{ZrO}_2$  durch seine Sauerstoffionen-Fehlstellen eine höhere Dispersion des Kupfers und eine Änderung seiner Morphologie. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Präparationsmethode die Partikelgröße der aktiven Spezies im Katalysator stark beeinflusst und die Aktivität der Hydrierkomponente strukturabhängig ist.

Li et al. (79) stellten Lanthanoxid-dotierte Systeme her und mischten diese mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Verhältnis 3:1. Die besten Ergebnisse in der DME-Direktsynthese wurden bei einem Lanthan-Gehalt von 12 Gew% festgestellt. Dieser Katalysator hatte ebenso die größte Cu-Oberfläche und die kleinsten Partikelgrößen; Eigenschaften also, die bekanntermaßen zu einer guten katalytischen Aktivität beitragen.

Die Rolle des Dehydratisierungskatalysators ist in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus gerückt, da die DME-Direktsynthese relativ neu ist und bisher nur wenige Erkenntnisse bezüglich der Wechselwirkung zwischen Hydrier- und Dehydratisierungskomponente vorliegen.

Joo et al. (80) behandelten einen H-ZSM-5 Zeolithen und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit Formaldehyd und Natriumcarbonat und untersuchten beide Systeme im Gemisch mit einem Methanol-Katalysator (1:1) in der DME-Direktsynthese. Im Falle des Zeolithen führte die Behandlung zu einer Eliminierung der stark sauren Zentren und zu einer Maximierung der schwach sauren Zentren, was sich in einer Erhöhung der DME-Selektivität widerspiegelte. Auch im  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde eine Verstärkung der schwach sauren Zentren festgestellt. Hier führte die Behandlung nicht nur zu erhöhten DME-Selektivitäten, sondern auch zu einem höheren CO-Umsatz.

Der Einfluss des Si/Al-Verhältnisses in ZSM-5 Katalysatoren auf die Direktsynthese wurde von Kim et al. (81) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Erniedrigung des Si/Al-Verhältnisses die Azidität der Systeme steigt und gleichzeitig die DME-Selektivität wächst. Auch Wang et al. (82) untersuchten H-ZSM-5 mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen und konnten bestätigen, dass kleinere Verhältnisse zu einer erhöhten Azidität führen und dies mit höheren CO-Umsätzen und DME-Selektivitäten einhergeht. Steigt jedoch der Anteil des Dehydratisierungskatalysators im Mischsystem, so wird die Säurestärke immer unerheblicher und übt keinen Einfluss mehr auf die katalytische Aktivität. Xu et al. (83) zeigten, dass bei der Verwendung von ZSM-5 als Dehydratisierungskatalysator die beste katalytische Aktivität bei einem Si/Al-Verhältnis von 38 erhalten wurde, da hier der Anteil an Lewis-Säurezentren am größten und der der Brønsted-Säurezentren am kleinsten war. Der Einfluss des Si/Al-Verhältnisses wurde auch von Mao et al. untersucht (84), allerdings mit einem HMCM-22 Zeolithen. Mao et al. führten aus, dass bei höheren Si/Al-Verhältnissen der Anteil der schwach-sauren Zentren steigt und dies einen positiven Einfluss auf die DME-Selektivität hat.

Xia et al. (85) setzten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modifizierte ZSM-5 Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al- und Si/Fe-Verhältnissen ein. Die Modifizierung mit Eisenoxid führte zu einer Verringerung der stark-sauren Zentren und zu einer Erhöhung der schwach-sauren Zentren. In einer anderen Studie von Xia et al. (86) wurde der Zeolith HMCM-49 als Dehydratisierungskomponente im Gemisch mit einem CZA-Katalysator (1:2) getestet. Als Vergleich zu dem Standardsystem HMCM-49 wurde derselbe Zeolith auch bei unterschiedlichen Temperaturen mit Wasserdampf behandelt. Diese Behandlung ergab eine Verringerung der stark sauren Zentren und somit zu höheren CO-Umsätzen und DME-Selektivitäten, insbesondere bei 500 °C.

Der Zeolith H-ZSM-5 wurde von Mao et al. (87) mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an MgO dotiert und mit einem CZA-Katalysator im Verhältnis 1:2 gemischt. Bei einer Dotierung mit geringen Gewichtsanteilen (0.5-2.5 Gew%) wurden höhere DME-Selektivitäten erzielt. Steigt jedoch der MgO-Gehalt, so sinkt der CO-Umsatz und besonders gravierend die DME-Selektivität. Laut Mao et al. führt die geringe Dotierung mit MgO zu einer Abnahme der Brønsted-Azidität durch Austausch der Protonen mit

MgO und zu einer Erhöhung der Lewis-Azidität durch die Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})^+$ -Spezies. Bei höheren Dotierungen jedoch kommt es zu der Kondensation von Wasser aus diesen  $\text{Mg}(\text{OH})^+$ -Spezies und zur Bildung von MgO und somit zu einem Verlust von Lewis-Säurezentren. Da dies sowohl für eine Dotierung mit 5 Gew% als auch 10 Gew% gelten muss, für die Dotierung mit 10 Gew% aber geringere DME-Selektivitäten erzielt wurden, wurden die Proben auf ihre Basizität hin mittels  $\text{CO}_2$ -TPD untersucht. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass das System mit 10 Gew% zusätzliche Basenzentren aufweist, die für die geringere Dehydratisierung von Methanol verantwortlich sind.

Ramos et al. (88) verglichen unterschiedliche saure Systeme miteinander. Dabei setzten sie den CZA-Katalysator jeweils mit einem porösen und einem nicht porösen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , einem ZSM-5 Zeolithen und mit einem Schwefeloxid- bzw. Wolframoxid-modifizierten  $\text{ZrO}_2$  ein. ZSM-5 und S- $\text{ZrO}_2$  erzielten die besten katalytischen Aktivitäten, obwohl der ZSM-5 Katalysator die höchste Brønsted-Azidität aufwies und bei der reinen Dehydratisierung von Methanol zu DME viel bessere Ergebnisse aufwies als S- $\text{ZrO}_2$ . Daraus wurde geschlossen, dass bei der Direktsynthese die Reaktionsgeschwindigkeit vom Methanol-Bildungsschritt abhängt und nicht von der Dehydratisierung.

Die Gruppe um Z. Hou untersuchten jeweils den Einfluss von Dotierungen mit Übergangsmetallen und von Seltenerdmetallen auf den Zeolithen H-Y (89; 90). Diese wurden mit einem Cu-Mn-Zn-Katalysator gemischt und in der DME-Direktsynthese getestet. Bei den Übergangsmetallen führte die Dotierung mit Zr- und Cr-Oxiden zu höheren Umsätzen als mit dem reinen H-Y Zeolith. In der Gruppe der Seltenen Erden führten Ce- und La-Oxide zu höheren Umsätzen. Da in beiden Studien alle Systeme mit hohen CO-Umsätzen auch hohe DME-Selektivitäten zeigten, schlossen sie daraus, dass die Anzahl der schwach-sauren Zentren nicht nur die Produkt-Selektivität beeinflusst, sondern auch den CO-Umsatz. Eine zu hohe Menge an Säurezentren kann jedoch zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten führen.

Mao et al. (91) untersuchten auch Sulfat-modifiziertes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , hergestellt bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen. Mit steigendem Sulfat-Anteil stieg die Azidität der Systeme. Bei höheren Kalzinierungstemperaturen sank diese jedoch wieder, da vermutlich  $\text{SO}_3$  entwich. In einer anderen Studie modifizierten Mao et al. (92)

H-ZSM-5 mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Durch die Modifizierung mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wurde eine Abnahme der stark-sauren Zentren erreicht, wodurch der Anteil an Nebenprodukten sank und die DME-Selektivität stieg.

Yoo et al. (93) untersuchten SAPO-Katalysatoren und Moradi et al. (94) testeten verschiedene saure Verbindungen. Es wurde festgestellt, dass der CO-Umsatz von der Methanol-Bildungsrate abhängt.

García-Trenco et al. (95) zeigten durch Untersuchungen mit verschiedenen Dehydratisierungskatalysatoren, dass das Mengenverhältnis zwischen diesen und der Hydrierkomponente bei Aussagen über Reaktionsgeschwindigkeiten und Einfluss auf die katalytische Aktivität nicht zu vernachlässigen ist. Für Mischsysteme mit kleinen Anteilen an saurem Katalysator werden andere Ergebnisse erhalten als für Systeme mit höherem Anteil.

Im Allgemeinen existieren unterschiedliche Ansichten darüber, welche Säurezentren (Lewis, Brønsted, stark- und schwach-saure Zentren) für die eigentliche Dehydratisierung in der Direktsynthese verantwortlich sind und von welcher Teilreaktion die Geschwindigkeit abhängt. Mao et al. (87) vertreten die Ansicht, dass bei aktiven sauren Katalysatoren die Säurestärke alleine die DME-Selektivität beeinflusst und nicht den CO-Umsatz. Sind diese jedoch nicht aktiv genug, da die Säurestärke zu gering ist, so sinkt neben der DME-Selektivität auch der CO-Umsatz. Kim et al. (81) und Ramos et al. (88) postulieren, dass weder CO-Umsatz noch DME-Selektivität von der Azidität des sauren Katalysators beeinflusst werden, wenn die Reaktionsrate abhängig von der Methanol-Bildung ist. Im Gegensatz dazu beschreiben Hou et al. (89; 90), dass die Anzahl der schwach-sauren Zentren nicht nur die Produkt-Selektivität beeinflusst, sondern auch den CO-Umsatz, wie bereits oben erwähnt wurde. Während in den meisten Studien die Bildung des DME an den schwach-sauren Zentren beschrieben wird, vertreten Kim et al. (81) den Standpunkt, dass die stark-sauren Zentren für die Dehydratisierung in der Direktsynthese verantwortlich sind.

## 2.2. BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN FÜR DIE DME-DIREKTSYNTHESE

Bifunktionale Katalysatoren für die DME-Direktsynthese können über klassische nass-chemische Verfahren hergestellt werden. In den letzten Jahren wurden vermehrt neue Synthesestrategien entwickelt und getestet. Über klassische und neue Synthesemethoden soll im Folgenden ein Überblick gegeben werden.

Es wurden mehrere bifunktionale Katalysatoren über unterschiedliche Methoden hergestellt und der Einfluss der Synthesebedingungen auf die katalytische Aktivität untersucht. Li et al. (96) verglichen Mischkatalysatoren mit drei bifunktionalen Katalysatoren, die jeweils über Ko-Fällung/Imprägnierung, Ko-Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Ko-Fällung mit  $\text{NaAlO}_2$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hergestellt wurden. Dabei zeigte der über Ko-Fällung mit  $\text{NaAlO}_2$  hergestellte Katalysator die beste Aktivität. Der über Ko-Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hergestellte Katalysator zeigte hingegen eine sehr geringe Aktivität. Ge et al. (97) stellten ebenso eine Reihe an bifunktionalen Katalysatoren her und verglichen diese mit einem Mischsystem. Als Dehydratisierungskomponente wurden unterschiedliche Zeolithe und Aluminiumoxide gewählt. Die Katalysatoren wurden über Ko-Fällung, Slurry-Mischung, Imprägnierung, Ko-Fällung/Imprägnierung, Ko-Fällung/Sedimentation und Nass-Mischung hergestellt. Dabei stellten sich H-ZSM-5 und H-Y als die geeignetsten sauren Träger heraus. In Bezug auf die Herstellungsmethode lieferte die Ko-Fällung/Sedimentation die aktivsten Katalysatoren, da diese zu Verbindungen führte, die eine niedrige Reduktionstemperatur des CuO aufwiesen und eine hohe Anzahl an schwach sauren Zentren zeigten. Als Ergebnis der Untersuchungen postulierten Ge et al., dass die zwei aktiven Zentren der Hydrierung und Dehydratisierung in einem engen Kontakt zueinander stehen müssen, um einen synergistischen Effekt auszuüben, der zu erhöhter katalytischer Aktivität führt. Weiterhin muss sichergestellt werden, dass die beiden Arten an aktiven Zentren sich nicht gegenseitig bedecken und dass jede Komponente während der Synthese nicht so reagiert, dass es zur Bildung unerwünschter inaktiver Spezies kommt. Auf Basis der Experimente von Ge et al. erweiterten Moradi et al. (98) die Testreihe um die Sol-Gel-Methode und die Sol-Gel-

Imprägnierung unter Verwendung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Trägermaterial. Laut ihren Untersuchungen führte die Sol-Gel-Imprägnierung zu den besten katalytischen Umsätzen, da der Katalysator eine hohe Cu-Oberfläche aufwies. Laut Moradi et al. muss die Bildung der aktiven Zentren beider Komponenten separat stattfinden und diese dürfen erst dann zusammengebracht werden, um eine hohe Aktivität zu gewährleisten. Naik et al. (99) verglichen einen Mischkatalysator mit zwei bifunktionalen Katalysatoren, die entsprechend über die Nass-Mischung oder die Ko-Fällung mit Ammoniak in Ethanol hergestellt wurden. In allen Fällen wurde ein Silika-Aluminat als saurer Träger eingesetzt. In den Versuchen zeigte sich, dass das Mischsystem zu den besten Ergebnissen führte. Laut Naik et al. kommt es bei der Synthese von bifunktionalen Katalysatoren zur Bildung inaktiver Spezies, die zusätzlich die aktiven Zentren deaktivieren. Ebenso beschreiben García-Trenco et al. (100), dass Mischsysteme den bifunktionalen Verbindungen zu bevorzugen sind. In ihrer Studie verglichen sie einen CZA/H-ZSM-5 Mischkatalysator mit einem bifunktionalen CZA/H-ZSM-5-Katalysator, der über die Slurry-Methode hergestellt wurde, und mit einem zu Tabletten gepresstes und anschließend gemahlenes Mischsystem, das ebenso aus CZA und H-ZSM-5 bestand. Bei den Katalysatoren, die über die Slurry-Methode und die „Mahl“-Methode hergestellt wurden, wurden kleinere BET-Oberflächen bestimmt. Daraus wurde geschlossen, dass eine Blockierung der Poren stattgefunden haben muss. Die beiden erwähnten Systeme besaßen im Vergleich zum Mischsystem erheblich weniger Brønsted-Säurezentren und die Lewis-Azidität war enorm gestiegen. Durch ESR-Versuche konnte erstmals bewiesen werden, dass es zu einer Migration von Cu-Spezies in den Zeolithen und zu einer Substitution zeolithischer Protonen durch dieselben bei dem „Slurry“- und dem „Mahl“-Katalysator gekommen war. Dies erklärt die veränderten sauren Eigenschaften. Durch die verringerte Brønsted-Azidität werden geringere DME-Selektivitäten und CO-Umsätze erzielt. Jedoch sind García-Trenco et al. der Ansicht, dass es sowohl bei den Mischsystemen als auch bei den bifunktionalen Katalysatoren weitere Interaktionen geben müsse, die für die katalytische Aktivität entscheidend sind.

Die Gruppe um Fei und Zheng (101; 102; 103) untersuchte bifunktionale Katalysatoren basierend auf  $\text{Cu-Mn}_2\text{O}_3\text{-ZnO/H-Y}$ , die über Ko-Fällung/Imprägnierung hergestellt wurden. Gute katalytische Aktivität wurde bei  $[\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Mn}+\text{Zn})]$ -Verhältnissen von 0.4

bis 0.7 erzielt. Durch die Zugabe von Manganoxid wurde eine spinellartige  $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  Phase gebildet, die zu einer vereinfachten Reduzierbarkeit von CuO führte. Außerdem stellten sie fest, dass die Dotierung mit Manganoxid zu kleineren  $\text{Cu}^0$ -Partikeln und größerer  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche führt und somit zu erhöhter katalytischer Aktivität. Zwischen der Aktivität und der  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche wurde eine klare Abhängigkeit beobachtet, jedoch war diese nicht linear. Der positive Effekt von Manganoxid wurde von Qi et al. (104) ebenso bestätigt. Allerdings wurde hier ein bifunktionaler Katalysator bestehend aus  $\text{Cu-Mn}_2\text{O}_3$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  über Imprägnierung hergestellt und getestet.

Der Einfluss von Zirkoniumoxid sowohl in der Hydrierungs- als auch in der Dehydratisierungskomponente ist Bestandteil einiger Publikationen. Jia et al. (105) untersuchten den Einfluss von ZnO und  $\text{ZrO}_2$  auf die Hydrierkomponente, indem sie auf H-ZSM-5 basierte bifunktionale Katalysatoren über Ko-Fällung/Sedimentation herstellten, die einmal nur Cu, dann Cu und ZnO und letztlich Cu, ZnO und  $\text{ZrO}_2$  enthielten. Wie zu erwarten steigerte die Zugabe von ZnO den CO-Umsatz und die Langzeitstabilität enorm. Durch  $\text{ZrO}_2$  konnte die Aktivität und Stabilität weiter gesteigert werden. Die Dotierung mit  $\text{ZrO}_2$  erhöhte die Dispersion des Cu im bifunktionalen Katalysator. Ähnliche Katalysatoren wurden von Sun et al. hergestellt (106; 107). In beiden Studien wurden  $\text{ZrO}_2$ -dotierte bifunktionale Katalysatoren auf H-ZSM-5 über Ko-Fällung/Sedimentation hergestellt. In der ersten Studie (106) wurde das binäre Cu/ZnO-System mit  $\text{ZrO}_2$  dotiert und untersucht, während in der zweiten Studie (107) das ternäre CZA-System mit  $\text{ZrO}_2$  dotiert und das bifunktionale System nach der Kalzinierung nochmals mit Pd-Oxid dotiert wurde. Erstere Systeme zeigten, dass bei einem Gewichtsanteil von 8%  $\text{ZrO}_2$  die beste katalytische Aktivität erhalten wurde. Die Eingliederung von  $\text{ZrO}_2$  in das Kupfer-Gitter soll während der Reduktion von CuO zur Bildung von  $\text{Cu}^+$  führen, welches höhere DME-Selektivitäten und CO-Umsätze verursacht. Laut Sun et al. erzielen bifunktionale Katalysatoren bessere Ergebnisse, da die zwei unterschiedlichen aktiven Zentren einen engen Kontakt zueinander halten, wodurch DME womöglich direkt aus der adsorbierten Methoxy-Spezies gebildet wird ohne Bildung des intermediären Methanols. In der zweiten Studie konnte durch die weitere Dotierung des Gesamtsystems mit Pd-Oxid eine Verbesserung der Aktivität erzielt werden. Wasserstoffatome laufen vermehrt vom  $\text{Pd}^0$  zum Kupfer über und

erleichtern so die Reduktion („Spillover“-Effekt). Khandan et al. (108) stellten über Ko-Fällung/Sedimentation bifunktionale Katalysatoren her, die Cu, ZnO und ZrO<sub>2</sub> als Hydrierkomponente enthielten und wählten verschiedene saure Materialien als Träger aus (H-Y, H-Mordenit, H-Beta, H-ZSM-5, H-Ferrierit,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). Im Allgemeinen zeigten Zeolithe gegenüber  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> erhöhte CO-Umsätze und innerhalb der Zeolithe lieferte der H-Mordenit die beste Aktivität. Daher schlossen Khandan et al., dass die Struktur-Selektivität der Zeolithe bezüglich der Substrate („Shape selectivity“) bei der Direktsynthese vernachlässigbar sei. Der Einfluss von ZrO<sub>2</sub> wurde von Kang et al. untersucht (109) und mit Ergebnissen, die mit Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten wurden, verglichen. Die Zr- bzw. Ga-CZA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren wurden über die Ko-Fällung/Imprägnierung hergestellt. Obwohl die Dotierung mit Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu etwas kleineren Cu<sup>0</sup>-Partikeln und zu etwas größeren Cu<sup>0</sup>-Oberflächen führte, wurden mit ZrO<sub>2</sub> die besten Ergebnisse bezüglich CO-Umsatz, DME-Selektivität und Langzeitstabilität erreicht. Die starken ZrO<sub>2</sub>-CuO-Wechselwirkungen seien hier maßgeblich für die verstärkte Adsorption von CO-Molekülen, was zu höheren Umsätzen führt. ZrO<sub>2</sub>-Dotierungen wurden ebenso für den sauren Träger angewendet. In einer Studie von Kang et al. wurden H-Ferrierit, H-ZSM-5 und H-Y mit jeweils 3 Gew% ZrO<sub>2</sub> dotiert (110). Die Zeolithe wurden mit der CZA-Komponente durch Ko-Fällung/Imprägnierung vereint. CZA/H-Ferrierit erwies sich als bester bifunktionaler Katalysator. Interessanterweise zeigte dieser Katalysator eine kleine Cu<sup>0</sup>-Oberfläche, dafür aber die meisten Säurezentren, woraus Kang et al. schlossen, dass die Aktivität einer adäquaten Menge an Säurezentren für die Dehydratisierung wichtiger ist, um höhere CO-Umsätze zu erzielen, als die Aktivität des Kupfers für die Methanolsynthese. Dieselbe Gruppe veröffentlichte weitere Studien zum gleichen System, jedoch wurden unterschiedliche Gewichtsanteile an ZrO<sub>2</sub> eingesetzt und untersucht (111). Hier erwiesen sich 3 Gew% als vorteilhaft, da im Gegensatz zur vorherigen Studie, die kleinsten Cu<sup>0</sup>-Partikel und größte Cu<sup>0</sup>-Oberfläche erreicht wurden. Ebenso untersuchte die Gruppe am selben Katalysatorsystem den Einfluss der Fällungsreagenzien während der Ko-Fällung/Imprägnierung (112). Dabei kamen Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat zum Einsatz. Die besten Ergebnisse wurden bei der Fällung mit Ammoniumcarbonat erhalten, da keine Alkalisalze im Katalysator zurückblieben, die als Gifte wirken, und eine erhöhte Reduzierbarkeit des CuO erreicht sowie die Anzahl an schwach-sauren Zentren erhöht wurde. Weiterhin wurde

beobachtet, dass die höchsten DME-Selektivitäten immer mit den höchsten CO-Umsätzen einhergehen.

In anderen Studien wurde der Fokus auf die Rolle des sauren Trägers in bifunktionalen Systemen gelegt. So stellten Bae et al. (113)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  einmal aus Aluminiumnitrat durch Ko-Fällung und einmal aus Aluminiumtriisopropylat durch die Sol-Gel-Methode her. Die jeweiligen Aluminiumoxide wurden dann über Ko-Fällung/Imprägnierung mit der CZA-Komponente vereint. Zudem wurde auch ein Mischsystem als Referenz getestet. Es zeigte sich, dass der bifunktionale Katalysator, der das über die Sol-Gel-Methode hergestellte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  enthielt, die besten CO-Umsätze zeigte, jedoch eine niedrige DME-Selektivität. Das Mischsystem zeigte etwas niedrigere CO-Umsätze, dafür aber wesentlich höhere DME-Selektivitäten. Bae et al. konnten ebenso durch Physisorptionsexperimente zeigen, dass eine bimodale Porengrößenverteilung vorlag. Die Methanol-Selektivität erreichte bei Systemen mit höheren Anteilen an großen Poren ein Maximum, während die DME-Selektivität bei Systemen mit höheren Anteilen an kleinen Poren maximal war. Daraus schlossen sie, dass Methanol hauptsächlich an den großen Poren gebildet wird und die Dehydratisierung an den kleinen Poren erfolgt. Sai Prasad et al. (114) stellten CZA/Zeolith Systeme (Zeolith= H-Ferrierit, H-ZSM-5, H-Y, Na-Y) über Ko-Fällung/Imprägnierung her. CZA/H-Ferrierit führte zu den höchsten CO-Umsätzen und DME-Selektivitäten aufgrund seiner erhöhten Reduzierbarkeit und seiner kleinen Cu-Partikel. Auch besaß er den höchsten mittleren Porendurchmesser. Laut Sai Prasad et al. erleichtere die orthorhombische Struktur des Ferrieriten die Diffusion der Reaktanden und Produkte; ein möglicher Grund für die bessere Aktivität im Vergleich zu den anderen Zeolithen.

Der Einfluss des Cu-Präkursors in einem über Ko-Fällung/Imprägnierung synthetisierten CZ/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -System wurde von Baek et al. (115) untersucht. Sie verwendeten Cu-Acetat, -Nitrat und -Chlorid als Ausgangsstoffe. Der aus  $\text{CuCl}_2$  hergestellte Katalysator zeigte die schlechteste und der aus  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  hergestellte Katalysator die beste Aktivität, obwohl das über  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  hergestellte System die größte Cu-Oberfläche aufwies. Baek et al. zeigten, dass der CO-Umsatz und die DME-Selektivität nicht alleine von der Cu-Oberfläche abhängt, sondern auch von den Säurezentren. Sie stellten eine Korrelation zwischen der DME-Ausbeute und dem Produkt aus  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche und der Anzahl der

Säurezentren her: Je größer das Produkt desto größer die DME-Ausbeute. Diese Abhängigkeit wurde von derselben Gruppe (116) untersucht, die ihre vorherigen Untersuchungen (111; 115) im Hinblick auf den Einfluss der  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche und der Azidität auf die katalytische Aktivität neu beleuchteten. Der CO-Umsatz und die DME-Selektivität wurden gegen das Produkt aus Cu-Oberfläche und der Anzahl der Säurezentren aufgetragen. Dabei erhielten sie eine inverse exponentielle Kurve, die unabhängig von der Präparation und des Trägermaterials für alle Katalysatoren galt. Aus ihren Ergebnissen schlossen sie zudem, dass die Anzahl der Säurezentren für die DME-Ausbeute entscheidender ist als die Cu-Oberfläche.

In den letzten Jahren wird von neueren Synthesemethoden berichtet, in denen entweder der Schwerpunkt auf dem gezielten Design der bifunktionalen Katalysatoren liegt oder aber die Synthese der Hydrierkomponente und des sauren Trägers in einem Schritt erfolgt. Letzteres gilt für die Arbeiten von Gao et al. (117; 118), in welchen über die Präparation von CZ/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen berichtet wird. Der saure Träger wurde durch das Sol-Gel-Verfahren aus Aluminiumtriisopropylat hergestellt. Kurz nach Starten der Gelbildung durch Zugabe von Salpetersäure wird eine Lösung aus Kupfer- und Zinknitrat beigemischt. Jiang et al. stellten einen Cu- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator über einen „Self-assembly“-Prozess her (119). Dabei verwendeten sie ein Blockcopolymer in einer ethanolischen Lösung, in welche Kupfernitrat und Aluminiumtriisopropylat hinzugegeben wurden. Die Bildung der Katalysatorkomponenten erfolgte durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels und anschließender Kalzinierung. Obwohl der erhaltene Katalysator kein ZnO enthielt, konnten zufriedenstellende CO-Umsätze und DME-Selektivitäten erreicht werden.

Von sogenannten „Kern-Schale“-Katalysatoren für die DME-Direktsynthese berichtete vor kurzem erstmals Yang et al. (120). Der Kern dieser bifunktionalen Systeme besteht aus einem Methanolkatalysator, welcher von einem sauren Katalysator umhüllt wird (Schale). In der Studie von Yang et al. wurden zwei solcher „Kern-Schale“-Katalysatoren beschrieben. Bei einem bestand die Schale aus dem Zeolithen Silicate-1 und beim zweiten aus H-ZSM-5. Im Vergleich zu einem Mischsystem konnten zwar nur geringere CO-Umsätze erzielt werden, jedoch war die DME-Selektivität bei beiden „Kern-Schale“-

Katalysatoren höher. Die „Kern-Schale“-Katalysatoren wurden mittlerweile weiter entwickelt und verbessert (121; 122; 123; 124; 125).

### 2.3. KATALYSATORDEAKTIVIERUNG UND -REGENERIERUNG

Die Deaktivierung und Regenerierung von DME-Katalysatoren wurde bisher nur selten untersucht. Dies liegt eventuell daran, dass die Direktsynthese bisher industriell nicht angewandt wird. Seit 2005 gibt es jedoch vermehrt Gruppen, die sich diesem Thema zugewandt haben. Untersuchungen umfassen den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Langzeitstabilität, die Ursache der Katalysatordeaktivierung und mögliche Regenerierungsprozesse, bei welchen eventuell vorhandener Koks abgebrannt wird.

Peng et al. (126) untersuchten die Katalysatordeaktivierung, indem sie einen Vergleich zwischen der Deaktivierung der einzelnen Katalysatorkomponenten in den jeweiligen Teilreaktionen (Methanolsynthese, Methanoldehydratisierung) und der Direktsynthese zogen. Dabei stellten sie fest, dass in den einzelnen Teilreaktionen die Katalysatoren stabil sind. Mischt man jedoch die Katalysatoren und verwendet sie in der Direktsynthese, so findet eine starke Deaktivierung statt. Durch weitere Untersuchungen konnten klassische Deaktivierungsursachen (Sinterung, Verkokung, Vergiftung etc.) ausgeschlossen werden. Sie vermuten, dass der Verlust der Aktivität durch den engen Kontakt der beiden Katalysatorkomponenten verursacht wird, da dadurch eine mögliche Migration von Cu- und ZnO-haltigen Spezies zum sauren Katalysator hin stattfindet.

Luan et al. (127) verwendeten O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> für die Katalysatorregenerierung eines bifunktionalen Katalysators (CZA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+H-ZSM-5, Herstellung durch Ko-Fällung/Sedimentation) nach einer Einsatzzeit von 48 h. Alleine die Behandlung mit O<sub>2</sub> führte zu einer Wiederherstellung des CO-Umsatzes und der Cu<sup>0</sup>-Oberfläche auf ihre anfänglichen Werte. Die Regenerierung konnte bis zu Temperaturen von 250 °C erfolgreich durchgeführt werden und selbst nach zwei Regenerationszyklen war die

ursprüngliche Aktivität wiederherstellbar. Der Abfall in der Cu-Oberfläche ist für Luan et al. ein Indiz, dass die Deaktivierung durch die Sinterung der aktiven Cu-Oberfläche im Hydrierkatalysator verursacht wird und dass der Dehydratisierungskatalysator einen vernachlässigbaren Einfluss ausübt.

Barbosa et al. (128) untersuchten den Einfluss des Synthesegas-Verhältnisses ( $H_2/CO=1$  bzw.  $2$ ) auf die Langzeitstabilität. Dabei verwendeten sie einen Mischkatalysator aus CZA und H-ZSM-5. Nach 300 min wurde eine starke Deaktivierung für  $H_2/CO=1$  und eine konstante Leistung für  $H_2/CO=2$  beobachtet. FTIR-Untersuchungen zeigten, dass bei beiden Synthesegas-Verhältnissen nach der Reaktion Kohlenwasserstoffe auf H-ZSM-5 vorhanden waren und dass bei dem Versuch mit  $H_2/CO=1$  trotz Deaktivierung die Produktstabilität über den gesamten Zeitraum konstant war. Das bedeutet, dass die Dehydratisierung nicht durch die Koksbildung auf dem Dehydratisierungskatalysator beeinträchtigt wird. Allerdings schlossen Barbosa et al. die Sinterung von Cu aus, da diese erst bei Temperaturen ab  $300\text{ °C}$  stattfindet. Die Hydrierkomponente CZA wurde nach der Reaktion mittels TGA-Messungen untersucht. Es konnte ein Massenverlust festgestellt werden, der vor allem bei dem CZA-Katalysator, der bei  $H_2/CO=1$  eingesetzt wurde, besonders hoch war. Laut Barbosa et al. ist der Grund für die Katalysatordeaktivierung die Bildung von Koks auf H-ZSM-5, der dann auf CZA übertragen wird. Ein Synthesegas-Verhältnis von  $H_2/CO=1$  soll die Bildung von Koks besonders begünstigen.

Von Wang et al. (129) wurde ein Vergleich zwischen einem Festbettreaktor und einem Blasensäulenreaktor auf die Katalysatorstabilität durchgeführt. Als Katalysator wurde ein Mischsystem bestehend aus CZA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Die Deaktivierung nach 180 h war im Blasensäulenreaktor schneller und deutlich ausgeprägter als im Festbettreaktor. Daher konnte eine mögliche Deaktivierung durch die Reaktionshitze ausgeschlossen werden, da diese im Blasensäulenreaktor effektiver abgetragen wird als im Festbettreaktor. Wang et al. vermuteten, dass Wasser ein möglicher Grund für die schnelle Deaktivierung im Blasensäulenreaktor sein könnte. Wasser könne durch die Anwesenheit des Hochtemperaturöls nicht effektiv aus der Katalysatorumgebung entweichen. Um dies zu untersuchen, wurde ein Versuch im Festbettreaktor gefahren und dem Gasstrom geringe Mengen an Wasser hinzugefügt. Tatsächlich erfolgte die

Deaktivierung im Festbettreaktor nun wesentlich schneller. TPR-Untersuchungen und XRD-Aufnahmen zeigten, dass der Katalysator nach der Reaktion größere Cu-Partikel aufwies und ein dreimal höherer Anteil an kohlenstoffhaltigen Substanzen nach der Reaktion wurde durch EDX-Aufnahmen bestätigt. Wang et al. nehmen daher an, dass die Deaktivierung einerseits durch Verkokung verursacht wird und andererseits durch Sinterung von Cu, die durch Wasser initiiert wird.

Der Einfluss der in situ Reduktion, der Reaktionstemperatur des Katalysatormischverhältnisses und des Katalysatorsystems wurde von Zhang et al. untersucht (130). Um eine möglichst lange Stabilität zu gewährleisten, ist die Reduktion mit verdünntem Wasserstoff gegenüber reinem Wasserstoff, eine Reaktionstemperatur von 240 °C und ein CZA/H-ZSM-5-Verhältnis von 4:1 Gewichtsanteilen zu empfehlen. Durch die Charakterisierung des Katalysators nach der Reaktion konnte eine Zunahme der Cu<sup>0</sup>-Partikelgröße, infolgedessen eine Abnahme der BET-Oberfläche und die Anwesenheit von Koks sowohl auf der Hydrier- als auch auf der Dehydratisierkomponente festgestellt werden. Zhang et al. vertreten daher die Ansicht, dass die Deaktivierung vor allem durch die Sinterung im Methanolkatalysator verursacht wird und die Verkokung als Nebenursache hinzukommt. Das Katalysatorsystem wurde zudem auf zwei unterschiedliche Weisen gemischt; durch übliche mechanische Mischung einerseits und Tablettierung des Mischsystems mit anschließender Zerkleinerung andererseits. Die Deaktivierung erfolgte bei dem System mit der üblichen mechanischen Mischung schneller und stärker. Daher müssen weitere Effekte die Langzeitstabilität beeinflussen.

Abu-Dahrieh et al. (131) verwendeten drei verschiedene saure Katalysatoren ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>-ZSM-5, H-ZSM-5) im Mischsystem mit CZA, das nach der Mischung in Tabletten gepresst und dann zerkleinert wurde. Das System mit H-ZSM-5 zeigte die längste Stabilität, vor allem bei einem Mischverhältnis von CZA/H-ZSM-5 von 3:1. Die DME-Selektivität blieb über 9 Tage konstant während eine Abnahme des CO-Umsatzes beobachtet wurde. TPO-Messungen zeigten, dass sich Koks auf den metallischen Zentren, zwischen den metallischen Zentren und dem sauren Träger und auf dem sauren Träger befand und dieser Koks die Hauptursache für die Katalysatordeaktivierung sei. Die Autoren führten keine Regenerierung des Katalysators

durch, da ihnen zufolge die nötigen Temperaturen zum Koksabbrand so hoch seien, dass es unweigerlich zu einer Sinterung der Cu-Spezies kommt.

Die Gruppe um J. Bilbao veröffentlichte einige Studien zur Katalysatordeaktivierung und -regenerierung. In all ihren Arbeiten verwendeten sie ein Katalysatorsystem aus CZA und einem sauren Träger, im Normalfall  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , im Verhältnis 2:1, welche in einer wässrigen Lösung gemischt und anschließend gewaschen, getrocknet und kalziniert wurden. In ihrer ersten Arbeit verwendeten sie sowohl  $\text{H}_2/\text{CO}$  als auch  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  als Eduktmischung (132). Im Allgemeinen führte die Verwendung von  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  zu stabileren Ergebnissen, da es hier durch die Reverse-WGSR (RWGSR) zur Bildung von Wasser kommt. Wasser tritt während der Reaktion in Konkurrenz zu Koks auf, sodass durch die Adsorption von Wasser die Verschließung der Poren durch Koks verhindert werden kann. Die stabilisierende Wirkung von Wasser wurde daraufhin einmal für ein Katalysatorsystem mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und einmal mit NaH-ZSM-5 überprüft. Nach 30 h Reaktionszeit wurde bei dem aluminiumoxidbasierten System eine starke Deaktivierung beobachtet. Diese konnte zwar durch Zugabe von Wasser verhindert werden, allerdings sank daraufhin die DME-Ausbeute und -Selektivität auf unter 10%. Bei dem zeolithbasierten System führte die Zugabe von Wasser ebenso zu einer Verhinderung der Deaktivierung. In diesem Fall jedoch sank die DME-Ausbeute und -Selektivität nur gering. Die Katalysatorregeneration wurde für beide Systeme nach einer Reaktionszeit von 75 h bei 260 °C durchgeführt. Das aluminiumoxidbasierte System konnte nach der Regeneration seine ursprüngliche Aktivität nicht wieder erreichen, da es eine geringe thermische Stabilität hatte. Das zeolithbasierte System konnte vollständig regeneriert werden. Selbst nach 10 Regenerationszyklen wurde die ursprüngliche Aktivität wiederhergestellt. Verkokung war daher die Hauptursache für den Verlust der Katalysatoraktivität. Die Verkokung wurde in einer weiteren Arbeit näher untersucht (133). TPO-Untersuchungen der verwendeten Katalysatoren zeigten, dass sich Koks hauptsächlich auf dem CZA-Katalysator und zwischen dem CZA-Katalysator und dem sauren Träger ansammelte. Graphitischer Koks auf dem sauren Träger konnte nicht festgestellt werden. Auch die  $\text{NH}_3$ -TPD-Messungen zeigten, dass sich die Azidität nach der Reaktion nicht wesentlich verändert hatte. Daher war die Verkokung des CZA die Hauptursache der Deaktivierung. Der saure Träger wurde nicht durch Verkokung

beeinflusst. Eine Sinterung wurde ausgeschlossen, da eine vollständige Regenerierung der Aktivität durch Abbrennen des Koks erreicht werden konnte. Der Einfluss von Reaktionsparametern auf die Katalysatorstabilität wurde ebenso in einer anderen Studie behandelt (133; 134). Bei Temperaturen um 250 °C kam es kaum zu einer Deaktivierung und mit zunehmender Temperatur sank der Verkokungsgrad. Solange die Temperatur unter 300 °C blieb, fand keine Sinterung der aktiven Cu-Partikel statt. Durch die Zugabe von Wasser konnte die Verkokung des CZA-Katalysators minimiert werden. Ein Druck von 20 bar führte zu den stabilsten CO-Umsätzen, aber mit zunehmendem Druck nahm ebenso die Verkokung zu. Die Verkokung stieg mit zunehmender DME-Ausbeute, da diese durch die Weiterreaktion des DME zu Kohlenwasserstoffen entsteht.

### 3. ZIELE UND SCHWERPUNKTE

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die umfassende Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorsystemen für die DME-Direktsynthese aus CO-reichem Synthesegas. Hierzu gehören die Herstellung von bifunktionalen Katalysatoren und Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung, -passivierung und -regenerierung in einer kontinuierlich betriebenen Laboranlage.

Für die Synthese der bifunktionalen Katalysatoren wurden unterschiedliche Methoden verwendet: Neben den klassischen nass-chemischen Verfahren zur Katalysatorpräparation wurden weitere Synthesestrategien getestet. Neue bifunktionale Katalysatoren wurden mittels Sol-Gel- und Hydrothermalsynthese, Auftragung von Komplexen und Kolloidlösungen auf Trägermaterialien und Flammensprüh-Pyrolyse entwickelt.

Weiterhin wurde die Langzeitstabilität von Katalysator-Mischsystemen untersucht. Hierfür wurde ein klassischer Methanolkatalysator im Gemisch mit verschiedenen sauren Trägern getestet. Forschungsschwerpunkte bildeten einerseits der Einfluss des sauren Trägers auf die Langzeitstabilität und Deaktivierung des Katalysatorsystems und andererseits die Entwicklung geeigneter Passivierungs- und Regenerierungsprozesse.

Ein weiteres Ziel war die Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Katalysatoreigenschaften und -aktivität. Mithilfe zahlreicher Charakterisierungsmethoden wurde der Einfluss der einzelnen Eigenschaften auf den Synthesegasumsatz und die Produkt-Selektivitäten bestimmt. Besonders die Wechselwirkung zwischen der Hydrierkomponente und dem Dehydratisierungskatalysator sowohl in bifunktionalen Katalysatoren als auch in Mischsystemen und ihr Einfluss auf die katalytische Aktivität wurden beleuchtet.

## 4. EXPERIMENTALTEIL

### 4.1. VERWENDETE CHEMIKALIEN

In Tabelle 4 sind die verwendeten Chemikalien aufgeführt, die für die Synthese der Katalysatoren und die DME-Direktsynthese benötigt wurden.

Tabelle 4: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	Reinheit	Firma
Aluminiumacetylacetonat	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	≥ 98.0%	Merck
Aluminiumnitrat Nonahydrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	≥ 98.0%	Fluka
Aluminiumtriisopropylat	$\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	≥ 98.0%	Merck
Argon	Ar	6.0	Air Liquide
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH}$	≥ 99.8%	Merck
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	≥ 99.8%	Merck
Ethanol (abs.)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	≥ 99.99%	Merck
Ethylenglycol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	≥ 99.0%	Merck
Imidazol	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	≥ 99.0%	Aldrich
Kohlenmonoxid	CO	3.7	Air Liquide
Kupfer(II)-acetylacetonat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$	≥ 97.0%	Aldrich
Kupfer(II)-chlorat Hexahydrat	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	reagent	Alfa Aesar
Kupfer(II)-chlorid	$\text{CuCl}_2$	≥ 98.0%	Merck
Kupfer(II)-nitrat Trihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	≥ 99.5%	Merck
Kupfer(II)-oxid	$\text{CuO}$	≥ 99.0%	Merck
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	≥ 99.9%	Merck
N,N'-Ethylenbis(salicylimin)	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	≥ 98.0%	Alfa Aesar
Natriumborhydrid	$\text{NaBH}_4$	≥ 98.0%	Aldrich
Natriumcarbonat	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	≥ 99.9%	Merck
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	≥ 99.5%	Merck
Propionsäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	≥ 99.0%	Merck
Salpetersäure (rauchend)	$\text{HNO}_3$	100 %	Merck

<b>Salzsäure (rauchend)</b>	HCl	37.-38.0%	Merck
<b>Sauerstoff/Argon</b>	O <sub>2</sub> (12%)/Ar	5.5/6.0	Air Liquide
<b>Stickstoff</b>	N <sub>2</sub>	6.0	Air Liquide
<b>Tetraethylorthosilicat</b>	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	≥ 99.0%	Merck
<b>Tetrahydrofuran (abs.)</b>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	≥ 99.9%	Sigma-Aldrich
<b>Toluol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	≥ 99.9%	Merck
<b>Wasserstoff</b>	H <sub>2</sub>	6.0	Air Liquide
<b>Wasserstoff/Argon</b>	H <sub>2</sub> (10%)/Ar	5.0/5.0	Messer
<b>Zinkacetat Dihydrat</b>	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	≥ 99.5%	Merck
<b>Zinkchlorid</b>	ZnCl <sub>2</sub>	≥ 98.0%	Riedel-de Haën
<b>Zinknitrat Hexahydrat</b>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	≥ 99.0%	Sigma-Aldrich
<b>Zinkoxid</b>	ZnO	≥ 99.9%	Aldrich

## 4.2. VERWENDETE ANALYTIK

Im Folgenden sind die Geräte beschrieben, die für die Charakterisierung der verwendeten Verbindungen, Katalysatoren und für das Produktgemisch der DME-Synthese verwendet wurden.

### *Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*

Die Zusammensetzung der Katalysatoren wurde über RFA-Analysen bestimmt. Diese wurden an einem S4 Pioneer Gerät der Firma Bruker AXS GmbH durchgeführt. Eine AG Rh Röhre (Rhodiumanode) diente als Röntgenquelle mit einer Beschleunigungsspannung von 20 bis 60 kV bei einem Strom von 5 bis 150 mA. Ein Flussproportionalzähler und ein Szintillationszähler kamen als Detektoren zum Einsatz. Für die Auswertung wurde die Software SPECTRAplus verwendet.

### *Rasterelektronenmikroskopie - Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)*

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen wurden REM-EDX Messungen durchgeführt. Dabei wurde ein FE-SEM DSM 982 Gemini

Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss AG verwendet, welches mit einem INCA PentaFET-x3 mit Si(Li)-Detektor (zugehörige Softwareversion V 4.08) der Firma Oxford Instruments PLC gekoppelt wurde. Für die REM-Aufnahmen wurde ein hochsensitiver „4-quadrant solid state backscattered electrons“ Detektor eingesetzt.

#### *Temperaturprogrammierte Reduktion ( $H_2$ -TPR)*

Untersuchungen zum Reduktionsverhalten der Katalysatoren wurden an einem AutoChem 2950 HP der Firma Micromeritics durchgeführt. Die Proben wurden unter Ar 1 h bei 200 °C getrocknet, auf 75 °C abgekühlt und anschließend in einer reduzierenden Atmosphäre (20%  $H_2$  in Ar) mit 2 °C/min auf 300 °C hochgeheizt. Der Wasserstoffverbrauch wurde durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) registriert. Die Quantifizierung überlagerter Signale erfolgte mathematisch mithilfe von Kurvenanpassungen (Funktion: „normal log skewed“). Ein Beispiel eines solchen Fittings für eine TPR-Messung ist in Abbildung 9 gezeigt.

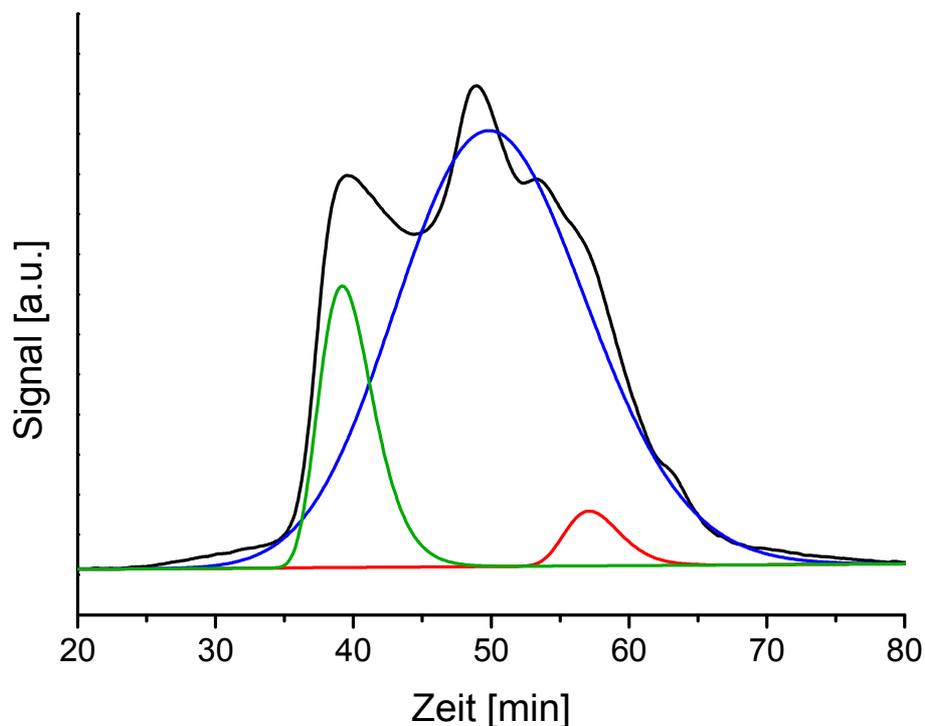


Abbildung 9: Kurvenanpassung einer TPR-Kurve zur Quantifizierung der Signale.

### Temperaturprogrammierte Desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD)

Zur Bestimmung der Azidität wurden  $\text{NH}_3$ -TPD Messungen durchgeführt. Diese erfolgten an einem AutoChem 2950 HP der Firma Micromeritics. Die Proben wurden für 1 h unter He bei 300 °C getrocknet. Anschließend erfolgte die Beladung mit  $\text{NH}_3$  bei 50 °C für 90 min. Die Desorption des  $\text{NH}_3$  wurde bei einer Heizrate von 4 °C/min bis 800 °C in einer He-Atmosphäre durchgeführt. Das freiwerdende  $\text{NH}_3$  wurde an einem WLD aufgezeichnet. Die Quantifizierung überlagerter Signale erfolgte wie bei der  $\text{H}_2$ -TPR mathematisch mithilfe von Kurvenanpassungen. Ein Beispiel für die Anpassung einer TPD-Kurve ist in Abbildung 10 gezeigt. Die Azidität der Katalysatoren wird in einen schwach-sauren Bereich ( $150\text{ °C} < T < 500\text{ °C}$ ), der sich hauptsächlich aus Lewis-Säurezentren zusammensetzt, und in einen stark-sauren Bereich ( $T > 500\text{ °C}$ , welcher durch starke Lewis- und Brønsted-Säurezentren zustande kommt, unterteilt. Eine quantitative Unterscheidung zwischen Lewis- und Brønsted-Zentren ist nicht möglich.

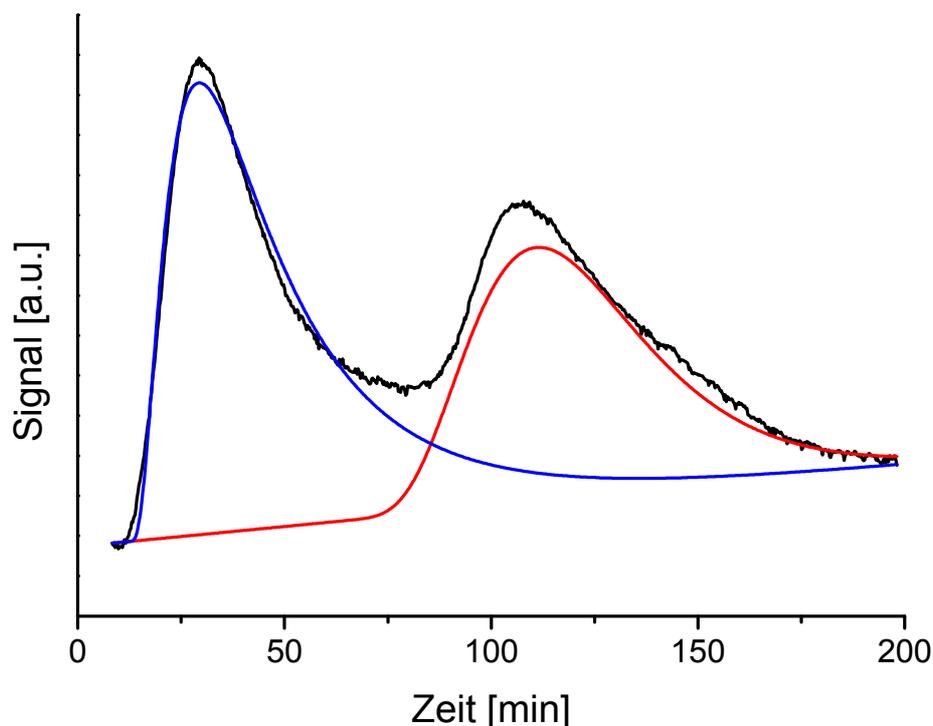


Abbildung 10: Kurvenanpassung einer TPD-Kurve zur Quantifizierung der Signale.

### *N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption*

Die spezifische Cu-Oberfläche ( $S_{\text{Cu}}$ ) wurde über die Puls-Chemisorption mit  $\text{N}_2\text{O}$  ermittelt. Dabei erfolgte zunächst eine  $\text{H}_2$ -TPR nach dem oben beschriebenen Prozedere. Anschließend wurde bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  die Probe mit  $\text{N}_2\text{O}$ -Pulsen behandelt. Dabei erfolgte die Umsetzung des  $\text{N}_2\text{O}$  am Cu zu  $\text{N}_2$  und CuO. Nicht umgesetztes  $\text{N}_2\text{O}$  wurde in einer Kühlfalle aufgefangen und das generierte  $\text{N}_2$  wurde durch einen WLD ermittelt. Für die Berechnung von  $S_{\text{Cu}}$  wurde eine Oberflächendichte von  $1.46 \cdot 10^{19}$  Cu-Atomen/ $\text{m}^2$  angenommen (135).

### *Physisorptionsuntersuchungen*

Physisorptionsmessungen wurden an einem Nova 2000e Instrument der Firma Quantachrome durchgeführt. Als Messgas diente  $\text{N}_2$ . Die spezifische Oberfläche wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) bei  $p/p_0 = 0.05-0.20$  bestimmt. Das totale Porenvolumen wurde bei  $p/p_0 = 0.99$  und das Mikroporenvolumen mittels der „t-plot“ Methode bei  $p/p_0 = 0.10-0.30$  bestimmt.

### *Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)*

Zur Identifikation und Bestimmung der kristallinen Phasen und der Partikelgrößen wurden Röntgenbeugungsversuche an einem X'PERT-PRO Diffraktometer der Fa. PANalytical GmbH durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.541\text{ \AA}$ , Generatoreinstellung: 40mA, 45 kV) und für die Auswertung wurde das zugehörige Programm X-Pert HighScore (Version 2.2.5) benutzt. Für die Berechnung der Partikelgröße wurde die Scherrer-Gleichung angewendet (136) mit einer Korrektur für die instrumentelle Verbreiterung. Für die in situ XRD-Messungen wurde ein Bruker D8 Advance Diffraktometer mit einer in situ Reaktionszelle (XRK 900) der Firma Anton Parr verwendet. Als Strahlungsquelle diente ebenso Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54\text{ \AA}$ , Generatoreinstellung: 35mA, 40 kV). Die Probe wurde einer 5%  $\text{H}_2$ -Atmosphäre in  $\text{N}_2$  ausgesetzt und mit  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  auf die entsprechenden Temperaturen hochgeheizt.

### *Elektronenmikroskopie*

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Raster-Transmissionselektronenmikroskopie mit „High Angle Annular Dark Field“-Detektor (RTEM-HAADF) und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) sowie EDX-Aufnahmen wurden an einem FEI Tecnai F20 ST TEM Gerät mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Das Gerät war mit einer Feldemissionskathode und einem EDAX EDS X-ray Spektrometer (Si(Li) Detektor, aktive Fläche: 30 mm<sup>2</sup>, Auflösung: 135 eV (bei 5.9 keV)) ausgestattet. Für die Aufnahmen wurden die Proben in Isopropanol suspendiert und ein Tropfen der Suspension wurde für die HRTEM-Analysen auf einem Kupfer-Gitter mit einer löchrigen Kohlschicht und für die EDX-Analysen auf einem Nickel-Gitter mit einer Kohlschicht aufgetragen und luftgetrocknet.

### *Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie)*

Zur Unterscheidung von Brønsted- und Lewis-Säurezentren wurden FTIR-Messungen bei gleichzeitiger Pyridin-Chemisorption an einem Bruker IFS 66 Spektrometer vom Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) in Rostock durchgeführt. Die Proben wurden in sich selbst-tragende Wafer gepresst und in einer in situ Reaktionszelle mit CaF<sub>2</sub>-Fenster befestigt. Daraufhin wurden sie in einem Luftstrom bei 400 °C für 1 h getrocknet. Anschließend erfolgte die Beladung mit Pyridin für 1 h bei 100 °C bis zur vollständigen Sättigung. Physisorbiertes Pyridin wurde im Vakuum entfernt und FTIR-Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen mit einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> und 100 Scans aufgenommen. Die relative Konzentration der Brønsted- und Lewis-Säurezentren wurde durch die Flächen der Absorptionsbanden bei 1545 cm<sup>-1</sup> (Brønsted) und 1450 cm<sup>-1</sup> (Lewis) bestimmt.

### *Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)*

XAS-Messungen an der Cu K-Kante wurden an der XAS-Beamline am ANKA Synchrotron (Karlsruhe, 2.5 GeV) aufgenommen. Als Strahlungsquelle kam ein Ablenkmagnet mit einem Doppelkristallmonochromator (Si(111)) zum Einsatz. Der Monochromator wurde auf 70% der Maximalintensität gesetzt, um die Effekte der hohen Harmonischen zu minimieren. Die Probe wurde mit SiO<sub>2</sub> im Gewichtsverhältnis von 1:10

verdünnt, in Tabletten gepresst und gesiebt. Die Siebfraktion im Bereich von 100 bis 200  $\mu\text{m}$  wurde in einen Kapillarreaktor (Quartz-Kapillare; äußerer Durchmesser 1mm; Wanddicke 0.02 mm) gefüllt. Die Messung wurde im Transmissionsmodus einer 300mm Ionisationskammer durchgeführt. Für die in situ TPR-Messungen wurden 5%  $\text{H}_2$  in He in den Reaktor geleitet und die Probe mit 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  auf 400  $^\circ\text{C}$  geheizt. Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) wurden im kontinuierlichen Betrieb aufgenommen.

#### *Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)*

XPS-Messungen wurden an einem IR/XPS–UHV System der Firma Prevac am Institut für funktionale Grenzflächen (IFG) durchgeführt. Dieses enthielt einen VG Scienta R4000 Elektronenenergie-Analysator. Als Strahlungsquelle diente Al K- $\alpha$  (nicht-monochromatisch, 1486.68 eV). Die Energieskala des Instruments wurde durch die Referenzpeaks Au4f<sub>7/2</sub> (84.00 eV) und Ag3d<sub>5/2</sub> (368.26 eV) kalibriert. Die C1s Linie wurde auf 285.00 eV gesetzt und der Background wurde nach der Shirley-Methode entfernt. Die entsprechenden Peaks wurden mithilfe der XPS-Casa Datenbank ermittelt.

#### *Temperaturabhängige gravimetrische Analyse (TGA)*

TGA-Messungen wurden an einem TGA/SDTA-Gerät der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Proben wurden einem  $\text{O}_2$ -Gasstrom (60 ml/min) ausgesetzt und mit 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  auf 350  $^\circ\text{C}$  geheizt.

#### *Massenspektrometrie mit Elektrosprayionisation (ESI)*

ESI-Massenspektren wurden mit einem Agilent 1100 MSD gemessen.

#### *Elementaranalyse (EA)*

Zur Bestimmung des Koksgehalts von Katalysatoren nach der Reaktion wurden Elementaranalysen an einem vario El III der Firma Elementar durchgeführt.

### *Gaschromatographie (GC)*

Für die DME-Direktsynthese in der Laboranlage erfolgte die Aufzeichnung und Identifikation aller eingesetzten und produzierten Gase über ein Online-GC (HP 6890, Agilent). Dieses war mit zwei Säulen (RT®-U-BOND und RT-MSieve 5A, RESTEK) und zwei Detektoren (WLD und Flammenionisationsdetektor, FID) ausgestattet. Im Anhang 8.1 ist die Methode und die Identifizierung der einzelnen Komponenten beschrieben.

## 4.3. KATALYSATOREN

In diesem Kapitel sollen die kommerziell verfügbaren und die hergestellten Katalysatoren erläutert werden. Dabei ist zu beachten, dass die kupferhaltigen Verbindungen in ihrer kalzinierten Form nicht aktiv sind, da das Kupfer als CuO vorliegt und nicht als Cu<sup>0</sup>, welches das katalytisch aktive Zentrum bildet (siehe Kap. 1.3.2). Die Katalysatoren werden in situ reduziert und liegen dann in ihrer aktiven Form vor (siehe Kap. 4.4). Nichtsdestotrotz wird auch die nicht-aktive Form der Einfachheit halber als „Katalysator“ bezeichnet.

### 4.3.1. KOMMERZIELL VERFÜGBARE KATALYSATOREN

Um die Aktivität der selbsthergestellten Katalysatoren beurteilen zu können, wurden unterschiedliche kommerziell verfügbare Systeme untersucht. Ein käuflicher Methanolkatalysator diente als Referenz zu den eigens hergestellten Methanol- und bifunktionalen Katalysatoren. Weiterhin wurden unterschiedliche saure Katalysatoren verwendet, um sie einerseits als Trägermaterial zur Synthese bifunktionaler Systeme einzusetzen und um andererseits ihren Einfluss auf die Langzeitstabilität in Mischsystemen zu testen. Die kommerziell verfügbaren Katalysatoren sind im Folgenden beschrieben.

*MEGAMAX<sup>®</sup> 700 (Abkürzung: MM700)*

Der MM700 ist ein Methanolkatalysator der Firma Süd-Chemie AG (mittlerweile Clariant AG). Laut Sicherheitsdatenblatt (Stand: 31.01.2006) besteht er aus CuO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit jeweils 62, 28 und 10 Gew%.

*γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abkürzung: AA)*

Als Dehydratisierungskatalysator wurde unter anderem ein γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Firma Alfa Aesar GmbH & Co KG verwendet. Dieses war mit der Bezeichnung „Catalyst support, high surface area“ versehen.

*SIRALOX 30 TRILOBES 1,6MM (Abkürzung: SiAl)*

Beim SiAl-Katalysator handelt es sich um ein Silika-Aluminat der Firma SASOL Germany GmbH. Laut Sicherheitsdatenblatt (Stand: 31.10.2007) besteht es aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70 Gew%) und SiO<sub>2</sub> (30 Gew%).

*HS Alumina (Abkürzung: AIPO)*

Der AIPO-Katalysator ist ein phosphoroxidhaltiges Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Firma SASOL Germany GmbH. Laut Sicherheitsdatenblatt (Stand: 09.03.2012) besteht es aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (>90%) und AIPO<sub>4</sub> (<10%).

*H-MFI 400 (Abkürzung: MFI400)*

Beim MFI400 handelt es sich um einen Zeolithen der ehemaligen Firma Süd-Chemie AG (mittlerweile Clariant AG).

#### 4.3.2. SYNTHETISIERTE KATALYSATOREN

*Methanolkatalysatoren CZA1 und CZA2*

Zwei Methanolkatalysatoren (CZA1 und CZA2) wurden hergestellt und dienten nach Zugabe eines sauren Feststoffs als Mischsysteme und als Referenzsysteme für die

bifunktionalen Katalysatoren. Sie wurden über die klassische Ko-Fällung synthetisiert. Für den Katalysator CZA1 wurden 10.02 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 7.68 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 2.21 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und bei 70 °C und unter Rühren zu 75 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  langsam hinzuge tropft. Gleichzeitig wurde eine 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung so hinzuge tropft, dass der pH-Wert zwischen 7 und 8 blieb. Die erhaltene hellblaue Suspension wurde nach beendeter Zugabe für 1 h gealtert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch dreimaliges Zentrifugieren gewaschen und zuletzt durch Filtration vom Wasser abgetrennt. Der Filterkuchen wurde für 12 h bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 175 °C/h auf 350 °C geheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert. Beim kalzinierten Produkt handelte es sich um einen dunkelbraunen bis schwarzen Feststoff. Der Katalysator CZA2 wurde nach der gleichen Methode hergestellt, jedoch wurden größere Mengen verwendet (14.03 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 10.75 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 3.50 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ).

#### *Zeolithbasierte bifunktionale Katalysatoren (CZA-Z-Reihe)*

Es wurden bifunktionale Katalysatoren über verschiedene Methoden hergestellt, in denen als saurer Träger H-MFI 400 (Süd-Chemie) eingesetzt wurde. Die Synthesemethoden sind an die Arbeiten von Moradi et al. (98) angelehnt.

Der Katalysator **CZA-Z-CF** wurde über Ko-Fällung/Imprägnierung hergestellt. Hierbei wurde eine Lösung aus 5.85 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 4.48 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 1.29 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  bei 70 °C und unter Rühren zu einer Suspension aus 2.50 g H-MFI 400 in 50 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  langsam hinzuge tropft. Gleichzeitig wurde eine 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung so hinzuge tropft, dass der pH-Wert zwischen 7 und 8 blieb. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 70 °C gealtert und anschließend durch dreimaliges Zentrifugieren gewaschen und zuletzt durch Filtration vom Wasser abgetrennt. Der Filterkuchen wurde für 12 h bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 175 °C/h auf 350 °C geheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert.

Für die Synthese des Katalysators **CZA-Z-IP** wurde die Methode der Imprägnierung gewählt. Hierfür wurden 2.50 g H-MFI 400 in 15 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt und dazu wurde eine Lösung aus 5.85 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 4.48 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 1.29 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 10 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 70 °C

gealtert und anschließend wurde das Lösungsmittel bei 120 °C verdampft. Der hellblaue zähflüssige Rückstand wurde für 12 h bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 175 °C/h auf 350 °C geheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert.

Für die Synthese des Katalysators **CZA-Z-CS** wurde die Methode der Ko-Fällung/Sedimentation gewählt. Es wurde eine Lösung aus 5.85 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 4.48 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 1.29 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  bei 70 °C und unter Rühren zu 100 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  langsam hinzuge tropft. Gleichzeitig wurde eine 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung so hinzuge tropft, dass der pH-Wert zwischen 7 und 8 blieb. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 70 °C gealtert und anschließend durch dreimaliges Zentrifugieren gewaschen. Der gewaschene Feststoff wurde dann als Suspension in 100 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Suspension aus 2.50 g H-MFI 400 in 50 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Die Mischung wurde für 1 h bei 70 °C gerührt. Nach wiederholtem Waschen durch Zentrifugieren und Filtration wurde der Filterkuchen für 12 h bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 175 °C/h auf 350 °C geheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert.

Der Katalysator **CZA-Z-OX** wurde über die Oxalat Ko-Fällung hergestellt. Hierfür wurden 2.50 g H-MFI 400 vorgelegt und eine Lösung aus 5.85 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 4.48 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 1.29 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 42.68 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  dazugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren auf 0 °C abgekühlt und anschließend wurde eine Lösung aus 8.66 g Oxalsäure in 121.58 ml Ethanol tropfenweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 1 h bei 70 °C gealtert und das Lösungsmittel anschließend bei 120 °C verdampft. Der Rückstand wurde für 12 h bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 175 °C/h auf 350 °C geheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert.

#### *Aluminiumoxidbasierte bifunktionale Katalysatoren (CZA-A-Reihe)*

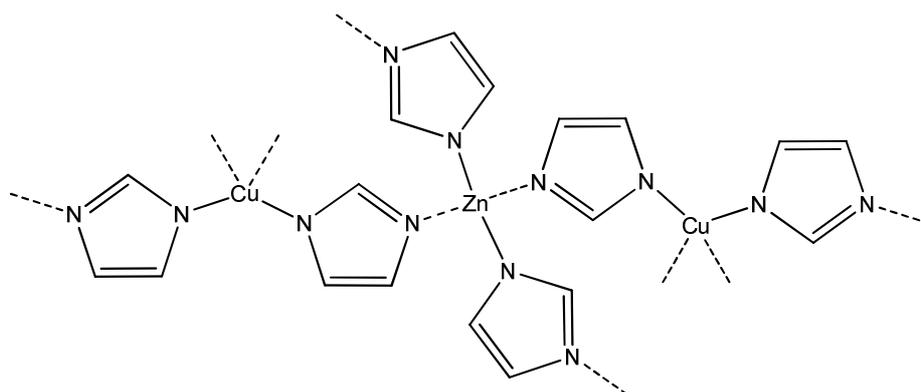
Als Vergleich zu den zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren wurden aluminiumoxidbasierte bifunktionale Katalysatoren nach der Methode von Moradi et al. (98) hergestellt. Dabei wurden dieselben Synthesemethoden wie bei den zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren verwendet. Allerdings wurde bei jeder Katalysatorsynthese anstelle der 2.50 g des Zeolithen H-MFI 400 (Süd-Chemie) 2.50 g

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar) eingesetzt und die Metallnitratkonzentration so gewählt, dass sich ein Verhältnis von 3:2 zwischen CZA und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergab. Daraus ergaben sich dann die Katalysatoren **CZA-A-CF** (Ko-Fällung/Imprägnierung), **CZA-A-IP** (Imprägnierung), **CZA-A-CS** (Ko-Fällung/Sedimentation) und **CZA-A-OX** (Oxalat Ko-Fällung).

#### *Bifunktionale Katalysatoren aus verbrückten Cu/Zn-Komplexen und Cu/ZnO-Kolloiden*

Zusätzlich zu den klassischen bifunktionalen Katalysatoren wurden solche hergestellt, die durch Auftragung von verbrückten Cu/Zn-Komplexen und Cu/ZnO-Kolloiden auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthetisiert wurden. Hierzu wurde ein Cu/Zn-Imidazol-Komplex (Cu<sub>2</sub>ZnIm<sub>6</sub>), ein Cu/Zn-Salenkomplex (SalenCuZnCl<sub>2</sub>) und eine Cu/ZnO-Kolloidlösung hergestellt.

Beim Cu<sub>2</sub>ZnIm<sub>6</sub> handelte es sich um Kupfer(II)-Zink(II) bimetallisches Imidazol, welches nach der Synthese von Schubert et al. (137) hergestellt wurde (siehe Abbildung 11). Dabei wurden 3.98 g CuO und 2.03 g ZnO in 30 ml einer wässrigen Essigsäurelösung (1%-ig) gegeben und bei 90 °C für 30 min gerührt. Anschließend wurden 10.55 g Imidazol hinzugegeben und die Reaktionsmischung erneut für 90 min bei 105 °C gerührt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wurde diese filtriert. Der dunkelgrüne Rückstand wurde mit dest. H<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend für 12 h bei 80 °C getrocknet.



**Abbildung 11: Schematische Darstellung des Cu<sub>2</sub>ZnIm<sub>6</sub>-Komplexes**

Das erhaltene Cu<sub>2</sub>ZnIm<sub>6</sub> wurde wie folgt auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgetragen: Es wurden 3.21 g Cu<sub>2</sub>ZnIm<sub>6</sub> in 100 ml dest. H<sub>2</sub>O vorgelegt. Dazu wurden 1.50 g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Rühren

hinzugegeben und die Suspension bei 70 °C für 1 h weitergerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch dreimaliges Zentrifugieren gewaschen und zuletzt wurde der Feststoff durch Dekantieren vom Lösungsmittel getrennt. Dieser wurde dann für 12 h bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 175 °C/h auf 350 °C geheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert. Der erhaltene bifunktionale Katalysator wurde **CZ-A-IM** genannt.

Beim  $\text{SalenCuZnCl}_2$  handelt es sich um Kupfer(II)- $\{\mu\text{-}[[\alpha,\alpha\text{'-(ethylendinitrilo)di-o-kresolato}]^2\text{'}}\}$ -dichlorozink. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 12 gezeigt. Der Komplex wurde nach der Methode von You et al. (138) synthetisiert. 9.30 g N,N'-Ethylenbis(salicylimin) wurden in 2 l Methanol gelöst (gelbliche Lösung). Dazu wurde eine grün-blaue Lösung aus 12.86 g  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 4.72 g  $\text{ZnCl}_2$  in 400 ml Methanol gegeben. Die nun schwarze Lösung wurde bei Raumtemperatur für zwei Tage gerührt, sodass ein altrosafarbener Feststoff ausfiel. Dieser wurde filtriert und mehrmals mit Methanol gewaschen. Der Filterkuchen wurde dann für 12 h bei 80 °C getrocknet. Das erhaltene  $\text{SalenCuZnCl}_2$  wurde wie folgt auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufgetragen: 3.40 g  $\text{SalenCuZnCl}_2$  in 100 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  wurden vorgelegt. Dazu wurden 1.50 g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  unter Rühren hinzugegeben und die Suspension bei 70 °C für 1 h weitergerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch dreimaliges Zentrifugieren gewaschen und zuletzt wurde der Feststoff durch Dekantieren vom Lösungsmittel getrennt. Dieser wurde dann für 12 h bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 175 °C/h auf 350 °C hochgeheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert. Der dunkelgraue Feststoff wurde nach der Kalzinierung mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und erneut kalziniert. Der erhaltene bifunktionale Katalysator wurde **CZ-A-SA** genannt.

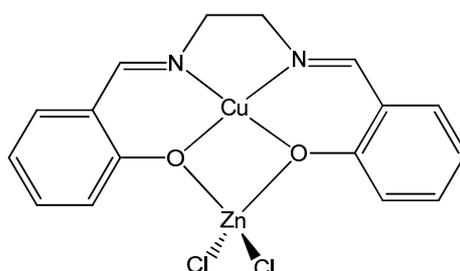


Abbildung 12: Struktur des Kupfer(II)- $\{\mu\text{-}[[\alpha,\alpha\text{'-(ethylendinitrilo)di-o-kresolato}]^2\text{'}}\}$ -dichlorozink.

Die Cu/ZnO-Kolloidlösung wurde nach der Methode von J. Schröder (139) hergestellt. 2.02 g CuCl<sub>2</sub> und 1.02 g ZnCl<sub>2</sub> wurden unter Argon in einer Mischung aus 20 ml absolutem Ethanol und 350 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionsmischung wurde bei 90 °C für weitere 30 min gerührt, sodass eine grün-klare Lösung entstand. Daraufhin wurde die Chlorid-Lösung über einen Zeitraum von 5 h, bei Raumtemperatur und unter Argon zu einer Lösung aus 2.27 g NaBH<sub>4</sub> in 80 ml absolutem Ethanol unter starkem Rühren hinzugegeben. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, die für weitere 16 h weitergerührt wurde. Der bifunktionale Katalysator wurde wie folgt hergestellt: Das Reaktionsgemisch wurde auf etwa 50 ml eingengt. Unter Argon wurden anschließend 1.50 g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinzugegeben und für 4 h gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde durch dreimaliges Zentrifugieren gewaschen und zuletzt durch Dekantieren vom Lösungsmittel getrennt. Das Produkt wurde dann für 12 h bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 175 °C/h auf 350 °C hochgeheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert. Der erhaltene bifunktionale Katalysator wurde **CZ-A-KO** genannt.

#### *Sol-Gel- und hydrothermal-synthetisierte bifunktionale Katalysatoren*

Es wurden bifunktionale Katalysatoren hergestellt, die SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial enthielten. Für diese Systeme wurden 3.50 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, 3.00 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 0.80 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O in 10 ml Ethanol gelöst. Anschließend wurden 10.20 g Tetraethylorthosilicat unter Rühren zur Nitratlösung hinzugegeben. Zum Starten der Gelation wurden entweder 2.25 ml einer 8 M rauchenden HCl-Lösung oder 2 ml Essigsäure langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Für die Sol-Gel-Synthesen wurde die Mischung für 2 Tage stehen gelassen. Bei der Hydrothermalsynthese wurde die Mischung in einem Autoklaven für einen Tag bei 170 °C behandelt. Die entstandenen Feststoffe wurden schließlich mit 80 °C/h auf 400 °C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur kalziniert. Daraus ergaben sich die Katalysatoren **CZA-Si-SG-S**, **CZA-Si-SG-E**, **CZA-Si-HT-S** und **CZA-Si-HT-E**, wobei **SG** für „Sol-Gel“, **HT** für „Hydrothermal“, **S** für „Salzsäure“ und **E** für „Essigsäure“ steht.

Weiterhin wurde ein bifunktionaler Katalysator über die Sol-Gel-Methode hergestellt, welcher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial enthielt. Die Synthese wurde an die Methode von Takeishi et al. (140) angelehnt. Hierfür wurden 8.41 g Aluminiumtriisopropylat und 0.639

g Ethylenglycol in 200 ml dest. H<sub>2</sub>O vorgelegt und unter starkem Rühren auf 70 °C vorgeheizt. Anschließend wurde eine Lösung aus 8.97 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O und 3.29 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 30 ml dest. H<sub>2</sub>O hinzugegeben und der pH-Wert der Reaktionsmischung mithilfe von Salpetersäure auf 1-2 gebracht. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h gealtert und schließlich das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene hellblaue Gel wurde für 12 h bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 175 °C/h auf 350 °C hochgeheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert. Der erhaltene bifunktionale Katalysator wurde **CZ-A-SG** genannt.

### *FSP-Katalysatoren*

Mehrere Katalysatoren wurden über die Flammensprüh-Pyrolyse („*Flame-spray pyrolysis*“, FSP) hergestellt (**FSP-Katalysatoren**). Bei der FSP-Methode werden brennbare Metallsalzlösungen hergestellt, die dann in einer Flamme verbrannt und versprüht werden (141; 142; 143). Die Herstellung der hier beschriebenen Katalysatoren fand in einem sogenannten FSP-Reaktor statt. Ein Foto des Reaktors und der Flamme während einer Synthese sind in Abbildung 13 gezeigt.

Die Metallsalzlösung wurde mithilfe einer Spritzenpumpe (5 ml/min) in eine Flamme gesprüht. Als Brennstoff für die Flamme diente eine Mischung aus O<sub>2</sub> (1.6 l/min) und CH<sub>4</sub> (0.75 l/min). Um eine bessere Dispersion zu erreichen, wurde der Flamme zusätzlich O<sub>2</sub> mit 5 l/min zugeführt. Die erhaltenen Metalloxide wurden abgekühlt und mithilfe einer Vakuumpumpe auf einem Quarzfaserfilter aufgefangen, welcher sich am Ende eines Containers befand, der 40 cm von der Flamme entfernt angebracht war.

Über die FSP-Methode wurden die CZA-Katalysatoren **CZA-FSP1** und **CZA-FSP2** hergestellt. Dafür wurde eine 0.125 M Lösung aus Kupfer(II)-acetylacetonat, Zinkacetat Dihydrat und Aluminiumtriisopropoxid (62:30:8 mol%) in Methanol, Toluol und Propionsäure (1:2:1 Vol%) vorbereitet und nach der oben beschriebenen Vorgehensweise im FSP-Reaktor synthetisiert.

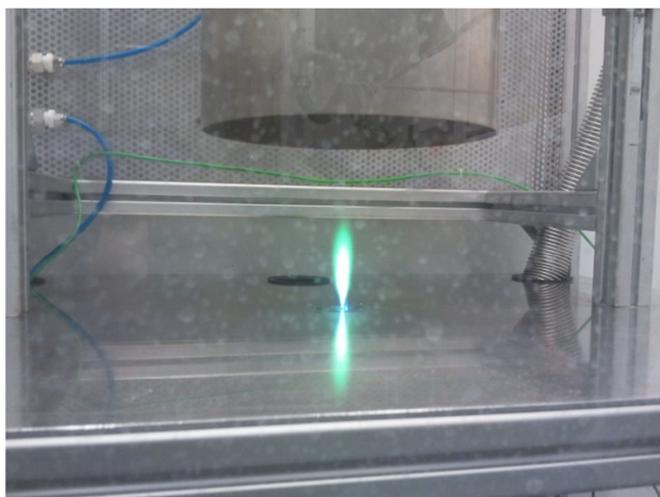


Abbildung 13: Foto des FSP-Reaktors (links; aufgenommen von Marina Tepluchin) und der Flamme während der Synthese von CZA-FSP2 (rechts).

Die FSP-Methode wurde auch genutzt, um den bifunktionalen DME-Katalysator **CZA-FSP-BF** herzustellen. Dafür wurde eine 0.125 M Lösung aus Kupfer(II)-acetylacetonat, Zinkacetat Dihydrat und Aluminiumtriisopropoxid (44:22:34 mol%) in Methanol, Toluol und Propionsäure (1:2:1 Vol%) vorbereitet und wie oben beschrieben im FSP-Reaktor synthetisiert.

Weiterhin wurde über die FSP-Synthese ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. Eine 0.357 M Aluminiumacetylacetonat-Lösung in Toluol wurde in dem FSP-Reaktor zu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  umgesetzt. Der erhaltene saure Katalysator wurde **AA-FSP** genannt.

### 4.3.3. CHARAKTERISIERUNG DER KATALYSATOREN

Eine Übersicht zur Zusammensetzung aller hergestellten Katalysatoren gibt Tabelle 5.

**Tabelle 5: Übersicht über hergestellte Katalysatoren und deren Zusammensetzung**

Katalysator	CuO:ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub> (REM-EDX) [Gew%]	CuO:ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub> (RFA) [Gew%]	CuO:ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub> Ø [Gew%]
<b>CZA1</b>	59.3: 35.2: 5.5: 0	59.0: 36.9: 4.1: 0	59: 36: 5: 0
<b>CZA2</b>	53.0: 39.1: 7.9: 0	59.9: 33.8: 6.2: 0	56: 36: 7: 0
<b>CZA-Z-CF</b>	26.8: 22.5: 18.0: 32.7	29.5: 17.3: 18.0: 31.0	28: 20: 18: 32
<b>CZA-Z-IP</b>	23.3: 25.4: 16.1: 35.2	31.6: 16.3: 15.3: 30.8	28: 21: 16: 33
<b>CZA-Z-CS</b>	42.9: 27.6: 11.9: 17.6	41.2: 20.2: 13.9: 20.2	42: 24: 13: 19
<b>CZA-Z-OX</b>	26.0: 15.8: 17.9: 40.3	24.9: 14.6: 19.9: 40.4	25: 15: 19: 40
<b>CZA-A-CF</b>	41.4: 22.2: 36.2: 0	36.3: 18.5: 45.1: 0	39: 20: 41: 0
<b>CZA-A-IP</b>	37.5: 19.6: 42.7: 0	36.1: 25.4: 38.5: 0	37: 23: 40: 0
<b>CZA-A-CS</b>	37.7: 22.6: 39.7: 0	35.5: 21.6: 42.6: 0	37: 22: 41: 0
<b>CZA-A-OX</b>	38.2: 22.0: 39.8: 0	37.9: 21.3: 37.3: 0	38: 22: 39: 0
<b>CZ-A-IM</b>	28.8: 23.7: 47.6: 0*	34.2: 22.7: 43.1: 0*	32: 23: 45: 0
<b>CZ-A-SA</b>	22.5: 25.7: 51.8: 0*	29.1: 22.2: 48.7: 0*	26: 24: 50: 0
<b>CZ-A-KO</b>	49.2: 10.9: 39.9: 0*	48.6: 10.1: 41.3: 0*	49: 10: 41: 0
<b>CZA-Si-SG-S</b>	31.7: 20.0: 1.7: 43.3	34.7: 16.2: 2.0: 45.3	34: 19: 2: 45
<b>CZA-Si-SG-E</b>	26.7: 19.6: 2.2: 51.5	25.5: 18.8: 2.5: 53.0	26: 19: 2: 52
<b>CZA-Si-HT-S</b>	25.5: 16.4: 2.2: 55.9	26.6: 17.6: 2.2: 53.7	26: 17: 2: 55
<b>CZA-Si-HT-E</b>	9.9: 25.7: 2.1: 62.3	10.6: 19.2: 2.5: 67.3	10: 22: 2: 65
<b>CZ-A-SG</b>	53.2: 17.2: 29.6: 0	50.1: 17.3: 32.2: 0	52: 17: 31: 0
<b>CZA-FSP1</b>	63.9: 26.7: 8.4: 0	65.7: 28.4: 5.4: 0	65: 28: 7: 0
<b>CZA-FSP2</b>	64.8: 23.1: 6.8: 4.7	64.8: 21.3: 6.2: 5.5	65: 22: 7: 5
<b>CZA-FSP-BF</b>	51.1: 18.6: 30.2: 0	54.5: 16.2: 27.3: 0	53: 17: 29: 0

\* anorganische und organische Verunreinigungen wurden nicht beachtet, siehe 5.1.3.

Die durch Röntgenbeugungsversuche identifizierten Phasen aller Katalysatoren sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 6: XRD-Phasen der verwendeten Katalysatoren**

<b>Katalysator</b>	<b>XRD-Phasen</b>	<b>Referenzcode</b>
<b>MM700</b>	CuO	01-080-0076
	ZnO	00-021-1486
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-035-0121
<b>AA</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-010-0425
<b>SiAl</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-001-1303
	SiO <sub>2</sub>	01-082-1559
<b>AIPO</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-004-0875
	AlPO <sub>4</sub>	00-015-0254
<b>MFI400</b>	Alumosilikat (Zeolith ZSM-5)	01-079-2401*
<b>CZA1</b>	CuO	00-041-0254
	ZnO	01-079-0207
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-002-1421
<b>CZA1 (reduziert)</b>	Cu	00-004-0836
	CuO	00-044-0706
	ZnO	01-079-0205
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-034-0493
<b>CZA2</b>	CuO	00-002-1040
	ZnO	00-013-0311
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-048-0366
<b>CZA-Z-CF</b>	CuO	00-045-0937
	ZnO	01-079-0205
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-048-0366
	Alumosilikat (Zeolith ZSM-5)	01-079-2401*
<b>CZA-Z-CF (reduziert)</b>	Cu	01-085-1326
	CuO	00-044-0706
	ZnO	00-003-0888
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-050-0741

	Alumosilikat (Zeolith ZSM-5)	01-079-2401*
<b>CZA-Z-IP</b>	CuO	00-045-0937
	ZnO	03-065-3411
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-046-1215
	Alumosilikat (Zeolith ZSM-5)	01-079-2401*
<b>CZA-Z-IP (reduziert)</b>	Cu	00-004-0836
	CuO	00-003-0867
	ZnO	03-065-3411
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	01-079-2401*
	Alumosilikat (Zeolith ZSM-5)	01-079-2401*
<b>CZA-Z-CS</b>	CuO	01-080-1268
	ZnO	01-089-0510
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-004-0877
	Alumosilikat (Zeolith ZSM-5)	01-079-2401*
<b>CZA-Z-CS (reduziert)</b>	Cu	00-004-0836
	CuO	00-005-0661
	ZnO	01-079-2205
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-050-0741
	Alumosilikat (Zeolith ZSM-5)	01-079-2401*
<b>CZA-Z-OX</b>	CuO	00-048-1548
	ZnO	01-079-0205
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-008-0013
	Alumosilikat (Zeolith ZSM-5)	01-079-2401*
<b>CZA-Z-OX (reduziert)</b>	Cu	00-004-0836
	CuO	00-003-0884
	ZnO	00-003-0891
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-050-0741
	Alumosilikat (Zeolith ZSM-5)	01-079-2401*
<b>CZA-A-CF</b>	CuO	00-041-0254
	ZnO	01-079-0206
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-010-0425

<b>CZA-A-CF</b> (reduziert)	Cu	01-085-1326
	CuO	00-003-0867
	ZnO	01-076-0704
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-004-0875
<b>CZA-A-IP</b>	CuO	00-041-0254
	ZnO	00-003-0888
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-035-0121
<b>CZA-A-IP</b> (reduziert)	Cu	00-003-1015
	CuO	00-003-0867
	ZnO	01-079-0205
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-050-0741
<b>CZA-A-CS</b>	CuO	00-041-0254
	ZnO	01-089-1397
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-050-0741
<b>CZA-A-CS</b> (reduziert)	Cu	01-085-1326
	CuO	00-003-0867
	ZnO	01-089-0510
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-004-0875
<b>CZA-A-OX</b>	CuO	00-041-0254
	ZnO	01-075-0576
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-002-0921
<b>CZA-A-OX</b> (reduziert)	Cu	01-089-2838
	CuO	00-003-0867
	ZnO	01-079-2205
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-004-0875
<b>CZ-A-IM</b>	CuO	00-005-0661
	ZnO	01-079-2205
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-004-0877
<b>CZ-A-SA</b>	CuO	00-005-0661
	ZnO	00-005-0664
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-048-0367

<b>CZ-A-KO</b>	CuO	00-005-0661
	ZnO	01-075-1526
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-004-0875
<b>CZA-Si-SG-S</b>	CuO	01-089-5898
	ZnO	01-074-0534
	Aluminiumsilikat	00-016-0602
	CuCl	01-082-2115
<b>CZA-Si-SG-E</b>	CuO	00-005-0661
	ZnO	00-003-0752
	SiO <sub>2</sub>	00-014-0260
<b>CZA-Si-HT-S</b>	CuO	00-041-0254
	SiO <sub>2</sub>	00-014-0260
	Aluminiumsilikat	00-016-0602
	ZnCl <sub>2</sub>	00-016-0851
<b>CZA-Si-HT-E</b>	CuO	00-041-0254
	ZnO	00-005-0664
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-047-1292
	SiO <sub>2</sub>	00-018-1169
<b>CZ-A-SG</b>	CuO	00-005-0661
	ZnO	00-003-0888
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-004-0878
<b>CZA-FSP1</b>	CuO	00-001-1117
	ZnO	01-089-0510
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-048-0367
<b>CZA-FSP2</b>	CuO	01-080-1268
	ZnO	01-074-0534
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-010-0414
<b>CZA-FSP-BF</b>	CuO	00-041-0254
	ZnO	01-074-0534
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-011-0517
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-010-0414

AA-FSP

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

00-010-0425

\* exemplarisch, da Reflektionen nicht eindeutig einer ZSM-5 Referenz zugeordnet werden können.

#### 4.4. VERSUCHE ZUR DME-DIREKTSYNTHESE IN DER LABORANLAGE

Die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität wurden in einer kontinuierlich operierenden Laboranlage durchgeführt. Ein Foto ist in Abbildung 14 und ein Fließschema der Laboranlage in Abbildung 15 gezeigt.

Die Dosierung der Reaktionsgase erfolgte über Massendurchflussregler („Mass Flow Controller“, MFC) der Firma Bronkhorst High-Tech B.V.. Der Festbettreaktor bestand aus Edelstahl (Werkstoff 1.4841, Edelstahldistributors Estaro GmbH), der keine Bildung von Methan zulässt. Der Festbettreaktor wies ein Innenvolumen von 60.3 ml ( $\varnothing_{\text{innen}} = 16$  mm,  $l = 300$  mm) auf und war für Drücke bis 100 bar sowie Temperaturen bis 450 °C ausgelegt. Da die Abdichtung zwischen dem Reaktor und den Metallflanschen über Teflondichtungen erfolgte, begrenzte dies die Betriebstemperatur auf 300 °C. Der Reaktor wurde über elektrische Heizschnüre beheizt (Firma HORST GmbH) und in drei Heizzonen unterteilt, um eine möglichst isotherme Reaktionsführung zu gewährleisten. In jeder Heizzone waren jeweils zwei Thermoelemente untergebracht, wodurch die Temperaturen im Reaktorinnenraum und an der Reaktorauswand gemessen werden konnten. Die Reaktionstemperatur wurde mithilfe des Thermoelements im Reaktorinnenraum der mittleren Zone geregelt, da sich hier das Katalysatorbett befand. Am Reaktorausgang wurde der Gasstrom geteilt. Der Hauptstrom wurde zur Kühlfalle geleitet. Vor der Kühlfalle war ein Druckmesser der Firma Dipl.-Ing. Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH angebracht. Die Druckregelung erfolgte nach Passieren der Kühlfalle durch ein Gerät der Firma Bourdon Haenni. Der zweite Teilstrom wurde zur Analyse dem Online-GC (siehe Kap. 4.2) zugeführt. Die Steuerung der Anlage erfolgte mithilfe der Software IFix<sup>®</sup> der Firma GE Fanuc Intelligent Platforms.

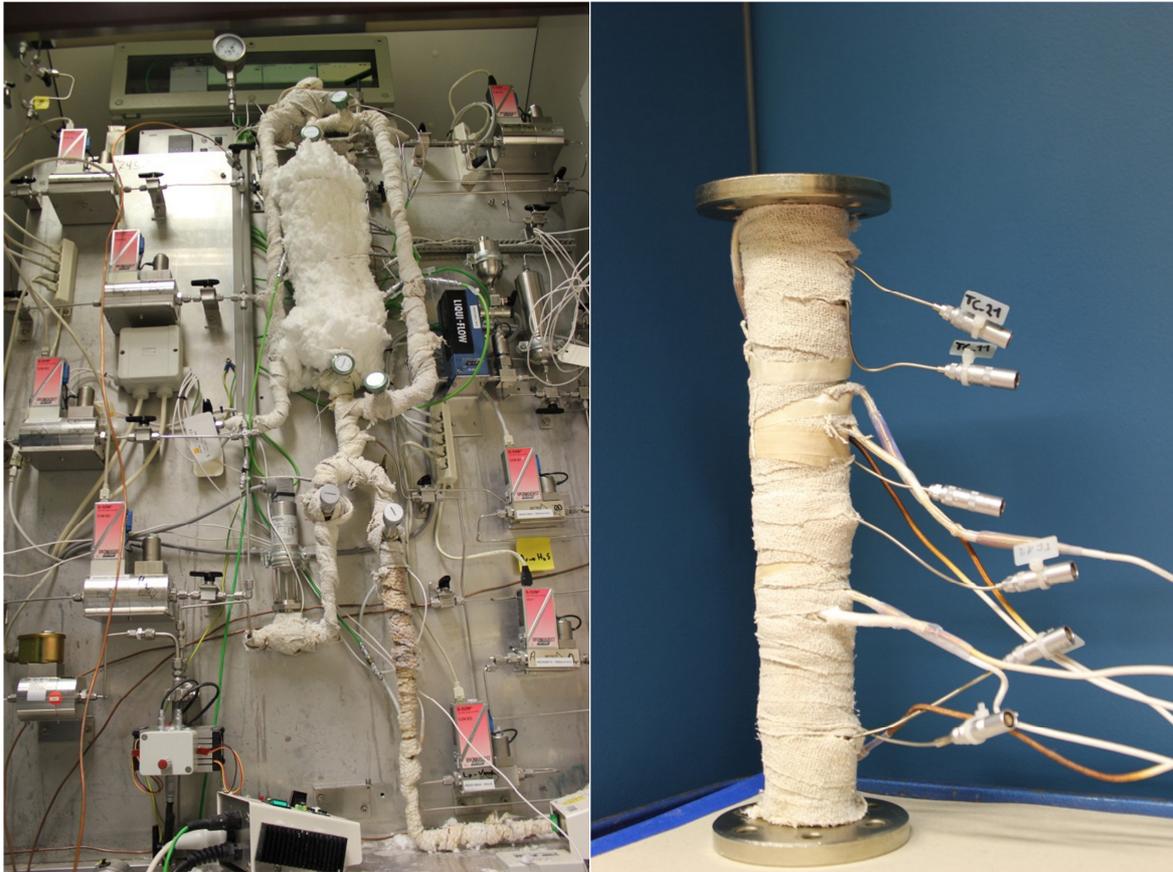
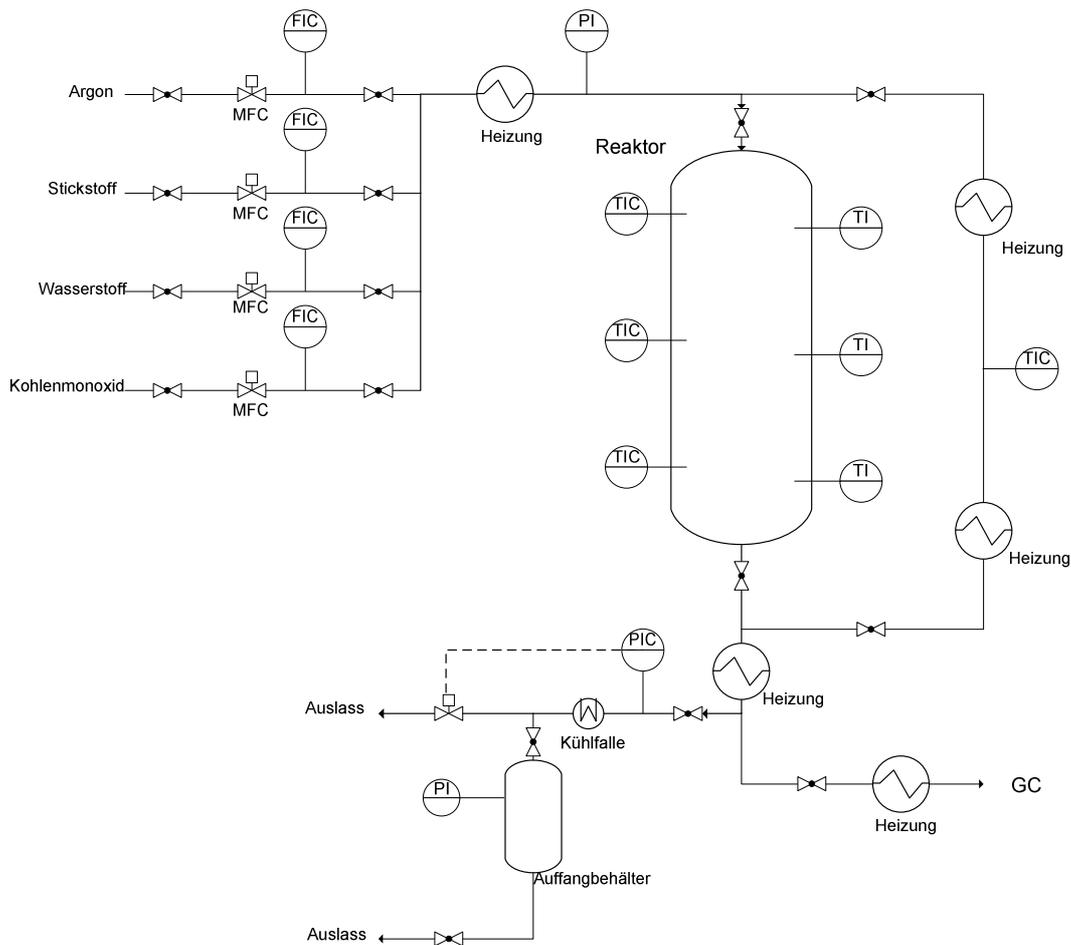


Abbildung 14: Kontinuierlich operierende Laboranlage (links) und Reaktor (rechts) für die DME-Direktsynthese.



**Abbildung 15: Fließschema der kontinuierlich operierenden Laboranlage.**

Falls nicht anders erwähnt, wurden für jeden Versuch in der Laboranlage jeweils 2 g des Katalysatorsystems (Korngröße der Katalysatoren: 80-500  $\mu\text{m}$ ) in den Reaktor gefüllt. Bei den Mischkatalysatoren handelte es sich immer um mechanische Mischungen im Gewichtsverhältnis 1:1. Der Katalysator wurde mittig in den Reaktor eingesetzt und das Restvolumen mit Siliciumcarbid aufgefüllt. Um den Katalysator zu aktivieren, wurde in situ eine Reduktion des CuO zu Cu durchgeführt. Dafür wurde ein Gasstrom bestehend aus 2 Vol% H<sub>2</sub> in Ar in den Reaktor eingeleitet und dieser mit 17 °C/h auf 200 °C hochgeheizt, 2 h bei dieser Temperatur gehalten, dann unter denselben Bedingungen weiter auf 240 °C geheizt und ebenso für 2 h gehalten. Anschließend wurde auf 100% H<sub>2</sub> umgestellt und mit 10 °C/h auf 250 °C geheizt und für weitere 2 h gehalten. Nach

erfolgreicher Reduktion wurde mit Ar gespült und die Anlage auf 51 bar(a) gebracht. Ein Gasgemisch mit einem Volumenstrom von 100 Nml/min bestehend aus Ar:N<sub>2</sub>:CO:H<sub>2</sub> mit einem Volumenverhältnis von 6:1:1.5:1.5 wurde eingestellt. Die gewichtsbezogene Raumgeschwindigkeit („*Weight hourly space velocity*“, WHSV) betrug 4.19 h<sup>-1</sup>. Die hohe Verdünnung mit Ar erfolgte, um der Exothermie der Reaktion entgegenzutreten und N<sub>2</sub> wurde als interner Standard für die Gasanalytik verwendet. Für die Beurteilung der katalytischen Aktivität wurden der CO-Umsatz und die jeweiligen Produkt-Selektivitäten berechnet. Die Gleichungen 22 und 23 zeigen die verwendeten Formeln.

$$\text{Gl. 22} \quad X_{\text{CO}} = \frac{(c_{\text{CO},0} - c_{\text{CO}})}{c_{\text{CO},0}} \times 100$$

mit  $X_{\text{CO}}$ : CO-Umsatz (%)

$c_{\text{CO},0}$ : CO-Konzentration am Reaktoreingang (%)

$c_{\text{CO}}$ : CO-Konzentration am Reaktorausgang (%)

$$\text{Gl. 23} \quad S_i = \frac{\xi_i \times c_i}{(c_{\text{CO},0} - c_{\text{CO}})} \times 100$$

mit  $S_i$ : Selektivität des Produkts i (%)

$c_i$ : Konzentration des Produkts i (%)

$\xi_i$ : Anzahl der C-Atome im Produkt i

Bei den Versuchen zur Katalysatorpassivierung und -regenerierung wurde nach beendeter Reaktion der Druck abgebaut und die Temperatur auf 200 °C erniedrigt. Anschließend wurde die Anlage gründlich mit Ar gespült. Die Versuchsbedingungen zur Katalysatorpassivierung und -regenerierung sind in Tabelle 7,

Tabelle 8 und Tabelle 9 zusammengefasst. Nach erfolgreicher Katalysatorpassivierung und -regenerierung wurde der Reaktor auf 180 °C abgekühlt und erneut mit Ar gründlich gespült. Daraufhin erfolgte die Reaktivierung des Katalysatorsystems mit 2 Vol% H<sub>2</sub> in

Ar. Mit einer Heizrate von 5 °C/h wurde der Reaktor von 180 auf 240 °C geheizt, für 2 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 100% H<sub>2</sub> und 10 °C/h auf 250 °C gebracht und erneut für 2 h gehalten. Anschließend erfolgte die DME-Direktsynthese nach dem oben beschriebenen Verfahren.

**Tabelle 7: Methode I zur Katalysatorpassivierung und -regenerierung**

Stufe	Temperatur [°C]	Dauer [min]	O <sub>2</sub> [Vol%]
1	200	60	1.3
2	200	60	2.4
3	200-270 (60 °C/h)	70	2.4
4	270	150	2.4
5	270	60	4.8

**Tabelle 8: Methode II zur Katalysatorpassivierung und -regenerierung**

Stufe	Temperatur [°C]	Dauer [min]	O <sub>2</sub> [Vol%]
1	200	60	1.3
2	200	60	2.4
3	200-300 (50 °C/h)	120	2.4
4	300	150	2.4
5	300	60	4.8

**Tabelle 9: Methode III zur Katalysatorpassivierung und -regenerierung**

Stufe	Temperatur [°C]	Dauer [min]	O <sub>2</sub> [Vol%]
1	200	60	1.3
2	200	60	2.4
3	200-250 (50 °C/h)	60	2.4
4	250	150	2.4
5	250	60	4.8

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 5.1. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER KATALYSATOREN

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der hergestellten Katalysatoren hinsichtlich ihrer Synthese und ihrer Eigenschaften vorgestellt werden, um im anschließenden Kapitel ihre katalytische Aktivität aufzuzeigen und zu diskutieren. Alle hergestellten Katalysatoren werden mit einem käuflichen Mischkatalysator (MM700 + AA bzw. MFI400) und einem eigens hergestellten Mischkatalysator (CZA1 + AA bzw. MFI400) verglichen. Somit können sowohl die Katalysatoreigenschaften als auch deren Aktivität zuverlässig bewertet werden.

#### 5.1.1. ZEOLITHBASIERTE BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN

Die Ergebnisse der RFA- und REM-EDX-Messungen (siehe Tabelle 5, S. 57) zeigen, dass die zeolithbasierten, auf unterschiedlichen Wegen hergestellten, bifunktionalen Katalysatoren <sup>1</sup> CZA-Z-CF, CZA-Z-IP, CZA-Z-CS und CZA-Z-OX eine ungefähre Zusammensetzung von  $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 30:20:20:30$  Gew% aufweisen. Jedoch zeigt CZA-Z-CS mit 42 Gew% einen höheren CuO-Gehalt. Als Referenzsysteme dienten einerseits ein Mischkatalysator aus MM700 und MFI400 (MM700-Z) und andererseits ein Mischkatalysator aus CZA1 und MFI400 (CZA-Z). Die Zusammensetzung der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihrer Referenzsysteme sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Für die Zusammensetzung der Systeme MM700-Z und CZA-Z wurde das Mischungsverhältnis von 1:1 Gew% berücksichtigt.

---

<sup>1</sup> Die Ergebnisse der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren wurden zur Publikation bei der Zeitschrift „Fuel Processing Technology“ eingereicht.

Tabelle 10: Zusammensetzung der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und der Referenzsysteme

Katalysator	CuO [Gew%]	ZnO [Gew%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew%]	SiO <sub>2</sub> [Gew%]
MM700-Z	31	14	20	35
CZA-Z	29	18	18	35
CZA-Z-CF	28	20	18	32
CZA-Z-IP	28	21	16	33
CZA-Z-CS	42	24	13	19
CZA-Z-OX	25	15	19	40

Die spezifischen Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ), die Mikroporenfläche und das Gesamtporenvolumen der Katalysatoren sind in Tabelle 11 gezeigt.

Tabelle 11: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption für die zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme

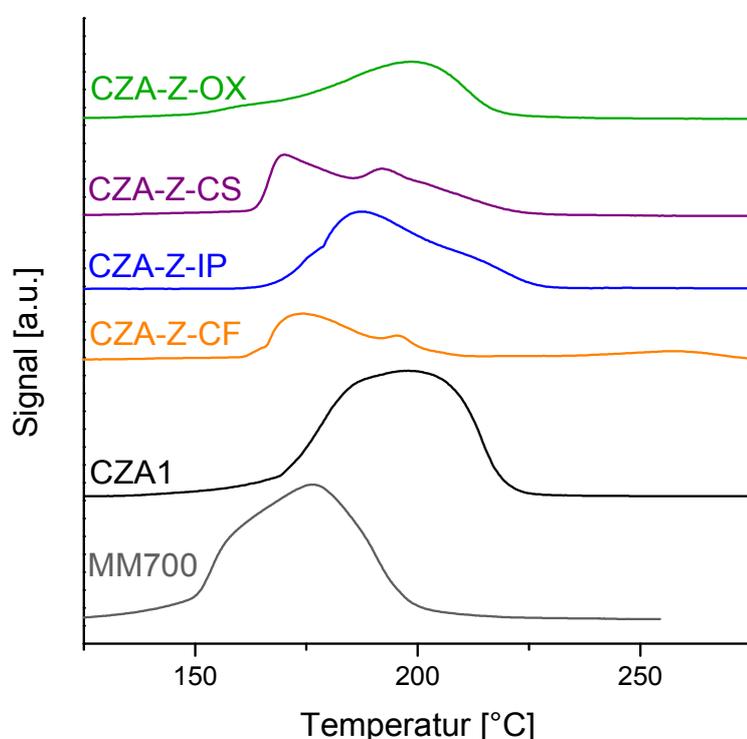
Katalysator	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	Mikroporenfläche [m <sup>2</sup> /g]	Gesamtporenvolumen [ml/g]
MFI400	326	72	0.508
MM700	97	7	0.382
CZA1	64	6	0.458
CZA-Z-CF	190	51	0.426
CZA-Z-IP	112	29	0.184
CZA-Z-CS	160	38	0.486
CZA-Z-OX	205	34	0.493

Von den bifunktionalen Systemen zeigt CZA-Z-OX die größte Oberfläche mit einem Wert von 205 m<sup>2</sup>/g. Es folgt CZA-Z-CF mit 190 m<sup>2</sup>/g und CZA-Z-CS mit 160 m<sup>2</sup>/g. Die kleinste Oberfläche zeigt CZA-Z-IP mit 112 m<sup>2</sup>/g und somit weicht diese stark von den Oberflächen der anderen Systeme ab. Für die Mischsysteme MM700-Z und CZA-Z ergeben sich bei Beachtung des Mischungsverhältnisses Oberflächen von jeweils 211 m<sup>2</sup>/g und 195 m<sup>2</sup>/g. Somit besitzt CZA-Z-OX ebenso eine größere Oberfläche als der

Mischkatalysator CZA-Z. Die Mikroporenfläche wurde mithilfe der „t-plot“-Methode (siehe Kap. 4.2) ermittelt. Der reine Zeolith besitzt eine Mikroporenfläche von 72 m<sup>2</sup>/g und ein Gesamtporenvolumen von 0.508 ml/g. Die reinen Methanolkatalysatoren besitzen vernachlässigbar geringe Mikroporenflächen. Da die bifunktionalen Katalysatoren MFI400 als Trägermaterial enthalten, weisen sie dementsprechend ebenso Mikroporen auf. Der Katalysator CZA-Z-IP zeigt den geringsten Anteil an Mikroporen (29 m<sup>2</sup>/g) und auch das Gesamtporenvolumen ist im Vergleich zu den anderen Systemen gering (0.184 ml/g). Im Gegensatz dazu zeigt CZA-Z-CF die höchste Mikroporenfläche (51 m<sup>2</sup>/g) aller bifunktionalen Systeme. Sein Gesamtporenvolumen (0.426 ml/g) ist jedoch etwas kleiner als die Volumina von CZA-Z-CS (0.486 ml/g) und CZA-Z-OX (0.493 ml/g).

Die Reduzierbarkeit der Katalysatorsysteme wurde über H<sub>2</sub>-TPR Messungen untersucht und die Reduktionskurven sind in Abbildung 16 gezeigt. Das Referenzsystem CZA1 zeigt eine im Vergleich zu MM700 höhere Reduktionstemperatur. Bei ersterem findet die maximale Reduktion bei einer Temperatur T<sub>m</sub> von 197 °C statt; bei letzterem liegt T<sub>m</sub> bei 177 °C. Weiterhin zeigt CZA1 eine homogene Reduktionskurve, während bei MM700 eine Überlagerung zweier Reduktionssignale zu erkennen ist (160 und 177 °C). Im Vergleich zum eigens hergestellten Katalysator CZA1 sind die T<sub>m</sub>-Werte der bifunktionalen Katalysatoren in unterschiedlichem Maße zu niedrigeren Temperaturen verschoben. CZA-Z-OX wird hauptsächlich bei 193 °C und CZA-Z-IP bei 192 °C reduziert. Die Reduktion bei den Systemen CZA-Z-CF (T<sub>m</sub>= 163 °C) und CZA-Z-CS (T<sub>m</sub>= 149 °C) erfolgt bei deutlich niedrigeren Temperaturen. In der Literatur wird berichtet, dass niedrigere T<sub>m</sub>-Werte mit einer vereinfachten Reduktion des Katalysators einhergehen und dies wiederum bessere Aktivitäten erwarten lässt (97; 144). Ein weiterer Unterschied zwischen den bifunktionalen Systemen und dem Referenzsystem CZA1 ist die Anzahl der Reduktionssignale. Katalysator CZA-Z-OX zeigt ähnlich zu CZA1 als einzige bifunktionale Verbindung eine homogene Reduktionskurve. CZA-Z-CF, CZA-Z-IP und CZA-Z-CS hingegen besitzen weitere Peaks bzw. Schultern. Bei CZA-Z-CF und CZA-Z-CS erscheint ein weiterer Peak bei höheren Temperaturen im Vergleich zu den entsprechenden T<sub>m</sub>-Peaks. Die Anwesenheit weiterer Reduktionssignale könnte dafür sprechen, dass eine zweistufige Reduktion von einerseits Cu<sup>2+</sup> zu Cu<sup>+</sup> und

andererseits von  $\text{Cu}^+$  zu metallischem Cu stattfindet (145). Eine andere Interpretation ist die Reduktion von eventuell vorhandenen Kupferaluminaten, die laut Literatur bei hohen Temperaturen erfolgt (146). Bei CZA-Z-IP sind Schultersignale zu erkennen, die im Vergleich zum Haupt-Reduktionspeak bei niedrigeren Temperaturen auftauchen. Im Allgemeinen wird das Signal bei niedrigeren Temperaturen der Reduktion von fein dispergiertem CuO zugeordnet und das Signal bei höheren Temperaturen der Reduktion von Bulk-CuO zugeschrieben (103; 145; 147). Wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, kann bei allen Katalysatoren von einer vollständigen Reduktion ausgegangen werden.



**Abbildung 16: TPR-Kurven der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und der Referenzsysteme.**

Die Azidität der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des Trägermaterials MFI400 wurde mittels  $\text{NH}_3$ -TPD Untersuchungen bestimmt. Die TPD-Kurven sind in Abbildung 17 gezeigt und die quantitative Auswertung ist in Tabelle 12

zusammengefasst. Durch die  $\text{NH}_3$ -Aufnahme kann die Anzahl der Säurezentren abgeschätzt werden und die Temperatur, bei welcher das  $\text{NH}_3$  desorbiert, liefert Informationen zur Säurestärke. Dabei gilt: je größer die  $\text{NH}_3$ -Aufnahme, desto größer die Zahl der Säurezentren und je höher die Desorptionstemperatur, desto stärker das Säurezentrum. Aus diesem Grund ist in Tabelle 12 einmal die Gesamtaufnahme an  $\text{NH}_3$  angegeben, um einen Vergleich der vollständigen Azidität zwischen den einzelnen Katalysatoren zu ermöglichen, und ebenso die  $\text{NH}_3$ -Aufnahme im Temperaturbereich von 150-500 °C angegeben, um die Anzahl der schwach-sauren Zentren abzuschätzen, die für die Dehydratisierung des Methanols verantwortlich sind (siehe Kap. 2.1 und 2.2).

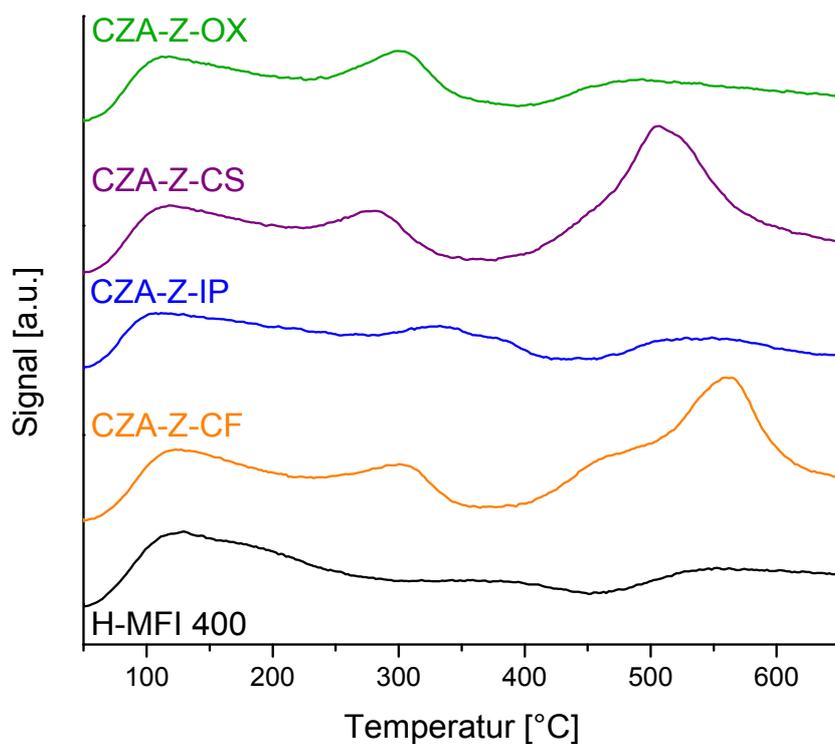


Abbildung 17: TPD-Kurven der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des Zeolithen MFI400.

Tabelle 12: NH<sub>3</sub>-Aufnahme der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des Zeolithen MFI400

Katalysator	NH <sub>3</sub> -Aufnahme [mmol/g <sub>Kat</sub> ]	
	Gesamt	150-500 °C
<b>MFI400</b>	0.48	0.12
<b>CZA-Z-CF</b>	0.60	0.07
<b>CZA-Z-IP</b>	0.30	0.09
<b>CZA-Z-CS</b>	0.52	0.09
<b>CZA-Z-OX</b>	0.40	0.13

Im Vergleich zum Trägermaterial MFI400 besitzen einige der bifunktionalen Katalysatoren mehr Säurezentren (CZA-Z-CF, CZA-Z-CS) und andere wiederum weniger (CZA-Z-OX, CZA-Z-IP). CZA-Z-CF zeigt mit einem Gesamtanteil von 0.60 mmol/g<sub>Kat</sub> NH<sub>3</sub> die höchste Anzahl an Säurezentren und CZA-Z-IP mit 0.30 mmol/g<sub>Kat</sub> NH<sub>3</sub> die geringste Anzahl an Säurezentren. Laut Flores et al. (148) kann die Minderung der Säurezentren in den bifunktionalen Systemen durch Migration von CuO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Zeolithen zustande kommen, wodurch Zeolithporen blockiert werden und somit der Zeolith an Säurezentren einbüßt. García-Trenco et al. konnten die Migration von Cu-Spezies durch ESR-Experimente nachweisen (100). In ihrer Studie beschreiben sie, dass das migrierte Cu<sup>2+</sup> mit den zeolithischen Protonen wechselwirkt und somit die Brønsted-Azidität verringert. Die Zunahme an Azidität begründen Flores et al. mit der Bildung neuer Lewis-Säurezentren, die durch migrierte Al-Spezies entstehen (148). Durch Betrachtung der NH<sub>3</sub>-Aufnahme im Temperaturbereich 150-500 °C fällt auf, dass die Anzahl an schwach-sauren Zentren nicht mit der Anzahl der gesamten Säurezentren korreliert. So zeigen die beiden Katalysatoren CZA-Z-CF und CZA-Z-CS, die die meisten Säurezentren aufweisen, geringe Mengen an schwach-sauren Zentren und CZA-Z-CF besitzt sogar mit 0.07 mmol/g<sub>Kat</sub> NH<sub>3</sub> die wenigsten schwach-sauren Zentren. Dies bedeutet, dass beide Verbindungen, aber vor allem CZA-Z-CF, die meisten stark-sauren Zentren besitzen. Dies ist auch anhand der TPD-Kurven in Abbildung 17 zu erkennen. CZA-Z-CF und CZA-Z-CS zeigen bei über 500 °C ein starkes Desorptionssignal. Weiterhin ist zu beobachten, dass CZA-Z-IP dieselbe Anzahl an

schwach-sauren Zentren wie CZA-Z-CS aufweist, obwohl es die geringste Gesamtmenge an Säurezentren hat. CZA-Z-OX hingegen zeigt die größte Menge an schwach-sauren Zentren.

Die kristallinen Phasen wurden über die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen bestimmt. Die Reflektionen der Referenzsysteme und des sauren Trägers sind in Abbildung 18 und die Reflektionen der bifunktionalen Katalysatoren und des CZA1 in ihrer reduzierten Form sind in Abbildung 19 gezeigt (Pulverdiffraktogramme der bifunktionalen Katalysatoren im kalzinierten Zustand können in Anhang 8.2 eingesehen werden). MM700 und CZA1 zeigen die typischen Signale eines Methanolkatalysators. Vor allem die (-111) und (111) Signale des CuO bei jeweils  $2\theta = 35.5^\circ$  und  $38.7^\circ$  sind gut zu erkennen. Diese überlagern jedoch z.T. mit Reflektionen der ZnO-Phase. Da die Signale für CuO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei ähnlichen Winkeln erscheinen, überlagern sich die Signale, sodass oft eine eindeutige Identifikation von ZnO, aber vor allem von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nicht möglich ist. Bei MM700 tauchen Reflektionen im Bereich zwischen  $2\theta = 20^\circ$  und  $30^\circ$  auf, die auf Stabilisatoren im kommerziell verfügbaren System zurückzuführen sind. In den Diffraktogrammen der reduzierten Katalysatoren sind die CuO-Signale teilweise nur noch schwach zu erkennen. Dafür erkennt man deutlich die Reflektionen des Cu<sup>0</sup> bei  $2\theta \approx 43.3, 50.4, 74.1$  und  $89.9^\circ$ . Weiterhin ist zu erkennen, dass die Signalverbreiterung bei den Cu-Signalen unterschiedlich ist. Der Cu-Peak bei  $2\theta = 43^\circ$  ((111)-Ebene) ist bei CZA-Z-IP sehr schmal, was auf große Cu-Partikel hindeutet, wohingegen derselbe Peak bei CZA-Z-OX breiter ist und somit auf kleine Cu-Partikel hinweist. Alle bifunktionalen Systeme zeigen die typischen Zeolith-Reflektionen. Beim Katalysator CZA-Z-IP jedoch treten die Zeolith-Signale im Vergleich zu den anderen bifunktionalen Katalysatoren mit einer wesentlich geringeren Intensität auf. Eine veränderte Zeolithstruktur liegt daher bei CZA-Z-IP vor, welche während der Synthese stattgefunden haben muss. Bei der Synthese des CZA-Z-IP wurde kein Fällungsreagenz verwendet, sodass die Imprägnierung durch die Anwesenheit der Metallnitrate in einem sauren Medium erfolgte. Die Kristallitgröße des Cu<sup>0</sup> wurde mithilfe der Scherrer-Gleichung unter Verwendung des Signals bei  $2\theta = 43^\circ$  berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst. CZA-Z-OX hat mit 15 nm die kleinsten Cu<sup>0</sup>-Partikel in der Reihe der bifunktionalen Katalysatoren und CZA-Z-IP mit 40 nm die größten Cu<sup>0</sup>-

Partikel. Die Kristallitgröße nimmt in der folgenden Reihenfolge zu: CZA1 < CZA-Z-OX < CZA-Z-CF < CZA-Z-CS < CZA-Z-IP.

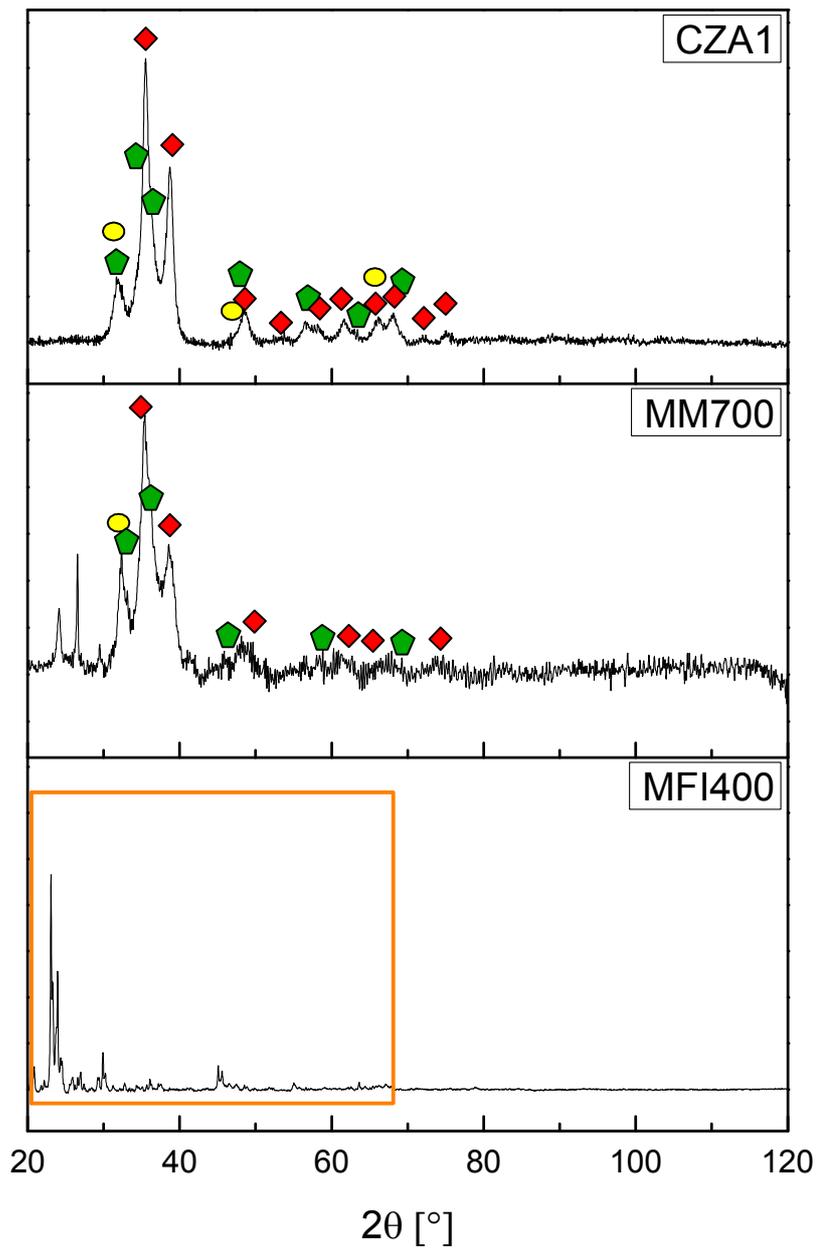


Abbildung 18: Pulverdiffraktogramme der Referenzsysteme und des sauren Trägers MFI400. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacklozenge$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\square$  Zeolith.

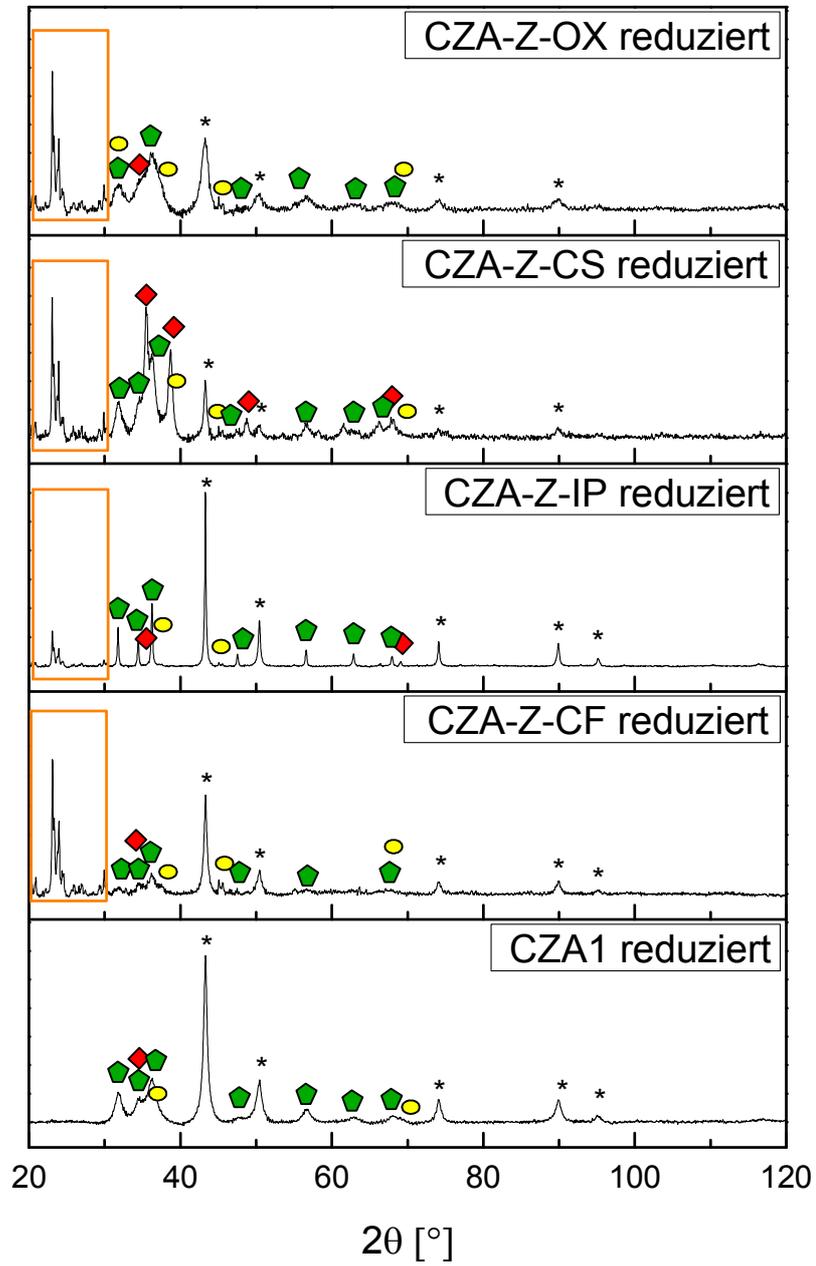


Abbildung 19: Pulverdiffraktogramme des CZA1 und der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren im reduzierten Zustand. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacklozenge$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\square$  Zeolith, \* Cu.

**Tabelle 13: Mittels Scherrer-Gleichung ermittelte Kristallitgrößen des Cu<sup>0</sup> der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des CZA1**

Katalysator	2 $\theta$ [°]	Kristallitgröße [nm]
<b>CZA1</b>	43.30	13
<b>CZA-Z-CF</b>	43.32	18
<b>CZA-Z-IP</b>	43.30	40
<b>CZA-Z-CS</b>	43.29	20
<b>CZA-Z-OX</b>	43.29	15

Zur Bestimmung der aktiven Kupferoberfläche  $S_{Cu}$  wurden N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorptionsversuche durchgeführt. Tabelle 14 gibt die Ergebnisse dieser Messungen wieder. Es sei angemerkt, dass  $S_{Cu}$  in zwei Varianten angegeben wird. Einerseits wird  $S_{Cu}$  in Bezug auf die Gesamtmenge des Katalysators angegeben ( $m^2/g_{Kat}$ ) und andererseits wird  $S_{Cu}$  auf die Menge an Cu im Katalysator bezogen ( $m^2/g_{Metall}$ ). Die Angabe von  $S_{Cu}$  in Bezug auf den Cu-Gehalt ermöglicht somit einen Vergleich zwischen allen Katalysatoren unabhängig von ihrem Anteil an CuO. Dieser ist nämlich nicht bei allen Katalysatoren gleich, wie Tabelle 5 zu entnehmen ist.

**Tabelle 14: Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption für die zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme**

Katalysator	Metalldispersion [%]	$S_{Cu}$ [ $m^2/g_{Kat}$ ]	$S_{Cu}$ [ $m^2/g_{Metall}$ ]	Kristallitgröße [nm]
<b>MM700-Z</b>	10.54	16.8	67.9	8.3
<b>CZA-Z</b>	7.01	10.5	45.2	12.4
<b>CZA-Z-CF</b>	4.56	6.6	29.4	19.1
<b>CZA-Z-IP</b>	0.28	0.4	1.8	307.1
<b>CZA-Z-CS</b>	5.67	12.3	36.5	15.3
<b>CZA-Z-OX</b>	8.76	11.3	56.5	9.9

Die Metalldispersion ist mit 10.54% beim kommerziellen System MM700-Z am höchsten. Daraus folgen ebenso die größte Cu-Oberfläche  $S_{Cu}$  (67.9  $m^2/g_{Metall}$ ) und die kleinsten

Cu<sup>0</sup>-Partikel (8.3 nm). Das System CZA-Z weist zwar mit 7.01% eine hohe Metalldispersion auf, jedoch zeigt interessanterweise CZA-Z-OX als einziger bifunktionaler Katalysator eine höhere Metalldispersion (8.76%). Es folgen CZA-Z-CS mit 5.67% und CZA-Z-CF mit 4.56%. Die Metalldispersion des CZA-Z-IP ist mit 0.28% am niedrigsten. Daraus ergeben sich für CZA-Z-IP sowohl eine kleine  $S_{Cu}$  (1.8 m<sup>2</sup>/g<sub>Metall</sub>) als auch sehr große Cu<sup>0</sup>-Partikel (307.1 nm). Allerdings muss erwähnt werden, dass die Werte für CZA-Z-IP sehr wahrscheinlich einen großen Fehler enthalten, da die angewandte Methode nicht für sehr kleine  $S_{Cu}$  ausgelegt ist. Nichtsdestotrotz kann bei CZA-Z-IP von einer sehr kleinen  $S_{Cu}$  und großen Cu<sup>0</sup>-Partikel ausgegangen werden, da dies auch durch die Ergebnisse der XRD unterstützt wird. Die Kristallitgrößen des Cu<sup>0</sup> aus Tabelle 14 nehmen in folgender Reihenfolge zu: CZA-Z-OX < CZA-Z < CZA-Z-CS < CZA-Z-CF < CZA-Z-IP. Sie weicht somit geringfügig von der Reihenfolge aus den XRD-Ergebnissen ab, jedoch kann bei beiden eine ähnliche Tendenz beobachtet werden.

Für den Katalysator CZA-Z-OX wurden TEM-Bilder aufgenommen. Diese sind in Abbildung 20 aufgeführt. Die Aufnahmen zeigen, dass es sich bei CZA-Z-OX um ein feines, nanopartikuläres Pulver handelt, welches aus kleinen agglomerierten Partikeln besteht. Aus den TEM-Bildern kann eine durchschnittliche Partikelgröße von <10 nm abgeschätzt werden und die mathematische Auswertung ergibt eine durchschnittliche Partikelgröße von 7.2 +/- 2.5 nm. Eine Berechnung der Partikelgrößen der einzelnen Komponenten ist jedoch nicht möglich, da nicht eindeutig zwischen CuO und ZnO unterschieden werden kann. In Abbildung 20a ist die räumliche Anordnung zwischen dem Zeolithen MFI400 und der Hydrierungskomponente, bestehend aus CuO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gut zu erkennen. Beide Komponenten liegen nahe beieinander und stehen somit in engem Kontakt. Allerdings findet eine Fixierung der Hydrierkomponente auf dem Zeolithen lediglich in geringem Maße statt, sodass beide Komponenten als mehr oder weniger unabhängig voneinander betrachtet werden können. Die HRTEM-Aufnahmen (Abbildung 20c und d) zeigen den kristallinen Charakter der Hydrierkomponente nach der Kalzinierung. Die Gitterabstände der Kristallgitter der Komponenten CuO und ZnO sind durch die weißen Pfeile in Abbildung 20d gekennzeichnet. Die (110)- und (111)-Ebenen der CuO-Tenoritphase sind durch die ermittelten Gitterabstände von 0.275 nm, 0.277 nm und 0.232 nm identifizierbar. Die gefundenen Gitterabstände von 0.281 nm,

0.262 nm und 0.245 nm können jeweils den (100)-, (002)- und (101)-Ebenen der hexagonalen ZnO-Phase zugeordnet werden. Die RTEM-HAADF Aufnahmen und die zugehörigen EDX-Analysen belegen die gleichmäßige Verteilung der CuO-, ZnO- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel im Hydrierkatalysator (siehe Anhang 8.3).

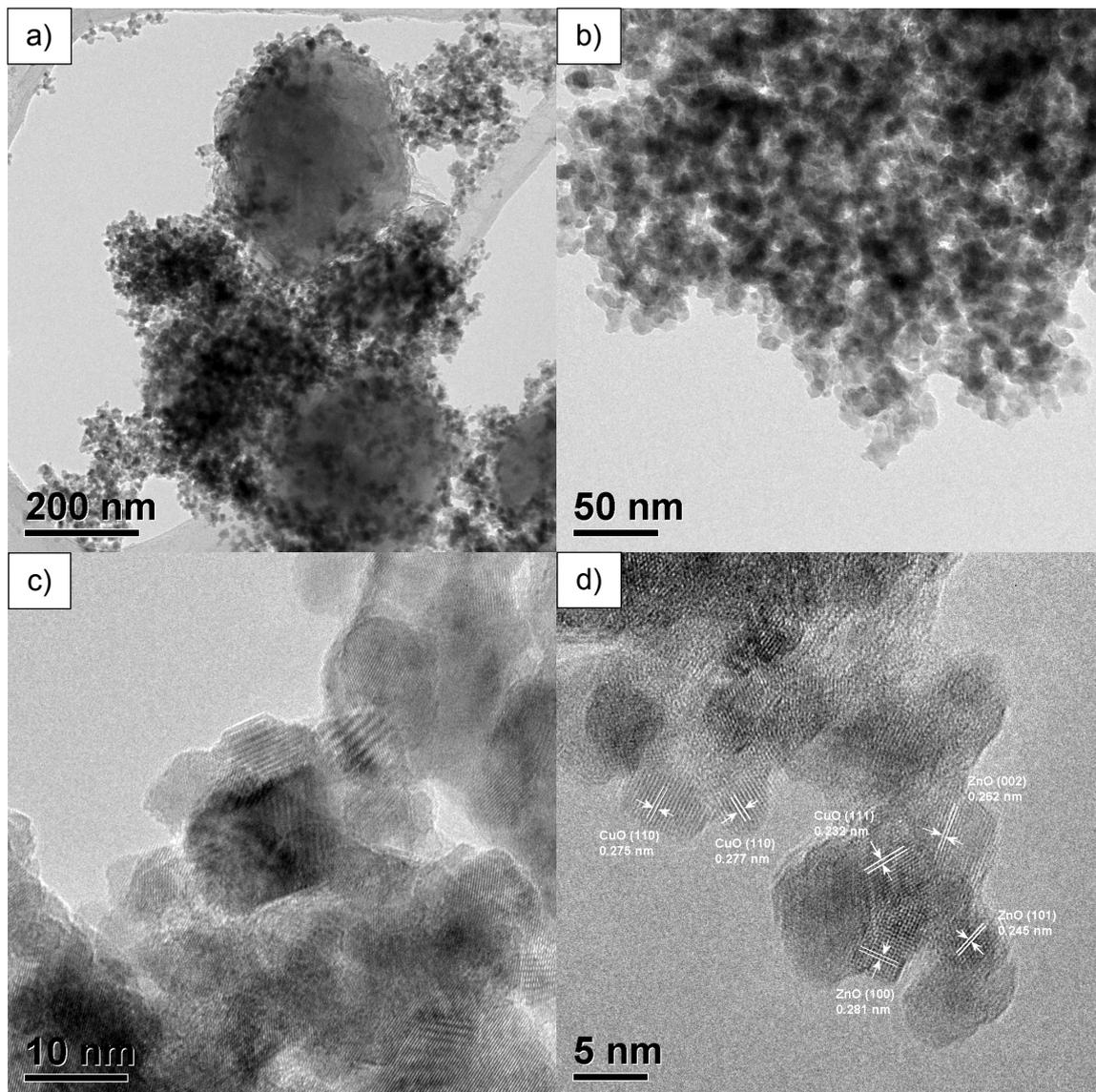


Abbildung 20: TEM- und HRTEM-Aufnahmen des Katalysators CZA-Z-OX.

### 5.1.2. ALUMINIUMOXIDBASIERTE BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN

Als Vergleich zu den zeolithbasierten Systemen wurden bifunktionale Katalysatoren auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis hergestellt. Als Referenzsysteme kamen hier ein Mischkatalysator aus MM700 und AA (MM700-A) sowie CZA1 und AA (CZA-A) zum Einsatz. Die Zusammensetzungen der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihrer Referenzsysteme sind in Tabelle 15 gezeigt. Die bifunktionalen Katalysatoren besitzen eine ungefähre Zusammensetzung von  $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 38:22:40$  Gew%. Damit liegt ihr CuO-Gehalt etwas höher als bei den Mischkatalysatoren.

**Tabelle 15: Zusammensetzung der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und der Referenzsysteme**

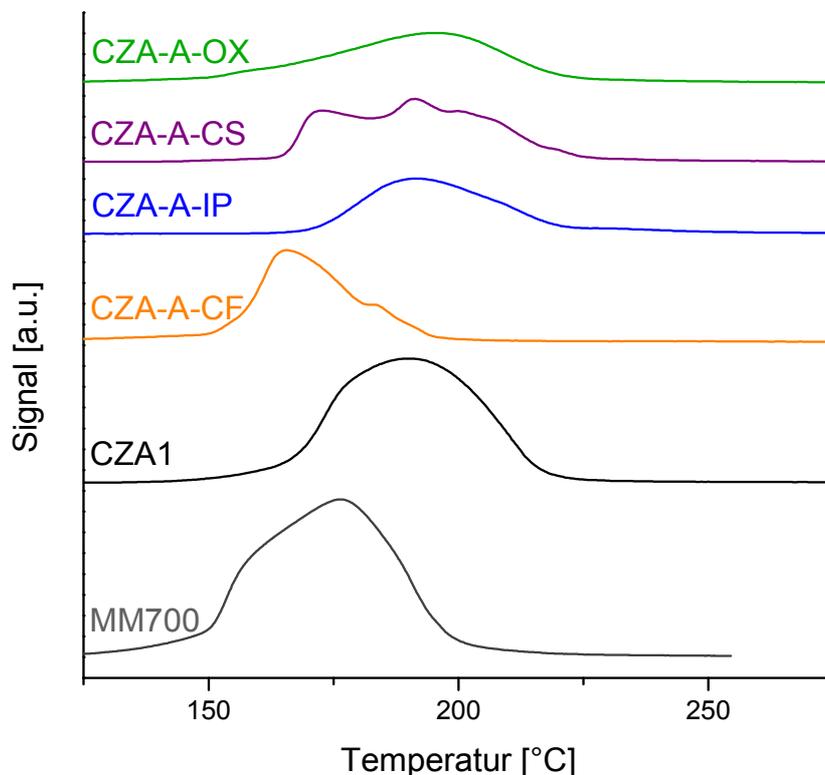
Katalysator	CuO [Gew%]	ZnO [Gew%]	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [Gew%]
MM700-A	31	14	55
CZA-A	30	18	52
CZA-A-CF	39	20	41
CZA-A-IP	37	23	40
CZA-A-CS	37	22	41
CZA-A-OX	38	22	39

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen zusammengefasst. Für die Referenzsysteme ergeben sich bei Beachtung des Mischungsverhältnisses eine BET-Oberfläche von  $156 \text{ m}^2/\text{g}$  für MM700-A und  $140 \text{ m}^2/\text{g}$  für CZA-A. Die Oberflächen der bifunktionalen Katalysatoren sind etwas kleiner, da der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt etwas geringer ist. Sie liegen im Schnitt bei etwa  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Mikroporenfläche ist für alle Katalysatoren, wie zu erwarten, klein und kann somit vernachlässigt werden. Betrachtet man das Gesamtporenvolumen, so haben alle bifunktionalen Katalysatoren Volumina größer  $0.4 \text{ ml/g}$ , mit Ausnahme von CZA-A-IP, das ein Gesamtporenvolumen von  $0.336 \text{ ml/g}$  aufweist.

**Tabelle 16: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption für die aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme**

<b>Katalysator</b>	<b>S<sub>BET</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Mikroporenfläche [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Gesamtporenvolumen [ml/g]</b>
<b>AA</b>	216	6	0.622
<b>MM700</b>	97	7	0.382
<b>CZA1</b>	64	6	0.458
<b>CZA-A-CF</b>	127	10	0.468
<b>CZA-A-IP</b>	123	8	0.336
<b>CZA-A-CS</b>	116	6	0.480
<b>CZA-A-OX</b>	115	11	0.434

Die Ergebnisse der H<sub>2</sub>-TPR sind in Abbildung 21 dargestellt. Die Reduktionskurven von MM700 und CZA1 wurden bereits im vorherigen Kapitel besprochen. Katalysator CZA-A-CF zeigt einen T<sub>m</sub>-Wert von 166 °C und ein Schultersignal bei höheren Temperaturen. Er ist somit der einzige aluminiumoxidbasierte bifunktionale Katalysator, dessen Signal im Vergleich zum Referenzsystem CZA1 signifikant zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Die Reduktionskurve des CZA-A-IP ist breit und homogen; der T<sub>m</sub>-Wert liegt bei 192 °C. Der Katalysator CZA-A-CS zeigt mehrere überlagerte Peaks mit T<sub>m</sub> bei 193 °C. CZA-A-CS scheint daher verschiedene CuO-Spezies zu enthalten, die bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert werden. Mögliche Erklärungen für die Anwesenheit mehrerer Reduktionssignale wurden bereits im vorherigen Kapitel besprochen und gelten ebenso für die aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren. Der T<sub>m</sub>-Wert von Katalysator CZA-A-OX liegt bei 195 °C und zeigt wie CZA-A-IP eine breite und homogene Reduktionskurve. Wie bei den zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren, kann auch bei den aluminiumoxidbasierten Systemen von einer vollständigen Reduktion ausgegangen werden.



**Abbildung 21: TPR-Kurven der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und der Referenzsysteme.**

Die Desorptionskurven der  $\text{NH}_3$ -TPD Messungen sind in Abbildung 22 dargestellt und Tabelle 17 gibt die quantitative Auswertung wieder. Im Vergleich zu den zeolithbasierten Systemen besitzen die aluminiumoxidbasierten Katalysatoren im Allgemeinen geringfügig mehr Säurezentren, wie an der Gesamtammoniakaufnahme zu erkennen ist. Die Katalysatoren CZA-A-CF und CZA-A-IP desorbieren jeweils 0.45 und 0.46  $\text{mmol/g}_{\text{Kat}}$   $\text{NH}_3$  und zeigen damit weniger Säurezentren als der saure Träger AA. Die Anzahl ihrer schwach-sauren Zentren ist im Vergleich zu den anderen bifunktionalen Systemen mit jeweils 0.39 und 0.36  $\text{mmol/g}_{\text{Kat}}$   $\text{NH}_3$  groß und sie besitzen so gut wie keine stark-sauren Zentren, wie an ihren Desorptionskurven in Abbildung 22 zu erkennen ist. Die Differenz zwischen der Gesamtzahl an Säurezentren und der Zahl an schwach-sauren Zentren kann demnach dem Signal bei  $T < 150$  °C zugeschrieben werden, welcher zur

Beurteilung der Azidität nicht in Betracht gezogen wird, da bei diesen niedrigen Temperaturen von schwach physisorbiertem  $\text{NH}_3$  ausgegangen werden kann (149) (siehe Kap. 4.2). Die geringere Anzahl an Säurezentren bei CZA-A-CF und CZA-A-IP im Vergleich zu AA kann durch Migration von  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Hydrierkomponente in den sauren Träger verursacht worden sein. Hierdurch kann es zu einer Blockierung von Poren kommen und somit zum Verlust von Säurezentren (siehe vorheriges Kapitel). Katalysator CZA-A-OX weist den gleichen Gesamtammoniakanteil auf wie der saure Träger AA. Allerdings ist die Anzahl an schwach-sauren Zentren mit einer  $\text{NH}_3$ -Aufnahme von  $0.05 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$  erheblich geringer als bei AA ( $0.44 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}} \text{ NH}_3$ ). Einerseits liegt das daran, dass CZA-A-OX stark-saure Zentren besitzt (Signal bei  $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), jedoch liegt die Hauptursache in der großen Menge an physisorbiertem  $\text{NH}_3$  bei  $T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die meisten Säurezentren zeigt CZA-A-CS mit  $0.79 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}} \text{ NH}_3$ . Die Zunahme an Säurezentren kann durch die mögliche Migration von Aluminiumoxid-Spezies aus der Hydrierkomponente in den sauren Träger erklärt werden. Die migrierten Aluminiumoxid-Spezies bilden neue Lewis-Säurezentren und erhöhen somit die Azidität (siehe vorheriges Kapitel). Betrachtet man die Anzahl an schwach-sauren Zentren für CZA-A-CS, so ist sie mit  $0.07 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}} \text{ NH}_3$  sehr gering. Im Gegensatz zu CZA-A-OX liegt hier die Ursache in der großen Anzahl an stark-sauren Zentren, wie durch das Signal bei  $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$  in Abbildung 22 zu erkennen ist.

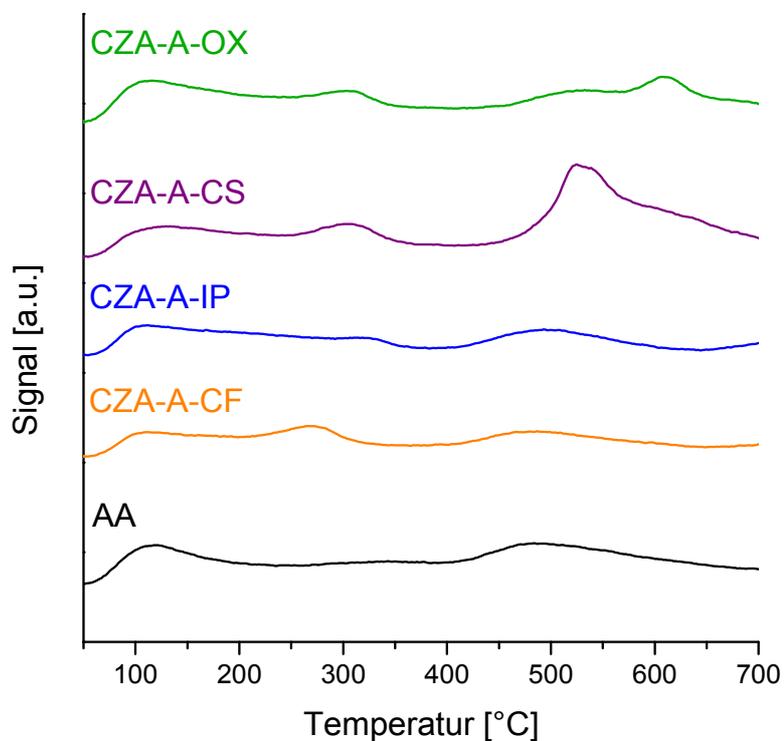


Abbildung 22: TPD-Kurven der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des sauren Trägers AA.

Tabelle 17:  $\text{NH}_3$ -Aufnahme der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des sauren Trägers AA

Katalysator	$\text{NH}_3$ -Aufnahme [ $\text{mmol/g}_{\text{Kat}}$ ]	
	Gesamt	150-500 °C
AA	0.59	0.44
CZA-A-CF	0.45	0.39
CZA-A-IP	0.46	0.36
CZA-A-CS	0.79	0.07
CZA-A-OX	0.59	0.05

Abbildung 23 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Referenzkatalysatoren MM700 und CZA1 sowie des kommerziellen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  AA. Die Reflektionen von MM700 und CZA1 wurden im vorherigen Kapitel besprochen. Das Diffraktogramm von AA zeigt die typischen Reflektionen eines Aluminiumoxids. In Abbildung 24 sind die Pulverdiffraktogramme des CZA1 und der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren in ihrem reduzierten Zustand dargestellt (die Diffraktogramme im kalzinierten Zustand sind in Anhang 8.2 einsehbar). Mit Ausnahme von CZA-A-IP sind noch schwache Signale der CuO-Phase bei allen reduzierten Systemen erkennbar. Die ZnO-Reflektionen erscheinen deutlich bei allen Systemen, vor allem bei  $2\theta = 31.8^\circ$  (100)-Ebene,  $34.4^\circ$  (002)-Ebene,  $36.3^\circ$  (101)-Ebene und  $56.6^\circ$  (110)-Ebene. Auch die typischen  $\text{Cu}^0$ -Reflektionen bei  $2\theta \approx 43.3, 50.4, 74.1$  und  $89.9^\circ$  stechen bei allen Diffraktogrammen in Abbildung 24 deutlich hervor. Die Signalverbreiterung ist bei den einzelnen Katalysatoren unterschiedlich und deutet auf verschiedene Partikelgrößen des  $\text{Cu}^0$  hin. Obwohl die bifunktionalen Katalysatoren AA als sauren Träger mit ca. 40 Gew% enthalten, zeigen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reflektionen geringe Intensitäten und überlagern zudem mit den Reflektionen der CuO- und ZnO-Phasen.

Auch bei den aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren wurde der  $\text{Cu}^0$ -Peak bei etwa  $43^\circ$  genutzt um die Kristallitgröße mithilfe der Scherrer-Gleichung zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Der Referenzkatalysator zeigt mit 13 nm die kleinsten  $\text{Cu}^0$ -Partikel. Von den bifunktionalen Katalysatoren weist CZA-A-CS mit 16 nm die kleinsten und CZA-A-IP mit 37 nm die größten  $\text{Cu}^0$ -Partikel auf. Bezüglich der Kristallitgröße ergibt sich die folgende Reihenfolge: CZA1 < CZA-A-CS < CZA-A-OX < CZA-A-CF < CZA-A-IP.

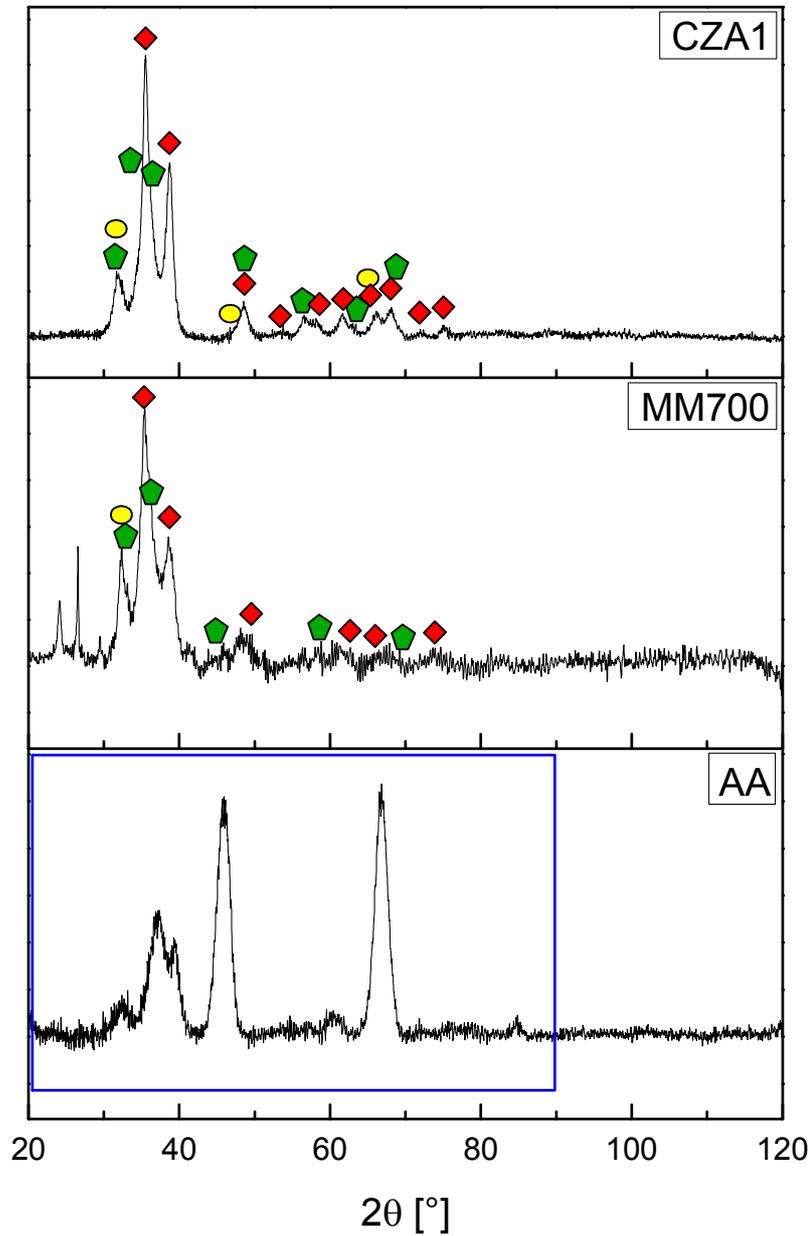


Abbildung 23: Pulverdiffraktogramme der Referenzsysteme und des sauren Trägers AA. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacklozenge$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\blacksquare$   $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

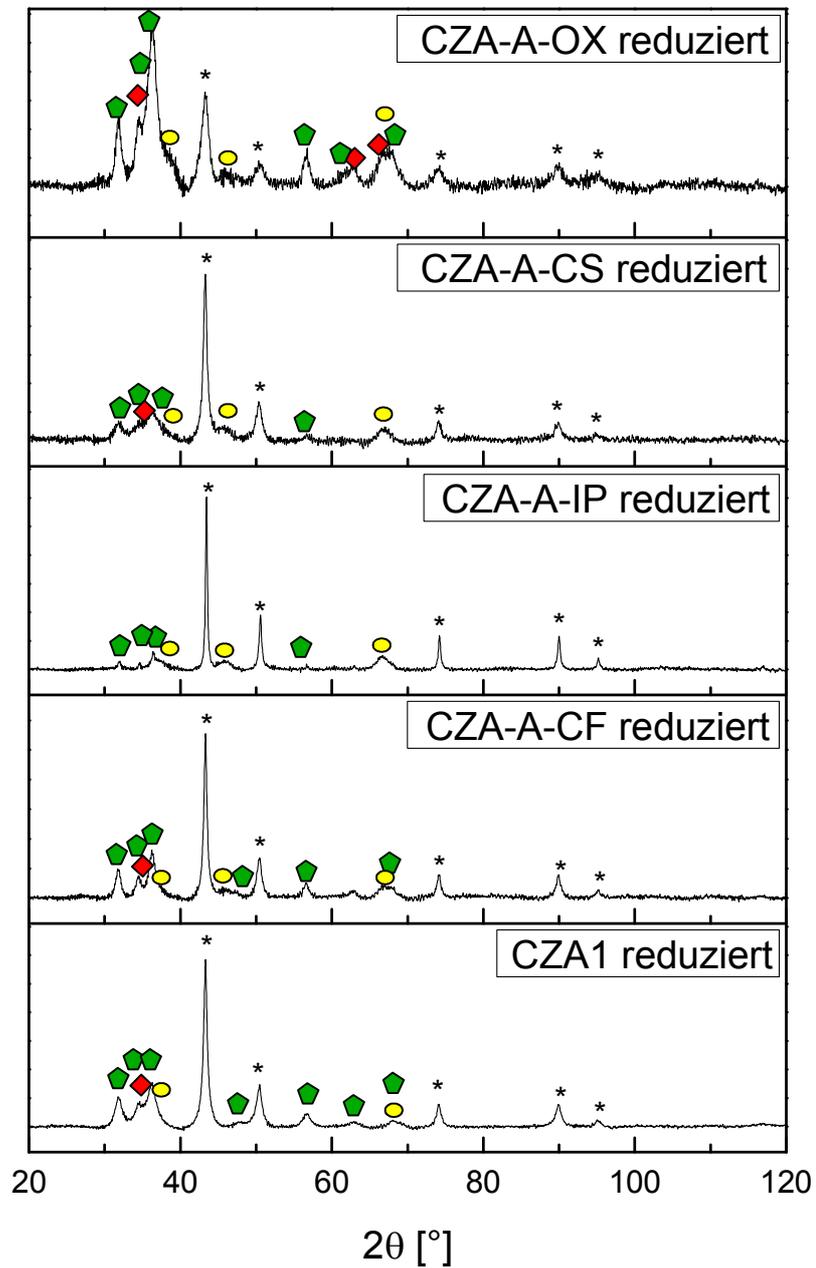


Abbildung 24: Pulverdiffraktogramme des CZA1 und der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren im reduzierten Zustand. Zuordnung der Signale: ◆ CuO, ◆ ZnO, ●  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , \* Cu.

**Tabelle 18: Mittels Scherrer-Gleichung ermittelte Kristallitgrößen des Cu<sup>0</sup> der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des CZA1**

Katalysator	2 $\theta$ [°]	Kristallitgröße [nm]
CZA1	43.30	13
CZA-A-CF	43.33	24
CZA-A-IP	43.46	37
CZA-A-CS	43.30	16
CZA-A-OX	43.26	17

Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren zeigen alle eine geringere Metalldispersion als ihre Referenzsysteme. Der Katalysator CZA-A-IP hat mit 1.02% die geringste Dispersion und folglich eine kleine S<sub>Cu</sub> (6.6 m<sup>2</sup>/g<sub>Metall</sub>) und große Cu<sup>0</sup>-Partikel (84.9 nm). Wie bereits beim CZA-Z-IP ist auch bei den Ergebnissen für CZA-A-IP zu beachten, dass die verwendete Methode bei der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption nicht für geringe Metalldispersionen geeignet ist. CZA-A-CF zeigt eine Dispersion von 3.90% und CZA-A-OX 4.57%. CZA-A-CS weist von allen bifunktionalen Systemen die höchste Metalldispersion auf (5.16%) und zeigt somit die größte S<sub>Cu</sub> und kleine Cu<sup>0</sup>-Partikel. Für die Kristallitgrößen ergibt sich dieselbe Reihenfolge, die mittels der Scherrer-Gleichung erhalten wurde: CZA1 < CZA-A-CS < CZA-A-OX < CZA-A-CF < CZA-A-IP.

**Tabelle 19: Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption für die aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme**

Katalysator	Metalldispersion [%]	S <sub>Cu</sub> [m <sup>2</sup> /g <sub>Kat</sub> ]	S <sub>Cu</sub> [m <sup>2</sup> /g <sub>Metall</sub> ]	Kristallitgröße [nm]
MM700-A	10.54	16.8	67.9	8.3
CZA-A	7.01	10.5	45.2	12.4
CZA-A-CF	3.90	7.8	25.1	22.3
CZA-A-IP	1.02	2.0	6.6	84.9
CZA-A-CS	5.16	9.8	33.3	16.8
CZA-A-OX	4.57	8.9	29.5	19.0

### 5.1.3. BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN AUS VERBRÜCKTEN CU/ZN-KOMPLEXEN UND CU/ZNO-KOLLOIDEN

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften der bifunktionalen Katalysatoren beschrieben werden, die durch Auftragung von verbrückten Cu/Zn-Komplexen und Cu/ZnO-Kolloiden auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthetisiert wurden. Zunächst wird jedoch erst auf die Präparation der Komplexe CuZnIm6, Cu/Zn-Salen und der Cu/ZnO-Kolloidlösung eingegangen und anschließend auf die Eigenschaften der entsprechenden Katalysatoren.

Für den Katalysator CZ-A-IM wurde ein bimetallisches Kupfer(II)-Zink(II) Imidazolat hergestellt. Wie bei Schubert et al. (137) beschrieben, wurde ein dunkelgrünes Pulver erhalten. Die Anwesenheit von Cu und Zn im Verhältnis von Cu:Zn= 2:1.02 wurde durch RFA- und EDX-Messungen bestätigt. Die XRD-Untersuchungen ergaben jedoch, dass noch geringe Mengen an nicht umgesetztem CuO und ZnO vorhanden sind. Im ESI-Spektrum ist das Imidazolat identifizierbar (m/z= 592).

Für den Katalysator CZ-A-SA wurde ein Cu/Zn-Salenkomplex (Kupfer(II)-{ $\mu$ -[[ $\alpha$ , $\alpha'$ -(ethylendinitrilo)di-o-kresolato]<sup>2</sup>]-}dichlorozink (siehe Abbildung 12, S. 53) hergestellt. Wie bei You et al. (138) beschrieben, wurde ein dunkelrotes Pulver erhalten. Die Anwesenheit von Cu und Zn im Verhältnis von Cu:Zn= 1:0.94 wurde durch RFA- und EDX-Messungen bestätigt. Im Pulverdiffraktogramm konnten nur noch sehr schwache Signale für Kupferchlorat entdeckt werden. Der Cu/Zn-Salenkomplex konnte im ESI-Spektrum identifiziert werden (m/z= 465).

Für den Katalysator CZ-A-KO wurden in situ Cu- und ZnO-Partikel hergestellt. Eine Charakterisierung konnte daher nicht erfolgen.

Die Zusammensetzung der Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und der Mischkatalysatoren MM700-A und CZA-A ist in Tabelle 20 einsehbar. Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil liegt bei den bifunktionalen Katalysatoren zwischen 41 und 50 Gew%. Das Cu:Zn-Verhältnis unterscheidet sich jedoch stark von System zu System. Beim Katalysator CZ-A-IM wird ein Verhältnis von Cu:Zn= 2:1.38 erhalten. Der Zn-Anteil ist somit höher als vorgesehen. Möglicherweise wurde CuO während der Synthese nicht erfolgreich auf das

Aluminiumoxid aufgetragen oder ausgewaschen. Beim Katalysator CZ-A-SA liegt das Cu:Zn-Verhältnis bei 1:0.90 und weicht daher kaum vom vorhergesehenen Verhältnis ab. Für den Katalysator CZ-A-KO wurde ein Cu:Zn-Verhältnis von 2:1 angestrebt. Das tatsächliche Verhältnis (2:0.40) weicht stark von diesem Wert ab. ZnO-Partikel konnten demnach nur erschwert auf das Aluminiumoxid aufgetragen werden.

Bei allen Katalysatoren wurden in den RFA- und EDX-Messungen organische und z.T. anorganische Verunreinigungen gefunden. Katalysator CZ-A-IM weist Kohlenstoff- und Stickstoff-Anteile (insgesamt ca. 5 Gew%) auf, die vom Imidazol-Liganden stammen und nicht vollständig bei der Kalzinierung entfernt werden konnten. Bei Katalysator CZ-A-SA konnte Chlorid mit etwa 4 Gew% und ebenso Kohlenstoff- und Stickstoff-Anteile (insgesamt ca. 8 Gew%) nachgewiesen werden. CZ-A-SA enthält daher noch große Mengen des ursprünglichen Cu/Zn-Salenkomplexes, die trotz zweier Waschvorgänge und anschließender Kalzinierung nicht entfernt werden konnten. Kohlenstoff- und Stickstoff-Anteile wurden mit insgesamt ca. 5 Gew% auch bei Katalysator CZ-A-KO nachgewiesen. Chlorid wurde nur in sehr geringen Mengen (0.2 Gew%) gefunden. Da bei CZ-A-KO keine organischen Ausgangsverbindungen bei der Synthese verwendet wurden, stammen die Verunreinigen wahrscheinlich vom Lösungsmittel, welches sich bei der Kalzinierung nicht vollständig zersetzte.

**Tabelle 20: Zusammensetzung der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und der Referenzsysteme**

Katalysator	CuO [Gew%]	ZnO [Gew%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew%]
MM700-A	31	14	55
CZA-A	30	18	52
CZ-A-IM	32	23	45
CZ-A-SA	26	24	50
CZ-A-KO	49	10	41

Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Die Referenzsysteme MM700-A und CZA-A haben bei Beachtung des Mischungsverhältnisses eine Oberfläche S<sub>BET</sub> von jeweils 156 m<sup>2</sup>/g und 140 m<sup>2</sup>/g. Im

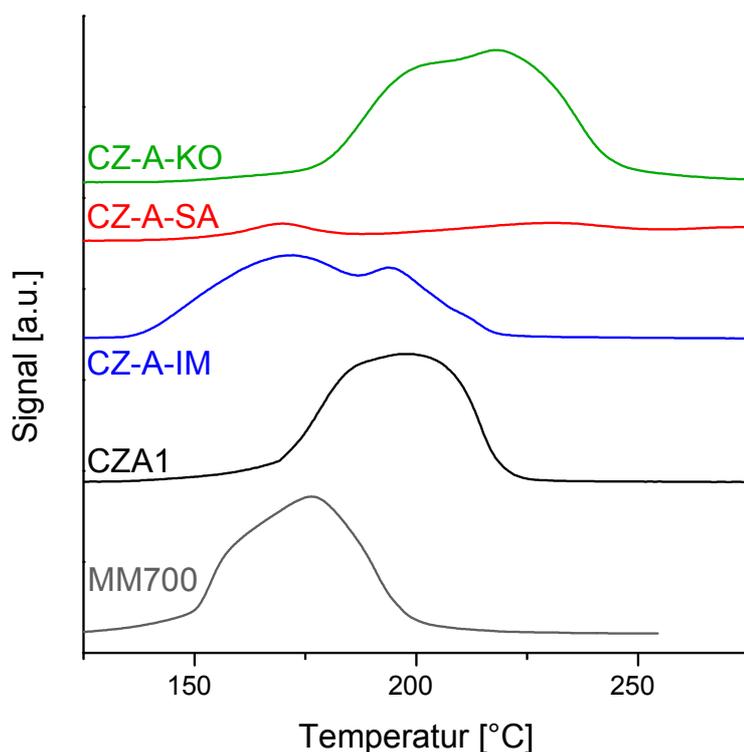
Vergleich dazu liegen die Oberflächen der bifunktionalen Katalysatoren etwas niedriger, durchschnittlich bei 120 m<sup>2</sup>/g. Da die bifunktionalen Katalysatoren hohe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteile aufweisen, die dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil des Referenzsystems CZA-A vergleichbar sind, können die kleineren Oberflächen entweder durch eine Blockierung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Poren während der Synthese der bifunktionalen Katalysatoren oder aber durch eine Erniedrigung der Oberflächen der Hydrierkomponenten verursacht worden sein. Wie zu erwarten, besitzen alle Katalysatoren vernachlässigbar geringe Mikroporenflächen. Beim Gesamtporenvolumen liegen CZ-A-IM und CZ-A-SA mit Werten von jeweils 0.346 ml/g und 0.317 ml/g nahe beieinander. CZ-A-KO zeigt mit 0.417 ml/g ein größeres Gesamtporenvolumen.

**Tabelle 21: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption für die bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und ihre Referenzsysteme**

<b>Katalysator</b>	<b>S<sub>BET</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Mikroporenfläche [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Gesamtporenvolumen [ml/g]</b>
<b>AA</b>	216	6	0.622
<b>MM700</b>	97	7	0.382
<b>CZA1</b>	64	6	0.458
<b>CZ-A-IM</b>	118	3	0.346
<b>CZ-A-SA</b>	119	3	0.317
<b>CZ-A-KO</b>	123	5	0.417

Die Reduktionskurven der bifunktionalen Katalysatoren und ihrer Referenzsysteme sind in Abbildung 25 dargestellt. Im Vergleich zu CZA1 (T<sub>m</sub>= 197 °C) ist der T<sub>m</sub>-Wert des Katalysators CZ-A-IM zu niedrigeren Temperaturen verschoben (T<sub>m</sub>= 171 °C). CZ-A-IM zeigt einen zweiten Reduktionspeak bei höheren Temperaturen. Dies spricht für die Anwesenheit unterschiedlicher CuO-Spezies. Die Reduktionskurve des Katalysators CZ-A-SA zeigt eine geringe Intensität. Der T<sub>m</sub>-Wert ist mit 231 °C sehr hoch. CZ-A-SA zeigt weiterhin einen Reduktionspeak bei 169 °C und bei 272 °C. Die Reduktion des CZ-A-SA ist demnach erschwert und findet wahrscheinlich nicht vollständig statt. Der T<sub>m</sub>-Wert des Katalysators CZ-A-KO liegt bei 222 °C und ist somit zu höheren Temperaturen verschoben im Vergleich zum reinen Methanolkatalysator CZA1. CZ-A-KO zeigt ein

Schulternsignal bei etwas niedrigeren Temperaturen. Die Reduktionskurve ist demnach nicht homogen und weist auf unterschiedliche Reduktionsstufen der CuO-Spezies hin (103; 145; 146; 147).



**Abbildung 25: TPR-Kurven der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und der Referenzsysteme.**

Die  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurven sind in Abbildung 26 und die  $\text{NH}_3$ -Aufnahme in Tabelle 22 gezeigt. Die Gesamtammoniakaufnahme der bifunktionalen Katalysatoren und des sauren Trägers AA sind sehr ähnlich und bewegen sich im Bereich zwischen 0.55 und 0.60  $\text{mmol/g}_{\text{Kat}} \text{NH}_3$ . Alle Katalysatoren haben demnach etwa die gleiche Anzahl an Säurezentren. Allerdings unterscheidet sich die Verteilung der Säurezentren. CZ-A-KO zeigt hauptsächlich schwach-saure Zentren (0.43  $\text{mmol/g}_{\text{Kat}} \text{NH}_3$ ), ähnlich dem Referenzsystem AA (0.44  $\text{mmol/g}_{\text{Kat}} \text{NH}_3$ ). Die Anzahl an schwach-sauren Zentren bei CZ-A-IM ist mit 0.36  $\text{mmol/g}_{\text{Kat}} \text{NH}_3$  geringer. Ebenso zeigt CZ-A-SA weniger schwach-

saure Zentren ( $0.34 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}} \text{ NH}_3$ ). Die Ergebnisse der  $\text{NH}_3$ -TPD legen nahe, dass die Struktur des verwendeten AA bei der Synthese von CZ-A-IM, CZ-A-SA und CZ-A-KO kaum beeinflusst wurde, da die Anzahl an Säurezentren und die Desorptionskurven der bifunktionalen Katalysatoren den Werten des AA sehr ähnlich sind. Die weiter oben beschriebenen Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption können mit diesen Daten nun besser interpretiert werden. Der Verlust an Oberfläche wird nicht durch die Blockierung von Poren des AA verursacht, da in einem solchen Fall ein Verlust an Säurezentren beobachtet worden wäre, sondern durch eine geringere Oberfläche der Hydrierkomponente im Vergleich zum Referenzsystem CZA1.

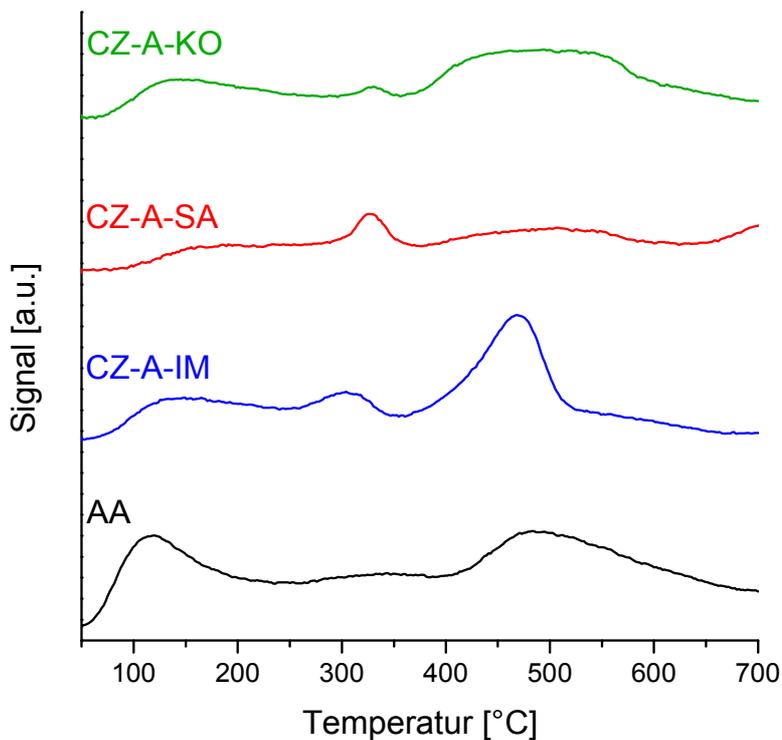


Abbildung 26: TPD-Kurven der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und des sauren Trägers AA.

**Tabelle 22: NH<sub>3</sub>-Aufnahme der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und des sauren Trägers AA**

Katalysator	NH <sub>3</sub> -Aufnahme [mmol/g <sub>Kat</sub> ]	
	Gesamt	150-500 °C
AA	0.59	0.44
CZ-A-IM	0.55	0.36
CZ-A-SA	0.60	0.34
CZ-A-KO	0.60	0.43

Die XRD-Diagramme der bifunktionalen Katalysatoren sind Abbildung 27 zu entnehmen. Die entsprechenden Diagramme der Referenzsysteme (MM700, CZA1 und AA) wurden bereits in Abbildung 23 gezeigt. Die Diffraktogramme der komplexbasierten Katalysatoren CZ-A-IM und CZ-A-SA unterscheiden sich deutlich vom Diffraktogramm des Katalysators CZ-A-KO, welches über eine Kolloidlösung hergestellt wurde. Die komplexbasierten Systeme zeigen z.T. scharfe Signale und nur eine geringe Überlappung der einzelnen Reflektionen. Beim Katalysator CZ-A-IM sind die CuO-Reflektionen deutlich zu erkennen. Neben den typischen Reflektionen bei  $2\theta = 35.5^\circ$  (-111)-Ebene und  $38.7^\circ$  (111)-Ebene sind bemerkenswerterweise auch die Reflektionen bei  $2\theta > 90^\circ$  gut zu erkennen, die üblicherweise aufgrund ihrer geringen Intensität im Signalrauschen untergehen. Folgende Reflektionen werden zugeordnet:  $2\theta = 99.8^\circ$  (313)-Ebene,  $103.5^\circ$  (-115)-Ebene,  $107.1^\circ$  (420)-Ebene,  $110.2^\circ$  (-422)-Ebene und  $115.7^\circ$  ((133)-Ebene). Beim Katalysator CZ-A-SA sind es die ZnO-Reflektionen, die besonders hervortreten, sogar stärker als die CuO-Reflektionen. Dies liegt daran, dass bei CZ-A-SA CuO und ZnO im selben Verhältnis vorliegen. Gut zu erkennen sind vor allem die Peaks bei  $2\theta = 31.8^\circ$  ((100)-Ebene),  $34.4^\circ$  ((002)-Ebene) und  $36.3^\circ$  ((101)-Ebene), aber auch die Signale geringerer Intensität bei höheren Winkeln mit  $2\theta = 95.3^\circ$  ((211)-Ebene),  $98.6^\circ$  ((313)-Ebene),  $104.2^\circ$  ((105)-Ebene),  $110.2^\circ$  ((-422)-Ebene) und  $115.7^\circ$  ((133)-Ebene). Im Gegensatz dazu, sind die Reflektionen des CuO und ZnO beim Katalysator CZ-A-KO breiter und überlagern sich daher. Weiterhin sind die Signale geringerer Intensität bei  $2\theta > 90^\circ$  nicht mehr zu erkennen. Dafür treten bei CZ-A-KO die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reflektionen bei  $2\theta = 46.0^\circ$  und  $66.8^\circ$  besonders stark hervor.

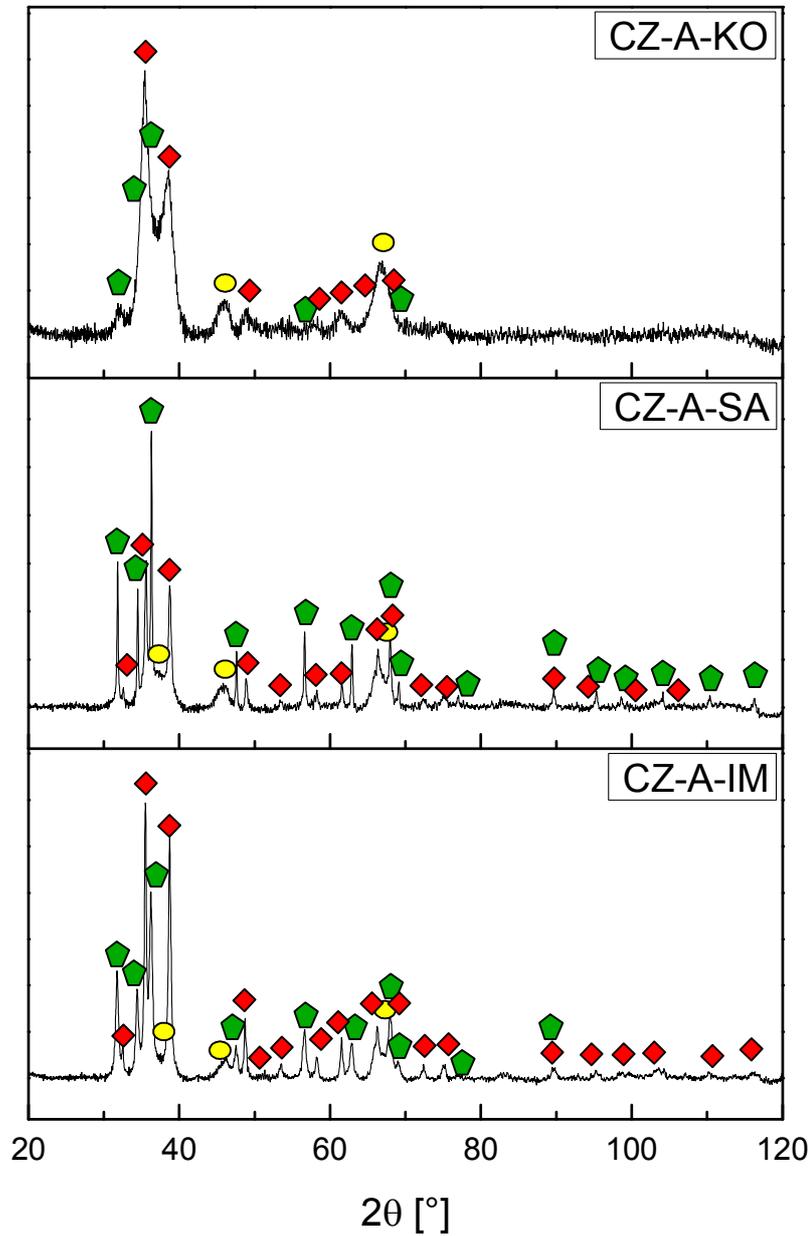


Abbildung 27: Pulverdiffraktogramme der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA und CZ-A-KO. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacklozenge$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die bestimmten Metalldispersionen,  $S_{Cu}$  und Kristallitgrößen aus den  $N_2O$ -Puls-Chemisorptionsversuchen sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Alle bifunktionalen Systeme haben im Vergleich zu den Mischkatalysatoren eine geringe Dispersion, kleine  $S_{Cu}$  und große  $Cu^0$ -Partikel. Die Werte für CZ-A-IM und CZ-A-KO sind sehr ähnlich; die Metalldispersion ist bei beiden mit 1.95% sogar gleich. Daraus ergibt sich für beide auch eine  $S_{Cu}$  von 12.55 bzw. 12.59  $m^2/g_{Kat}$  und eine Kristallitgröße des  $Cu^0$  von 44.67 bzw. 44.52 nm. Die erhaltenen Werte für die Dispersion bei CZ-A-SA sind hingegen so klein, dass sie mit der vorliegenden Methode für die  $N_2O$ -Puls-Chemisorption, die nicht für sehr kleine Cu-Oberflächen ausgelegt ist, nicht bestimmt werden können. Aus diesem Grund kann auch kein Wert für die  $S_{Cu}$  und die Kristallitgröße angegeben werden.

**Tabelle 23: Ergebnisse der  $N_2O$ -Puls-Chemisorption für die bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und ihre Referenzsysteme**

Katalysator	Metalldispersion [%]	$S_{Cu}$ [ $m^2/g_{Kat}$ ]	$S_{Cu}$ [ $m^2/g_{Metall}$ ]	Kristallitgröße [nm]
MM700-A	10.54	16.8	67.9	8.3
CZA-A	7.01	10.5	45.2	12.4
CZ-A-IM	1.95	3.2	12.55	44.67
CZ-A-SA	< 0.10	-	-	-
CZ-A-KO	1.95	4.9	12.59	44.52

Interessanterweise zeichnet sich aus den bisherigen Ergebnissen kein generelles Muster für die komplexbasierten Katalysatoren und den kolloidbasierten Katalysator ab. Die komplexbasierten Systeme CZ-A-IM und CZ-A-SA zeigen zwar Gemeinsamkeiten in ihrem Gesamtporenvolumen und in ihren kristallinen Phasen (siehe XRD), jedoch unterscheiden sie sich in ihrem Reduktionsverhalten und ihrer aktiven Kupferoberfläche. Der kolloidbasierte Katalysator CZ-A-KO unterscheidet sich zwar von den beiden anderen Systemen in seinem Gesamtporenvolumen und seinen kristallinen Phasen, jedoch zeigt er Gemeinsamkeiten zu CZ-A-IM bezüglich seines Reduktionsverhaltens und seiner aktiven Kupferoberfläche.

#### 5.1.4. SOL-GEL- UND HYDROTHERMAL-SYNTHETISIERTE BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN

Die Zusammensetzungen der Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, sind in Tabelle 24 wiedergegeben. Obwohl bei den SiO<sub>2</sub>-basierten Systemen die gleiche Menge an Ausgangsstoffen verwendet wurde, werden unterschiedliche Zusammensetzungen erhalten. Katalysator CZA-Si-SG-S besitzt mit 34 Gew% den höchsten CuO-Gehalt und CZA-Si-HT-E mit 10 Gew% den niedrigsten. Das aluminiumoxidbasierte System CZ-A-SG zeigt mit 52 Gew% einen hohen CuO-Gehalt. Sein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt beträgt 31 Gew%.

**Tabelle 24: Zusammensetzung der bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, und der Referenzsysteme**

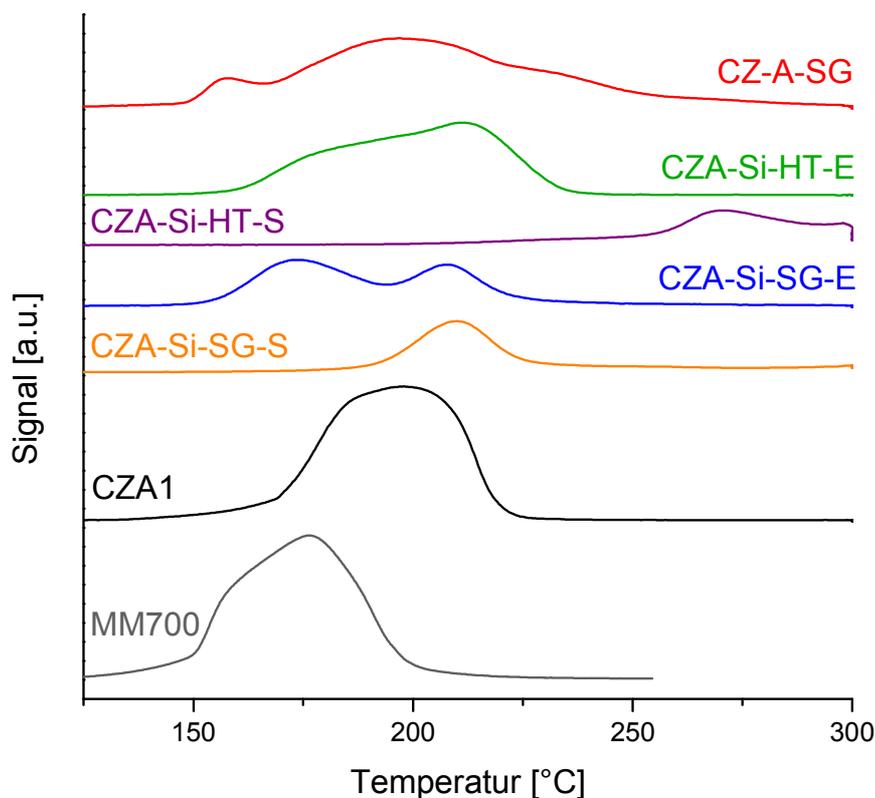
Katalysator	CuO [Gew%]	ZnO [Gew%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew%]	SiO <sub>2</sub> [Gew%]
MM700-A	31	14	55	0
CZA-A	30	18	52	0
CZA-Si-SG-S	34	19	2	45
CZA-Si-SG-E	26	19	2	52
CZA-Si-HT-S	26	17	2	55
CZA-Si-HT-E	10	22	2	65
CZ-A-SG	52	17	31	0

Die Oberflächen und das Gesamtporenvolumen sind in Tabelle 25 gezeigt. Die SiO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren zeigen große Werte für  $S_{\text{BET}}$  und es ist zu erkennen, dass die Oberfläche mit dem SiO<sub>2</sub>-Gehalt ebenso steigt. Katalysator CZA-Si-HT-E hat mit 233 m<sup>2</sup>/g daher die größte Oberfläche (65 Gew% SiO<sub>2</sub>). Das aluminiumoxidbasierte System CZ-A-SG zeigt einen Wert von  $S_{\text{BET}} = 70$  m<sup>2</sup>/g. Für einen bifunktionalen Katalysator auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis (vgl. Kap. 5.1.2) ist dieser Wert etwas gering. Durch die gleichzeitige Synthese der Hydrierkomponente und des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem Sol-Gel-Prozess, findet wahrscheinlich eine gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Komponenten statt, die zu einer Blockierung der Katalysatorporen und somit zum Verlust an Oberfläche führt.

**Tabelle 25: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption für die bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, und ihre Referenzsysteme**

<b>Katalysator</b>	<b>S<sub>BET</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Mikroporenfläche [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Gesamtporenvolumen [ml/g]</b>
<b>AA</b>	216	6	0.622
<b>MM700</b>	97	7	0.382
<b>CZA1</b>	64	6	0.458
<b>CZA-Si-SG-S</b>	162	0	0.146
<b>CZA-Si-SG-E</b>	139	15	0.363
<b>CZA-Si-HT-S</b>	136	10	0.813
<b>CZA-Si-HT-E</b>	233	23	1.104
<b>CZ-A-SG</b>	70	17	0.182

Die Reduktionskurven aus den TPR-Messungen sind in Abbildung 28 dargestellt, wobei signifikante Unterschiede untereinander festzustellen sind. CZA-Si-SG-S zeigt eine homogene Reduktionskurve mit einem T<sub>m</sub>-Wert von 210 °C, während die Reduktion des CZA-Si-SG-E in zwei Schritten erfolgt mit T<sub>m</sub>= 174 °C und einem weiteren Signal bei 208 °C. Die Reduktion des CZA-Si-HT-S erfolgt erst bei hohen Temperaturen (T<sub>m</sub>> 270 °C), sodass bei der angewandten Methode keine vollständige Reduktion erfolgte. Für CZA-Si-HT-E liegt T<sub>m</sub> bei 213 °C. Katalysator CZ-A-SG wird hauptsächlich bei T<sub>m</sub>= 197 °C reduziert, zeigt jedoch ein weiteres Reduktionssignal bei niedrigeren Temperaturen (158 °C). Die Reduktionskurven des CZ-A-SG und des CZA-Si-HT-E haben eine höhere Intensität im Vergleich zu den anderen bifunktionalen Katalysatoren.



**Abbildung 28:** TPR-Kurven der bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, und der Referenzsysteme.

Für die SiO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren wurden keine TPD-Messungen durchgeführt, da auch bei den hydrothermal hergestellten Systemen hauptsächlich amorphes SiO<sub>2</sub> erhalten wurde (siehe XRD-Ergebnisse in Abbildung 30), welches keine Säurezentren besitzt. Eine TPD-Messung wurde lediglich für den aluminiumoxidbasierten Katalysator CZ-A-SG durchgeführt. Die Desorptionskurve ist in Abbildung 29 einsehbar und die quantitative Auswertung ist in Tabelle 26 aufgeführt. CZ-A-SG zeigt eine Desorption mit großer Intensität. Die quantitative Auswertung zeigt, dass der Katalysator über eine scheinbar hohe Anzahl an Säurezentren verfügt. Da dieser Wert jedoch sehr hoch ist, liegt die Vermutung nahe, dass während der NH<sub>3</sub>-TPD eine Zersetzung des Katalysators bzw. eine Freisetzung von eventuellen Verunreinigungen stattgefunden hat. Die

Ergebnisse der  $\text{NH}_3$ -TPD für CZ-A-SG werden daher für die weitere Diskussion außer Acht gelassen.

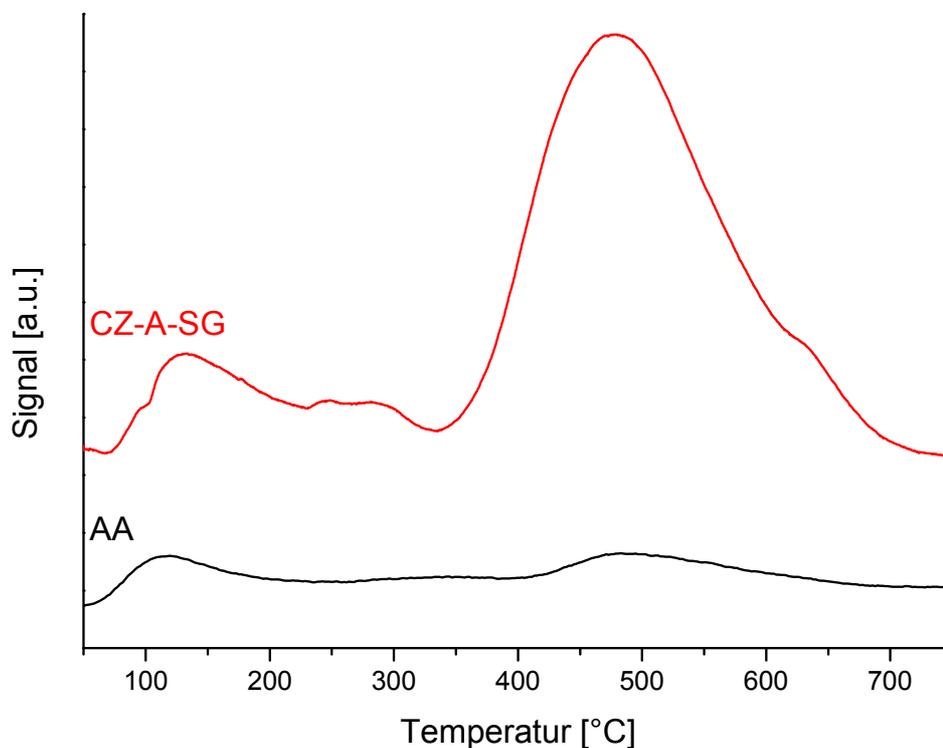


Abbildung 29: TPD-Kurven von CZ-A-SG und AA.

Tabelle 26:  $\text{NH}_3$ -Aufnahme des sauren Katalysators AA und des Katalysators CZ-A-SG

Katalysator	$\text{NH}_3$ -Aufnahme [ $\text{mmol}/\text{g}_{\text{kat}}$ ]	
	Gesamt	150-500 °C
AA	0.59	0.44
<b>CZ-A-SG</b>	<b>3.38</b>	<b>3.81</b>

Die Pulverdiffraktogramme der bifunktionalen Katalysatoren, die in Abbildung 30 dargestellt sind, zeigen bei allen Katalysatoren scharfe Signale für die CuO-Phase. Es kann also bei allen Verbindungen von großen Partikeln ausgegangen werden. Die  $\text{SiO}_2$ -

basierten Katalysatoren CZA-Si-SG-E und CZA-Si-HT-E zeigen ein breites Signal bei  $2\theta = 15-30^\circ$ . Dieses ist typisch für amorphes  $\text{SiO}_2$ . Das breite Signal des amorphen  $\text{SiO}_2$  ist auch bei CZA-Si-SG-S und CZA-Si-HT-S erkennbar. Hinzu kommen jedoch auch noch Reflektionen bei  $2\theta \approx 16$  und  $32^\circ$ , die durch die Anwesenheit eines Aluminiumsilikats verursacht werden.

Tabelle 27 fasst die Ergebnisse der  $\text{N}_2\text{O}$ -Puls-Chemisorption zusammen. Alle  $\text{SiO}_2$ -basierten bifunktionalen Katalysatoren zeigen sehr niedrige Werte für die Metalldispersion, sodass keine eindeutigen Ergebnisse für  $S_{\text{Cu}}$  und die Kristallitgröße des  $\text{Cu}^0$  erhalten werden können. Wie aber auch schon aus den XRD-Diagrammen erkennbar ist, kann bei diesen Katalysatoren von sehr kleinen Cu-Oberflächen und sehr großen  $\text{Cu}^0$ -Partikeln ausgegangen werden. Katalysator CZ-A-SG zeigt eine Metalldispersion von 0.34%. Daraus ergibt sich ein Wert für  $S_{\text{Cu}}$  von  $2.2 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Metall}}$  und eine Kristallitgröße von 252.3 nm.

Im Allgemeinen lässt sich festhalten, dass bei den  $\text{SiO}_2$ -basierten bifunktionalen Katalysatoren sowohl bei der Verwendung der Sol-Gel- als auch der Hydrothermalsynthese keine einheitlichen Katalysatoren herstellbar sind. Die Zusammensetzung unterscheidet sich bei den einzelnen Verbindungen stark voneinander, die Reduktion ist teilweise erschwert und es werden Katalysatoren mit extrem geringer  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche erhalten.

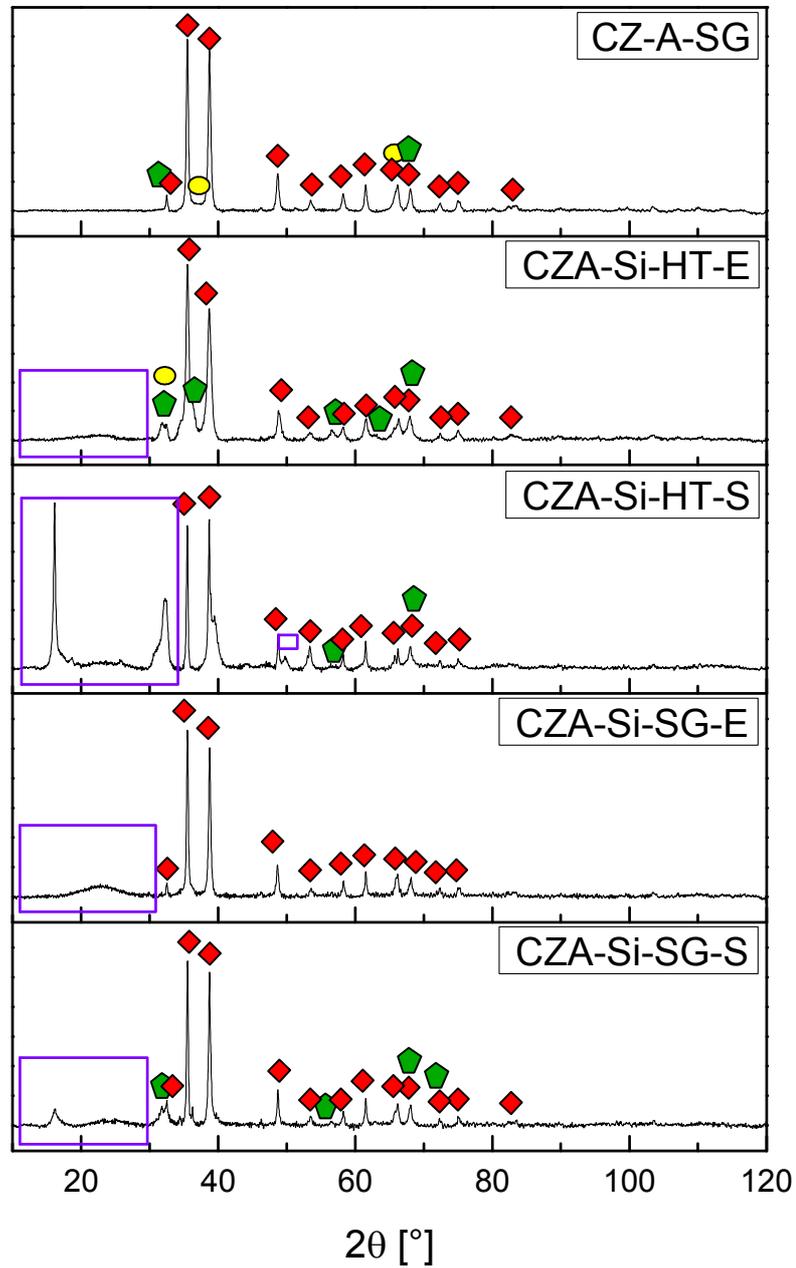


Abbildung 30: Pulverdiffraktogramme der bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacklozenge$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\square$  Aluminumsilikat bzw. SiO<sub>2</sub>.

Tabelle 27: Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption für die bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, und ihre Referenzsysteme

Katalysator	Metalldispersion [%]	S <sub>Cu</sub> [m <sup>2</sup> /g <sub>Kat</sub> ]	S <sub>Cu</sub> [m <sup>2</sup> /g <sub>Metal</sub> ]	Kristallitgröße [nm]
MM700-A	10.54	16.82	67.9	8.3
CZA-A	7.01	10.46	45.2	12.4
CZA-Si-SG-S	< 0.10	-	-	-
CZA-Si-SG-E	< 0.10	-	-	-
CZA-Si-HT-S	< 0.10	-	-	-
CZA-Si-HT-E	< 0.10	-	-	-
CZ-A-SG	0.34	0.9	2.2	252.3

### 5.1.5. FSP-KATALYSATOREN

Über die FSP-Methode wurden zunächst zwei Methanolkatalysatoren hergestellt, welche im Gemisch mit AA als Katalysator für die DME-Direktsynthese eingesetzt werden sollten<sup>2</sup>. Anschließend wurden ein bifunktionaler Katalysator und ein reines Aluminiumoxid über die FSP-Methode hergestellt. Die Zusammensetzung der Katalysatoren und ihrer Referenzsysteme ist in Tabelle 28 gezeigt. Die reinen Methanolkatalysatoren setzen sich aus 59 bis 65 Gew% CuO, 22-36 Gew% ZnO und 5-10 Gew% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen. Der bifunktionale Katalysator CZA-FSP-BF hat einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von etwa 30 Gew%. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der Katalysator CZA-FSP2 etwa 5 Gew% SiO<sub>2</sub> enthält. Dies ist vermutlich auf Verunreinigungen im FSP-Reaktor zurückzuführen.

<sup>2</sup> Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse des Katalysators CZA-FSP1 wurden bereits publiziert, siehe (167).

Tabelle 28: Zusammensetzung von CZA-FSP1, CZA-FSP2, CZA-FSP-BF und der Referenzsysteme

Katalysator	CuO [Gew%]	ZnO [Gew%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew%]
MM700	62	28	10
CZA1	59	36	5
CZA-FSP1	65	28	7
CZA-FSP2	65	22	7
CZA-FSP-BF	53	17	29

Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Das kommerzielle  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AA) und das über FSP synthetisierte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AA-FSP) zeigen eine sehr ähnliche S<sub>BET</sub> mit jeweils 216 und 219 m<sup>2</sup>/g. Allerdings unterscheiden sie sich wesentlich in ihrer Mikroporenfläche und in ihrem Gesamtporenvolumen. AA-FSP zeigt mit 21 m<sup>2</sup>/g einen höheren Anteil an Mikroporenfläche und das Gesamtporenvolumen ist mit 1.412 ml/g sehr groß im Vergleich zu allen bisher vorgestellten Katalysatoren. Die über FSP synthetisierten Methanolkatalysatoren CZA-FSP1 und CZA-FSP2 unterscheiden sich deutlich. Mit S<sub>BET</sub>= 68 m<sup>2</sup>/g zeigt CZA-FSP1 eine ähnliche Oberfläche wie das Referenzsystem CZA1 (64 m<sup>2</sup>/g). Im Gegensatz dazu weist CZA-FSP2 mit 117 m<sup>2</sup>/g eine für einen Methanolkatalysator große Oberfläche auf. Die Oberfläche ist sogar größer als die des kommerziell verfügbaren Katalysators (97 m<sup>2</sup>/g).

Tabelle 29: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption für die FSP-Katalysatoren und ihre Referenzsysteme

Katalysator	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Mikroporenfläche [m <sup>2</sup> /g]	Gesamtporenvolumen [ml/g]
AA	216	6	0.622
AA-FSP	219	21	1.412
MM700	97	7	0.382
CZA1	64	6	0.458
CZA-FSP1	68	6	0.620
CZA-FSP2	117	12	0.855
CZA-FSP-BF	135	15	0.160

Die Reduktionskurven sind in Abbildung 31 dargestellt. Der Katalysator CZA-FSP1 wird hauptsächlich bei 210 °C reduziert, zeigt jedoch eine Schulter bei 176 °C. Die Signale können entweder durch unterschiedliche CuO-Spezies oder durch schrittweise Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  und schließlich zu  $\text{Cu}^0$  verursacht werden (siehe Kap. 5.1.1). Der Katalysator CZA-FSP2 hat einen  $T_m$ -Wert von 171 °C und eine Schulter, die zu höheren Temperaturen verschoben ist (193 °C). Der bifunktionale Katalysator CZA-FSP-BF zeigt eine homogene Reduktionskurve mit einem  $T_m$ -Wert von 186 °C.

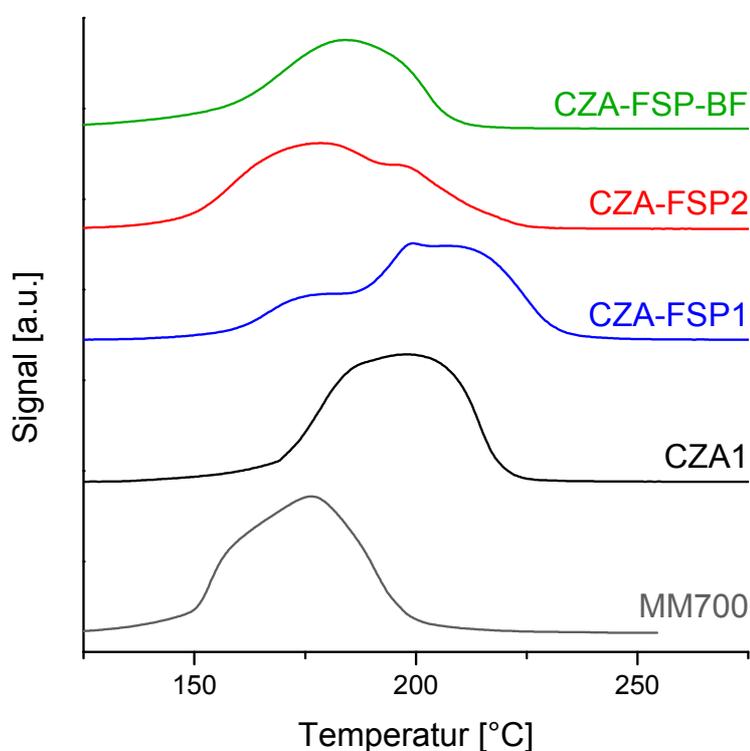


Abbildung 31: TPR-Kurven der FSP-Katalysatoren und der Referenzsysteme.

Die Desorptionskurven der sauren Katalysatoren AA und AA-FSP sowie des bifunktionalen Katalysators CZA-FSP-BF sind in Abbildung 32 gezeigt und die quantitative Auswertung ist in Tabelle 30 wiedergegeben. Im Vergleich zum kommerziellen Aluminiumoxid AA besitzt AA-FSP eine höhere Anzahl an Gesamtsäurezentren, jedoch etwas weniger schwach-saure Zentren. Die TPD-Kurve

des CZA-FSP-BF zeigt mehrere Signale. CZA-FSP-BF hat eine hohe Anzahl an Säurezentren, wenn man bedenkt, dass der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit etwa 29 Gew% sehr gering ist. Der Anteil an schwach-sauren Zentren ist jedoch niedriger als bei den reinen Aluminiumoxiden AA und AA-FSP.

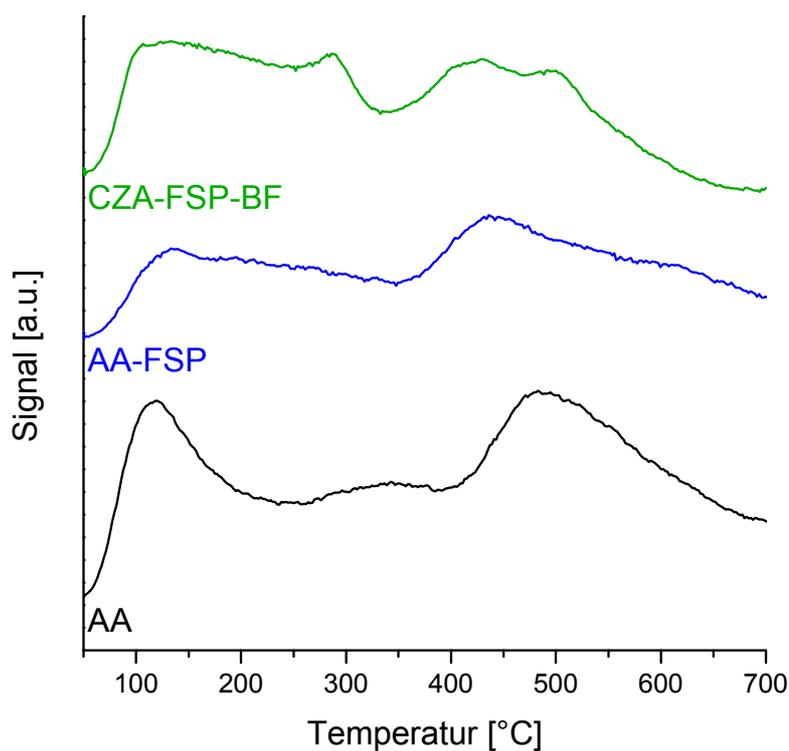


Abbildung 32: TPD-Kurven der Katalysatoren AA, AA-FSP und CZA-FSP-BF.

Tabelle 30:  $\text{NH}_3$ -Aufnahme der Katalysatoren AA, AA-FSP und CZA-FSP-BF

Katalysator	$\text{NH}_3$ -Aufnahme [ $\text{mmol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ ]	
	Gesamt	150-500 °C
AA	0.59	0.44
AA-FSP	0.69	0.33
CZA-FSP-BF	0.64	0.25

Die XRD-Diagramme der FSP-Katalysatoren sind in Abbildung 33 gezeigt. Das Pulverdiffraktogramm des AA-FSP zeigt die typischen Reflektionen eines  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 19.6, 32.3, 37.4, 39.5, 45.9, 61.0, 67.2, 85.2^\circ$ ). Die Katalysatoren CZA-FSP1, CZA-FSP2 und CZA-FSP-BF zeigen ihrerseits die typischen Reflektionen des CuO und ZnO (siehe vorherige Kapitel). Die Reflektionen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind nur teilweise zu erkennen und werden meistens von den Reflektionen des CuO und ZnO überlagert.

Die Ergebnisse der  $\text{N}_2\text{O}$ -Puls-Chemisorption sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Alle FSP-Katalysatoren zeigen eine hohe Metalldispersion, welche größer ist als beim Referenzkatalysator CZA1. Die Metalldispersion der FSP-Katalysatoren liegt bei etwa 10% und somit zeigen sie dieselbe Dispersion wie der käufliche Katalysator MM700. Auch die Werte für  $S_{\text{Cu}}$  sind bei allen FSP-Katalysatoren sehr groß und daraus ergeben sich für alle  $\text{Cu}^0$ -Partikel Kristallitgrößen unter 10 nm. Allein der bifunktionale Katalysator CZA-FSP-BF zeigt etwas kleinere Werte für die Metalldispersion und für  $S_{\text{Cu}}$ . Dies liegt am hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt, der während der Synthese möglicherweise die Dispersion des CuO negativ beeinflusst.

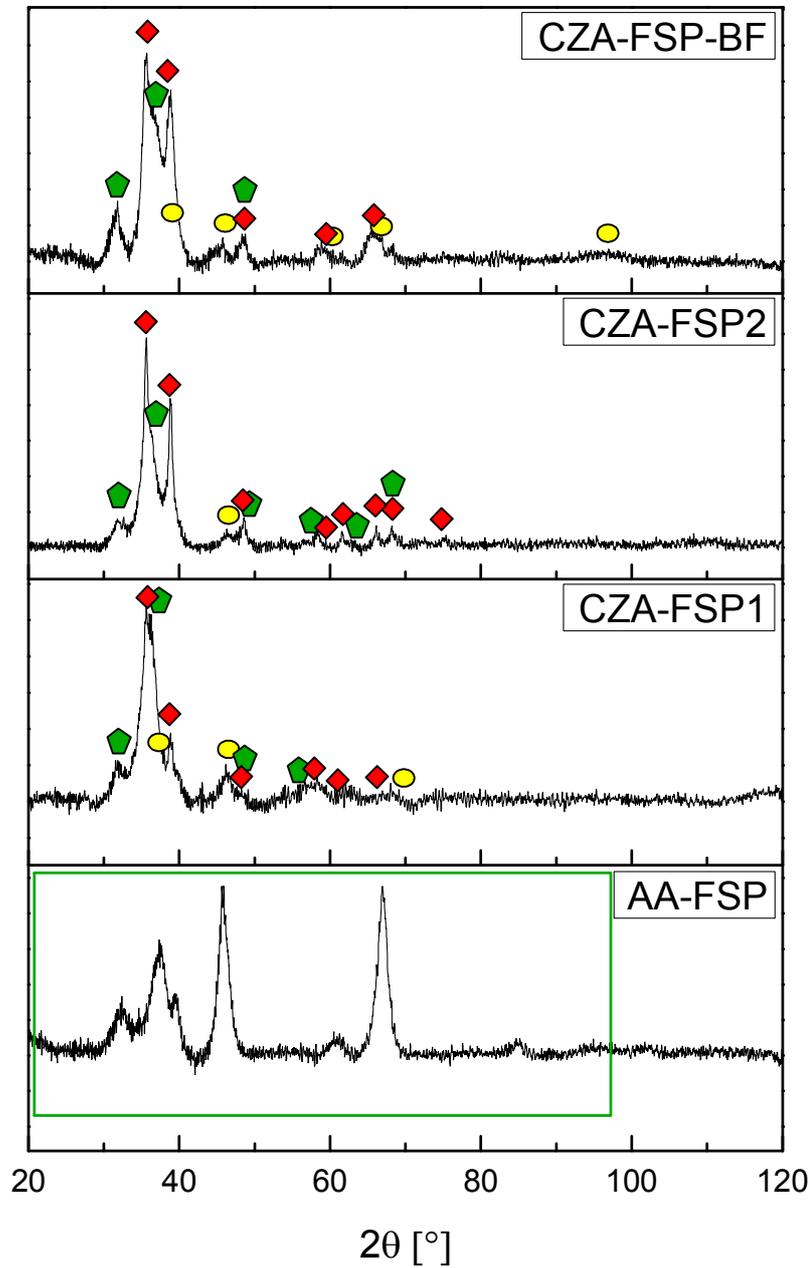


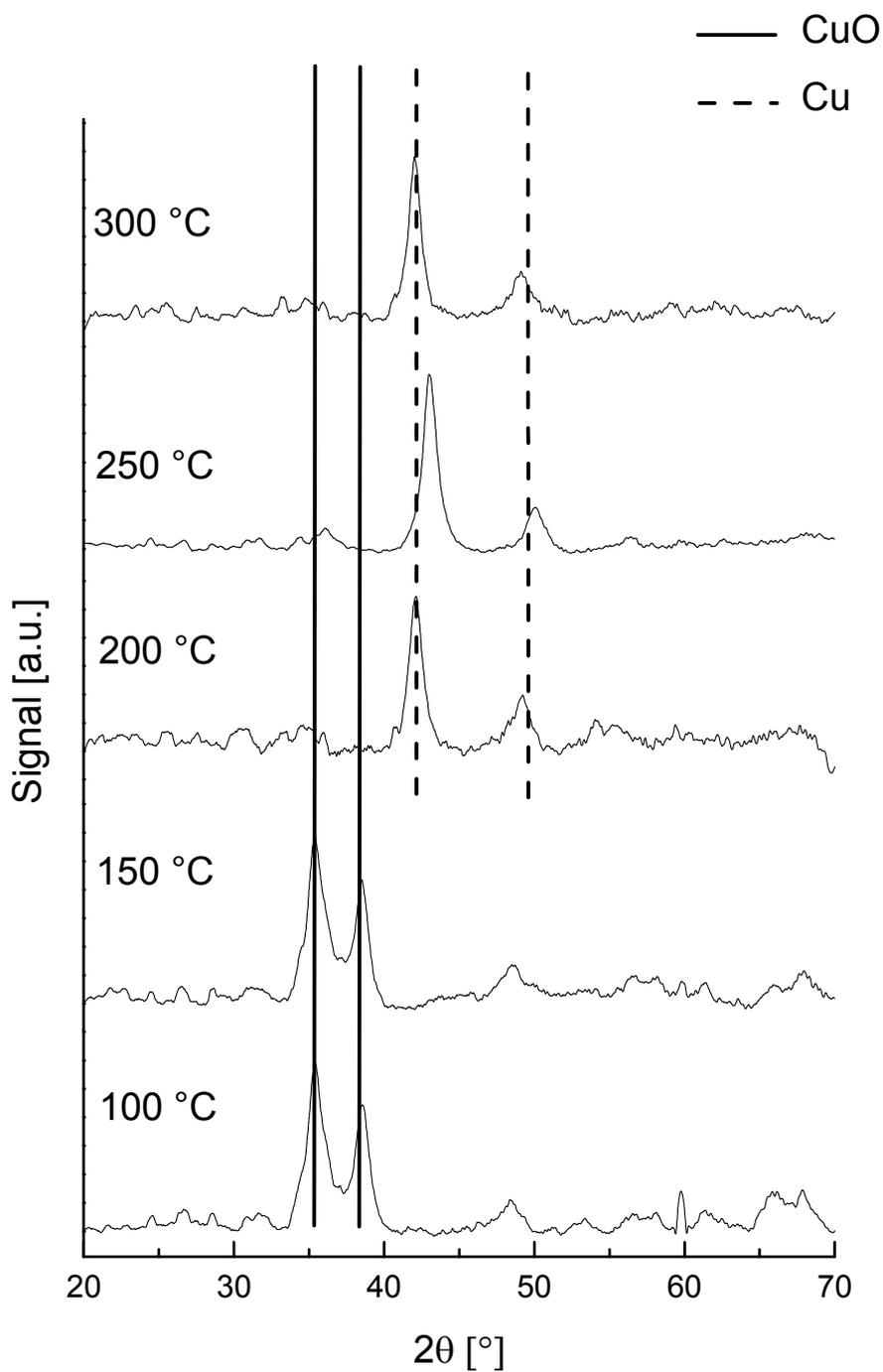
Abbildung 33: Pulverdiffraktogramme der FSP-Katalysatoren und des sauren Trägers AA-FSP. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacktriangle$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\square$  AA-FSP.

Tabelle 31: Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption für die FSP-Katalysatoren und ihre Referenzsysteme

Katalysator	Metalldispersion [%]	S <sub>Cu</sub> [m <sup>2</sup> /g <sub>Kat</sub> ]	S <sub>Cu</sub> [m <sup>2</sup> /g <sub>Metall</sub> ]	Kristallitgröße [nm]
MM700	10.54	33.6	67.9	8.3
CZA1	7.01	20.9	45.2	12.4
CZA-FSP1	10.25	34.3	66.1	8.5
CZA-FSP2	11.82	39.6	76.2	7.4
CZA-FSP-BF	9.19	25.1	59.2	9.5

Für den Katalysator CZA-FSP1 wurden weitere Methoden zur Charakterisierung angewendet, da bisher von keinen Methanol- bzw. DME-Katalysatoren berichtet wurde, die über die FSP-Methode hergestellt wurden. Es gibt hingegen einige Publikationen, die die Verwendung der FSP-Methode für die Herstellung von WGS-Katalysatoren beschreiben (150; 151; 152) und die VAFS-Methode („vapour-fed aerosol flame synthesis“) für die Synthese eines Methanolkatalysators (153). Für die VAFS-Methode werden die Ausgangsstoffe ohne Lösungsmittel eingesetzt und in der Flamme verbrannt; d.h. die Ausgangsstoffe müssen leicht verdampfbar sein. Aus diesem Grund kommen nicht alle Salze für die Synthese infrage. Zudem führt die VAFS-Methode im Vergleich zur FSP-Methode zu geringeren Ausbeuten.

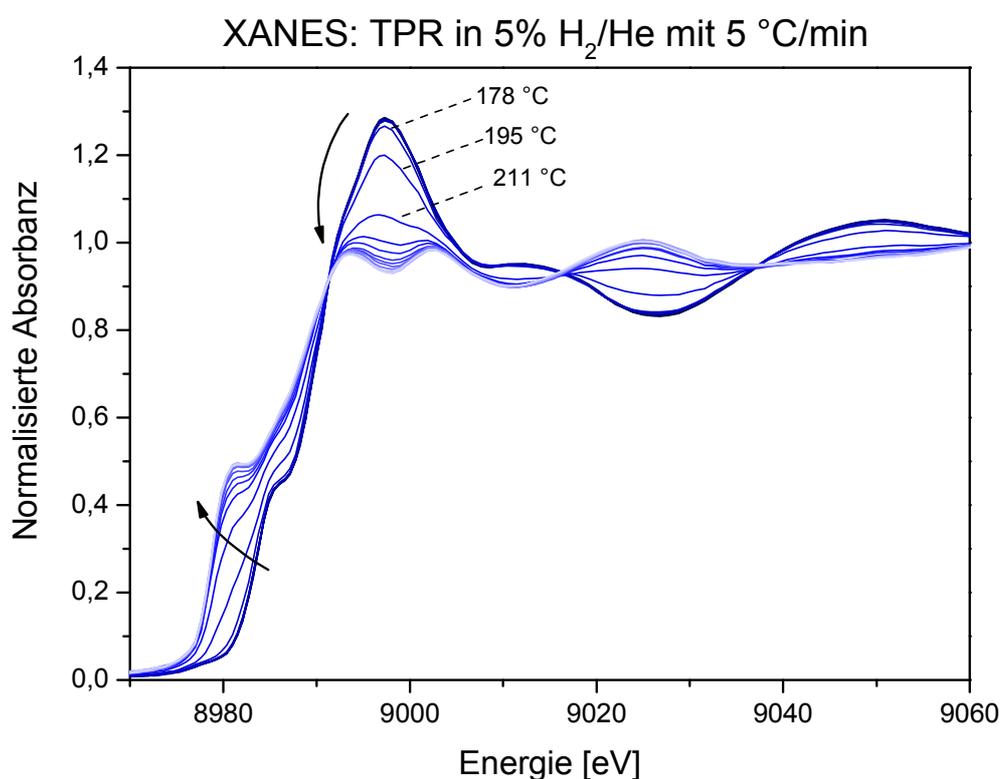
In Abbildung 34 sind die in situ XRD-Diagramme des CZA-FSP1 bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Diese verdeutlichen, dass die Reduktion bei Temperaturen über 150 °C stattfindet. In den Diffraktogrammen bei höheren Temperaturen sind die CuO-Reflexionen kaum mehr zu erkennen, sodass von einer vollständigen Reduktion ausgegangen werden kann. Die Cu<sup>0</sup>-Reflexion bei 2θ ≈ 43° des Diffraktogramms bei 250 °C wurde verwendet um die Partikelgröße über die Scherrer-Gleichung zu berechnen. Es wurde eine Cu<sup>0</sup>-Partikelgröße von 10 nm erhalten. Dieser Wert ist dem Wert aus den N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorptionsversuchen sehr ähnlich. Aus Abbildung 34 ist zu erkennen, dass eine Verschiebung der Reflexionen zu höheren Winkeln bei 250 °C auftritt. Dies kann durch Veränderungen der Gitterparameter aufgrund von Restspannung oder durch Eliminierung von Kristalldefekten verursacht worden sein.



**Abbildung 34:** Pulverdiffraktogramme des CZA-FSP1 unter  $H_2$ -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.

Um die Frage zu klären, ob die beiden Reduktionssignale im TPR (siehe Abbildung 31) durch unterschiedliche CuO-Spezies oder durch schrittweise Reduktion von  $Cu^{2+}$  zu  $Cu^+$

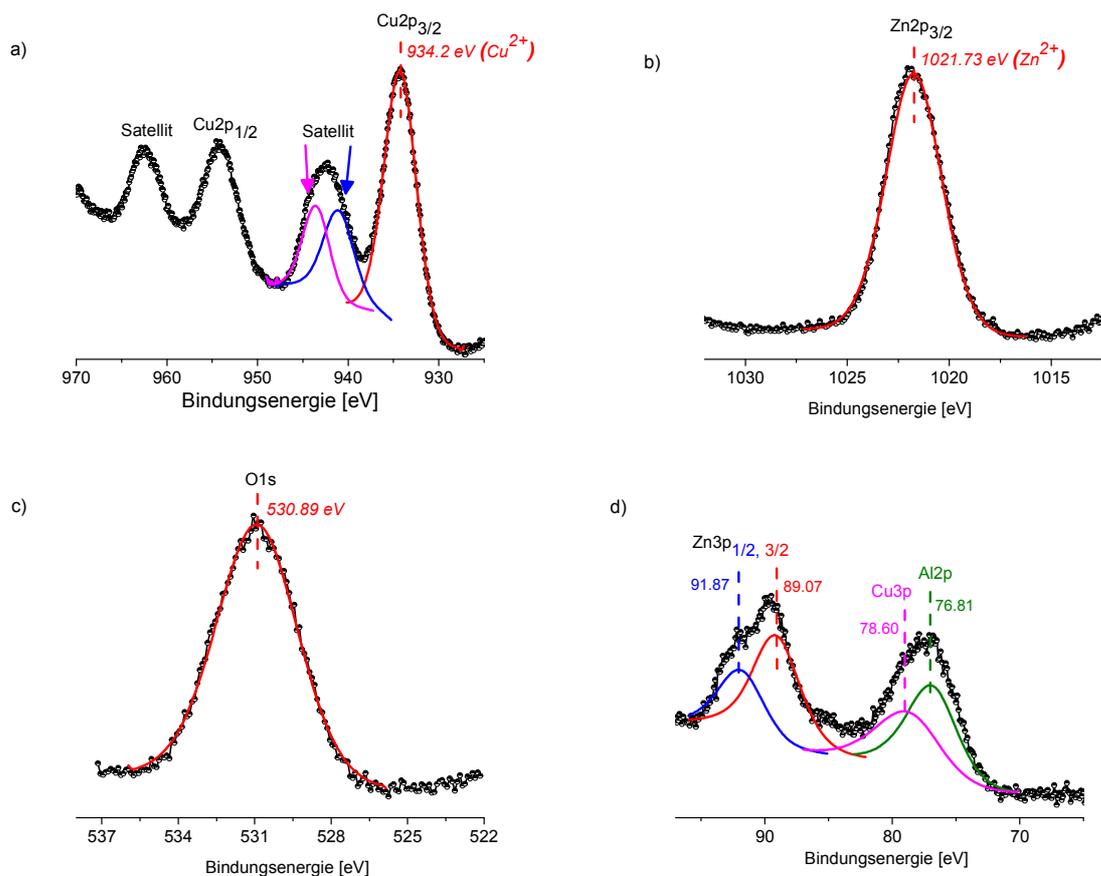
und schließlich zu  $\text{Cu}^0$  verursacht werden, wurden XANES-Experimente durchgeführt, die in Abbildung 35 wiedergegeben sind. Die schrittweise Reduktion findet sehr wahrscheinlich nicht statt, da der typische Vorkantenpeak des  $\text{Cu}^+$  bei etwa 8981 eV nicht vorhanden ist. Die beiden Reduktionsstufen im XANES können daher der Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^0$  zugeordnet werden. Daraus wird geschlossen, dass zwei verschiedene CuO-Spezies vorliegen.



**Abbildung 35: XANES-Diagramme des CZA-FSP1 unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.**

Weiterhin wurden auch XPS-Versuche durchgeführt und so die Zusammensetzung der äußersten Lagen bestimmt. Die XPS-Signale sind in Abbildung 36 gezeigt. Der  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Peak bei 934.20 eV und die dazugehörigen Satellitenpeaks bestätigen die Anwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$  an der Oberfläche. Die Anwesenheit von  $\text{Zn}^{2+}$  wird durch den  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Peak bei 1021.73 eV bestätigt. Das Signal bei 75 eV setzt sich aus dem  $\text{Al}2p$ -Peak (74.75 eV)

und dem Cu3p-Peak (76.85 eV) zusammen. Aus den XPS-Daten ergibt sich eine Oberflächenzusammensetzung von Cu:Zn:Al= 1:1.4:5.9. Diese weicht stark von der gesamten Zusammensetzung ab (Cu:Zn:Al= 3.9:1.6:1). Zinkoxid und Aluminiumoxid haben sich demnach an der Oberfläche angereichert. Dieses Phänomen ist bekannt und wurde in der Literatur beschrieben (46; 154; 155; 156).



**Abbildung 36: XPS-Signale des CZA-FSP1; a) Cu $2p_{3/2}$ - und Cu $2p_{1/2}$ -Peaks, b) Zn $2p_{3/2}$ -Peak, c) O1s-Peak und d) Zn $3p_{1/2}$ -, Zn $3p_{3/2}$ -, Cu3p- und Al2p-Peaks.**

In Abbildung 37 sind die HRTEM-Aufnahmen des Katalysators CZA-FSP1 gezeigt. Die Aufnahmen bestätigen, dass es sich bei CZA-FSP1 um ein feines nanopartikuläres Pulver handelt. Aus den TEM-Bildern kann eine durchschnittliche Partikelgröße von <10 nm abgeschätzt werden und die mathematische Auswertung ergibt eine durchschnittliche Partikelgröße von 6.4  $\pm$  2.5 nm. Eine Berechnung der Partikelgrößen

der einzelnen Komponenten ist jedoch nicht möglich, da nicht eindeutig zwischen CuO und ZnO unterschieden werden kann. In Abbildung 37b sind die Gitterabstände der Kristallgitter der Komponenten CuO und ZnO durch Pfeile gekennzeichnet. Die identifizierten Gitterabstände entsprechen den (110)-, (002)-, (-111)- und (111)-Ebenen der CuO-Phase und der (002)-Ebene der ZnO-Phase. Durch RTEM-HAADF-Aufnahmen und die dazugehörigen EDX-Analysen konnte eine homogene Verteilung der Komponenten CuO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> festgestellt werden (siehe Anhang 8.3).

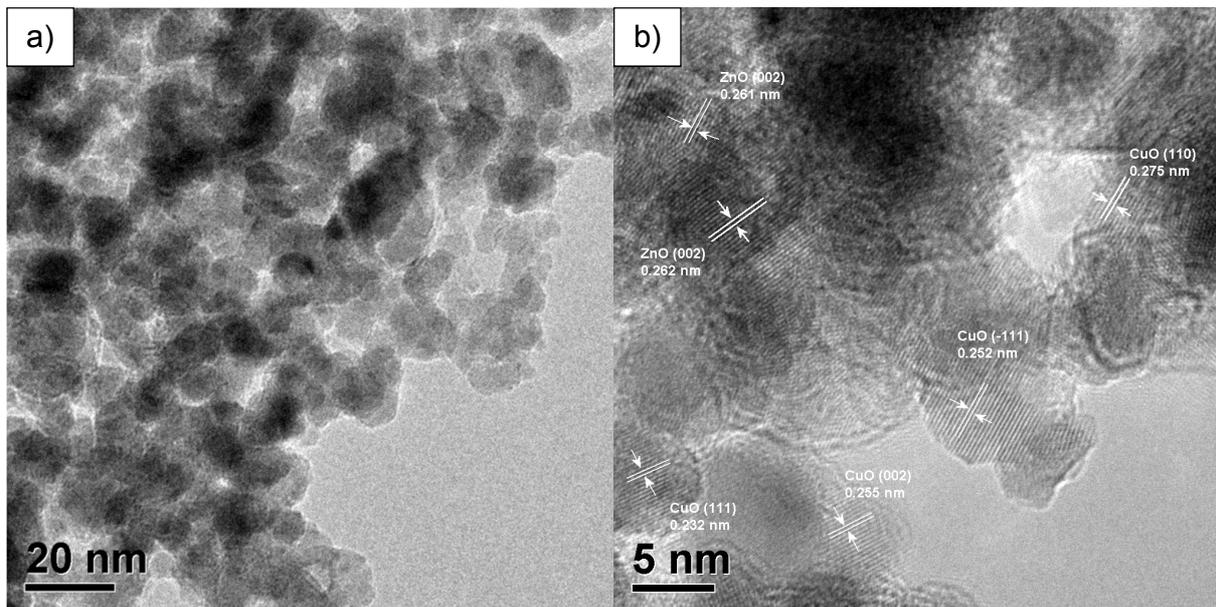


Abbildung 37: HRTEM-Aufnahmen des CZA-FSP1.

### 5.1.6. KATALYSATOREN FÜR DIE PASSIVIERUNGS- UND REGENERIERUNGSVERSUCHE

Für die Passivierungs- und Regenerierungsversuche wurde der Katalysator CZA2 verwendet. Dieser wurde in einem Gemisch mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1 mit einem sauren Katalysator eingesetzt. Als saure Katalysatoren kamen die kommerziell verfügbaren Systeme AA, SiAl, AlPO und MFI400 zum Einsatz. Im Folgenden werden diese Verbindungen charakterisiert.

Katalysator CZA2 zeigt eine Zusammensetzung von  $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 56:36:7$  Gew%. AA ist ein reines  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , SiAl ist ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , welches  $\text{SiO}_2$  enthält und AIPO ist ebenso ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , welches allerdings auch  $\text{AlPO}_4$  enthält. Beim MFI400 handelt es sich um einen Zeolithen.

Die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorptionsexperimente sind in Tabelle 32 wiedergegeben. CZA2 zeigt mit  $96 \text{ m}^2/\text{g}$  eine relativ große Oberfläche und einen ähnlichen Wert wie MM700. Das Gesamtporenvolumen von CZA2 ist mit  $0.494 \text{ ml/g}$  etwas höher als bei MM700 ( $0.382 \text{ ml/g}$ ). Bei den sauren Katalysatoren führt die Beimischung von  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{AlPO}_4$  im Fall von SiAl und AIPO zu höheren Werten für  $S_{\text{BET}}$  als beim reinen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  AA. Diese liegen bei  $278 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw.  $271 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der Zeolith MFI weist mit  $326 \text{ m}^2/\text{g}$  die größte Oberfläche auf. SiAl zeigt eine nennenswerte Mikroporenfläche von  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . Allerdings ist sie klein im Vergleich zu der Mikroporenfläche von MFI400 ( $72 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Das Gesamtporenvolumen der sauren Katalysatoren liegt zwischen  $0.508 \text{ ml/g}$  und  $0.722 \text{ ml/g}$ . Einen Zusammenhang zwischen dem Gesamtporenvolumen und den Werten für  $S_{\text{BET}}$  oder der Mikroporenfläche ist nicht erkennbar.

**Tabelle 32: Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption für MM700, CZA2 und für die sauren Katalysatoren**

Katalysator	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Mikroporenfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Gesamtporenvolumen [ $\text{ml/g}$ ]
MM700	97	7	0.382
CZA2	96	6	0.494
AA	216	6	0.622
SiAl	278	15	0.649
AIPO	271	0	0.722
MFI400	326	72	0.508

Für den Katalysator CZA2 ist die Reduktionskurve im Vergleich zum kommerziell verfügbaren Katalysator MM700 in Abbildung 38 aufgezeigt. Der  $T_m$ -Wert des CZA2 liegt bei  $194 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Reduktionskurve zeigt weiterhin einen überlagerten kleineren Peak bei  $171 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Reduktion des CZA2 erfolgt somit bei höheren Temperaturen als die Reduktion des MM700 ( $T_m = 177 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

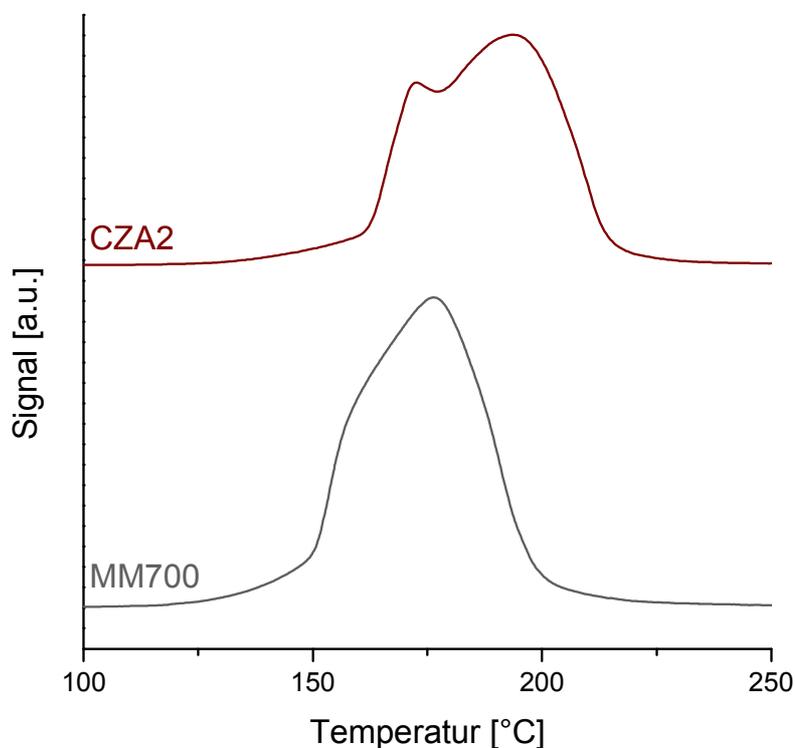


Abbildung 38: TPR-Kurven des CZA2 und MM700.

Für die sauren Katalysatoren sind die Ergebnisse der  $\text{NH}_3$ -TPD in Abbildung 39 gezeigt und Tabelle 33 gibt die  $\text{NH}_3$ -Aufnahme wieder. Wie aus den Werten in Tabelle 33 erkennbar, ist die Azidität der Aluminiumoxide höher als beim Zeolithen MFI400. Dieser zeigt nicht nur eine geringe Anzahl an Gesamtsäurezentren, sondern auch die geringste Anzahl an schwach-sauren Zentren. Die Beimischung von  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{AlPO}_4$  bei SiAl und AIPO führt neben der Erhöhung der Katalysatoroberfläche (siehe Tabelle 32) auch zu einer Erhöhung der Azidität. SiAl zeigt eine Gesamtammoniakaufnahme von  $0.68 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$  und AIPO eine Gesamtammoniakaufnahme von  $0.74 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$ . In Bezug auf die schwach-sauren Zentren besitzt SiAl mit  $0.52 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$  mehr schwach-saure Zentren als AA ( $0.44 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$ ). AIPO hingegen weist mit  $0.31 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$  eine geringere Anzahl an schwach-sauren Zentren auf.

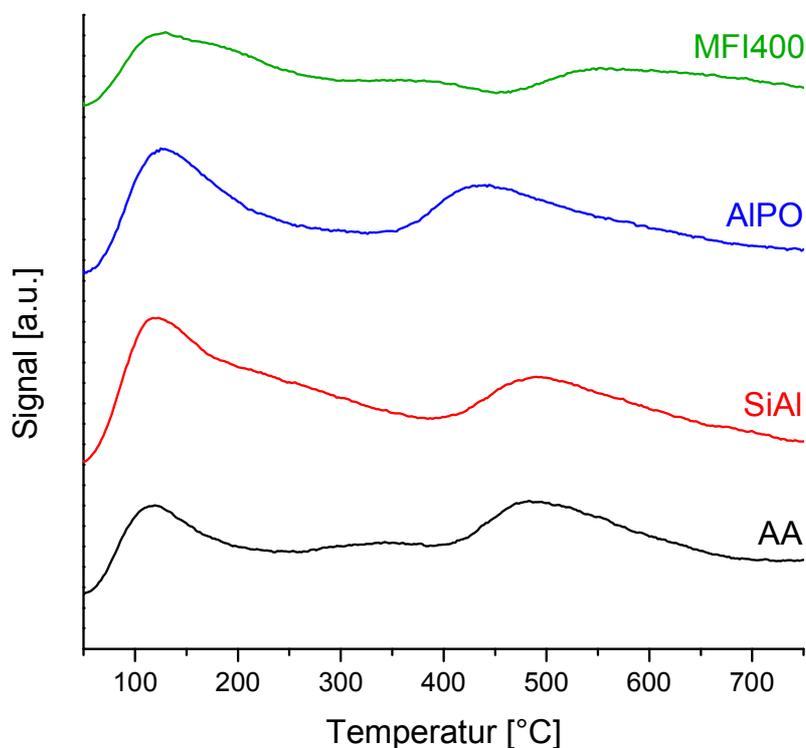


Abbildung 39:  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurven der sauren Katalysatoren AA, SiAl, AIPO und MFI400.

Tabelle 33:  $\text{NH}_3$ -Aufnahme der sauren Katalysatoren AA, SiAl, AIPO und MFI400

Katalysator	$\text{NH}_3$ -Aufnahme [ $\text{mmol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ ]	
	Gesamt	150-500 °C
AA	0.59	0.44
SiAl	0.68	0.52
AIPO	0.74	0.31
MFI400	0.48	0.12

Um die Identifizierung und Quantifizierung von Lewis- und Brønsted-Säurezentren zu ermöglichen, wurden Pyridin-Adsorptionsversuche in einem FTIR-Spektrometer durchgeführt. Die IR-Spektren sind in Abbildung 40 dargestellt.

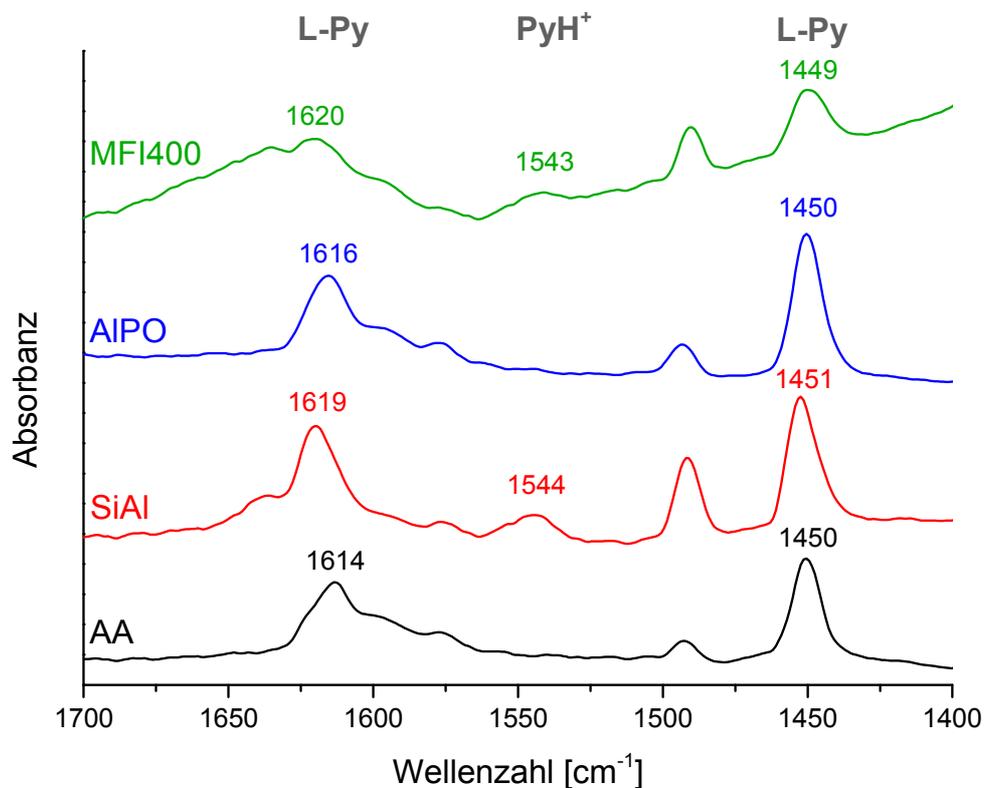


Abbildung 40: FTIR-Spektren von adsorbiertem Pyridin an AA, SiAl, AIPO und MFI400 bei 150 °C.

Bei allen Katalysatoren sind die typischen Banden des adsorbierten Pyridins an Lewis-Säurezentren bei ca. 1617 und 1450  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Banden des MFI400 und SiAl bei ca. 1617  $\text{cm}^{-1}$  sind zu höheren Werten verschoben. Hier liegen demnach starke Lewis-Säurezentren vor (157). Die Banden bei AA und AIPO sind mit 1616 und 1614  $\text{cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was durch moderat-starke Lewis-Säurezentren verursacht wird (157). Die Katalysatoren SiAl und MFI400 zeigen zusätzlich Banden bei 1544 bzw. 1543  $\text{cm}^{-1}$ , die der Adsorption des Pyridins an Brønsted-Säurezentren zuzuordnen sind. Das adsorbierte Pyridin wurde anschließend wieder bei verschiedenen Temperaturen desorbiert. Die FTIR-Spektren bei 200-400 °C sind Anhang 8.4 zu entnehmen. Mithilfe der Bandenintensität und den Werten für  $S_{\text{BET}}$  ist es möglich einen quantitativen Vergleich vorzunehmen. Die quantitative Analyse ist in Tabelle 34 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass AIPO die meisten Lewis-Säurezentren

besitzt, gefolgt von SiAl und AA. MFI400 besitzt die wenigsten Lewis-Säurezentren. Die Anzahl an Lewis-Säurezentren zeigt dieselbe Tendenz wie der Gesamtammoniakanteil bei den NH<sub>3</sub>-TPD-Versuchen. Der Anteil an Brønsted-Säurezentren ist bei SiAl höher als bei MFI400.

**Tabelle 34: Quantitative Auswertung der Pyridin-Adsorption für AA, SiAl, AIPO und MFI400 bei 150 °C**

Katalysator	Bandenintensität		S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Lewis: Brønsted [x 0.001]
	Lewis	Brønsted		
AA	4.21	-	216	19.49: 0
SiAl	5.85	1.31	278	21.04: 4.71
AIPO	6.26	-	271	23.10: 0
MFI400	2.89	0.61	326	8.87: 1.87

Die Pulverdiffraktogramme der Katalysatoren CZA2 und MM700 sind in Abbildung 41 und die Pulverdiffraktogramme der sauren Katalysatoren AA, SiAl, AIPO und MFI400 in Abbildung 42 dargestellt. CZA2 zeigt wenige, breite Signale. Der breite Peak bei  $2\theta = 30\text{--}40^\circ$  wird durch Überlagerung der Reflektionen des CuO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet. Die breiten Reflektionen deuten auf kleine Kristallitgrößen hin. MFI400 zeigt die typischen Reflektionen eines Zeolithen und die Aluminiumoxide AA, SiAl und AIPO die typischen Reflektionen eines  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Signale des AlPO<sub>4</sub> bei AIPO sind vermutlich zu schwach und können daher nicht identifiziert werden. Beim Pulverdiffraktogramm des SiAl ist der breite Peak des amorphen SiO<sub>2</sub> bei  $2\theta \approx 22^\circ$  zu erkennen.

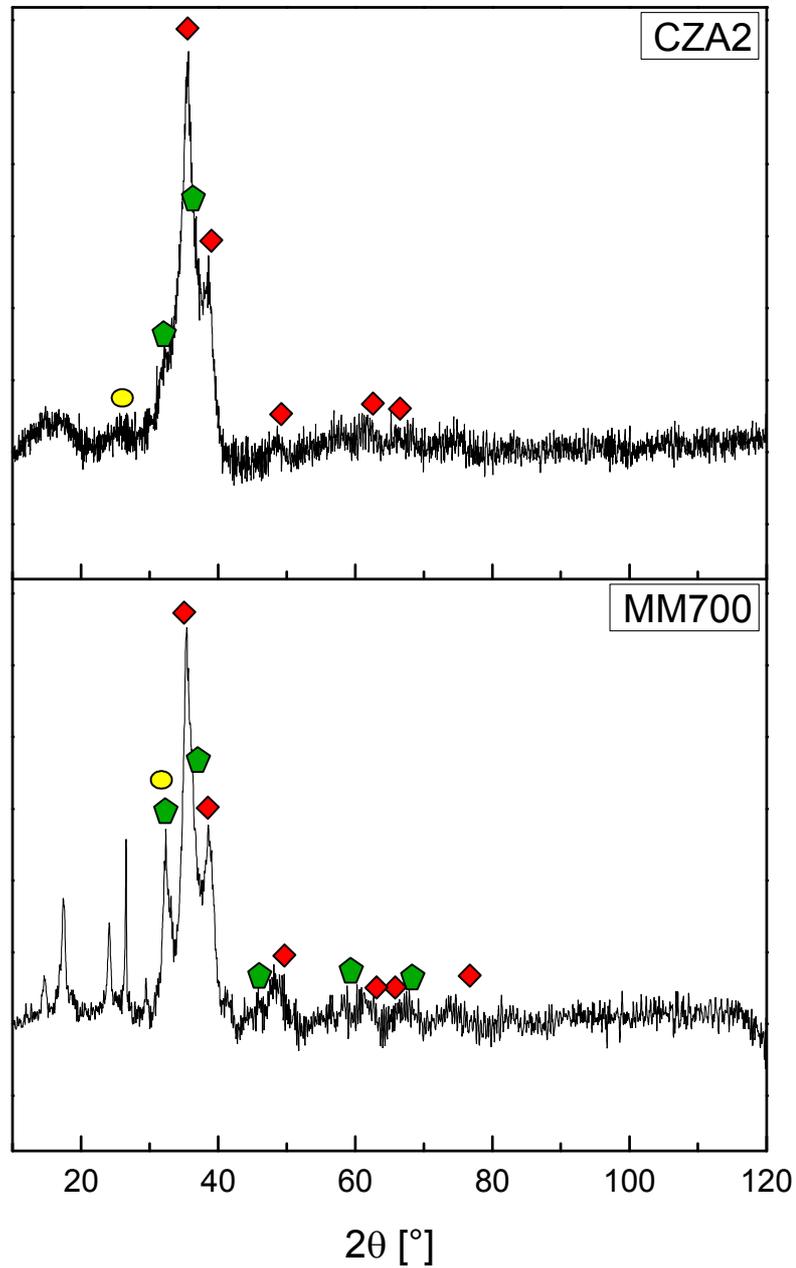


Abbildung 41: Pulverdiffraktogramme der Katalysatoren MM700 und CZA2. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacklozenge$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

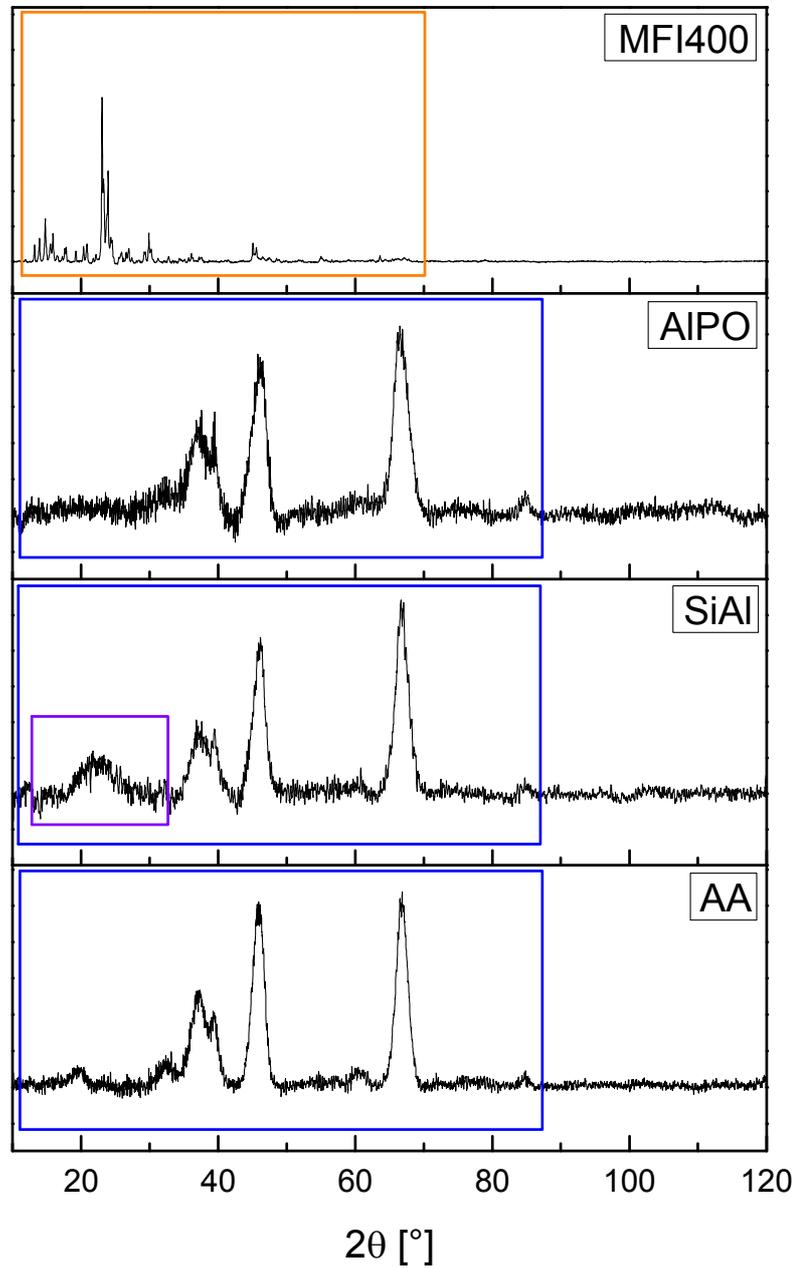


Abbildung 42: Pulverdiffraktogramme der sauren Katalysatoren AA, SiAl, AIPO und MFI400. Zuordnung der Signale:  $\square$   $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\square$   $\text{SiO}_2$ ,  $\square$  MFI400.

Für CZA2 wurde eine N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption durchgeführt. Die Ergebnisse im Vergleich zu MM700 sind in Tabelle 35 gezeigt. CZA2 zeigt eine sehr hohe Metalldispersion (12.87%), die einen hohen Wert für S<sub>Cu</sub> (82.9 m<sup>2</sup>/g<sub>Metall</sub>) und eine sehr kleine Kristallitgröße (6.8 nm) zur Folge hat.

**Tabelle 35: Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption für die Katalysatoren MM700 und CZA2**

<b>Katalysator</b>	<b>Metalldispersion [%]</b>	<b>S<sub>Cu</sub> [m<sup>2</sup>/g<sub>Kat</sub>]</b>	<b>S<sub>Cu</sub> [m<sup>2</sup>/g<sub>Metall</sub>]</b>	<b>Kristallitgröße [nm]</b>
<b>MM700</b>	10.54	33.6	67.9	8.3
<b>CZA2</b>	12.87	37.1	82.9	6.8

## 5.2. KATALYTISCHE AKTIVITÄT UND DISKUSSION

### 5.2.1. ZEOLITHBASIERTE BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN

Die zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren wurden in der DME-Direktsynthese getestet<sup>3</sup>. Als Referenz dienten Mischkatalysatoren aus einem käuflichen (MM700) bzw. einem selbst hergestelltem (CZA1) Methanolkatalysator und dem Zeolithen MF1400. Die katalytische Aktivität nach 14 h Standzeit ist in Abbildung 43 dargestellt. Das kommerziell verfügbare System MM700-Z ist mit einem CO-Umsatz von 57% das aktivste System. Der selbst hergestellte Mischkatalysator CZA-Z zeigt mit einem CO-Umsatz von 48% ebenso hohe Aktivität. Von den bifunktionalen Katalysatoren ist alleine CZA-Z-OX vergleichbar. Der CO-Umsatz von CZA-Z-OX liegt bei 45%. CZA-Z-CS zeigt mit einem CO-Umsatz von 35% eine geringere Aktivität. Die katalytische Aktivität von CZA-Z-CF und besonders CZA-Z-IP ist mit jeweils 17 und 10% gering. Bei den Produktselektivitäten fällt auf, dass alle Katalysatoren mit einem guten CO-Umsatz nahezu vollständige Dehydratisierung erreichen. Eine vollständige Dehydratisierung bedeutet, dass die Produkte DME und CO<sub>2</sub> mit Selektivitäten von jeweils 66.67% und 33.33% erhalten werden. Nebenprodukte treten daher nur in Spuren auf.

<sup>3</sup> Die Ergebnisse der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren wurden zur Publikation bei der Zeitschrift „Fuel Processing Technology“ eingereicht

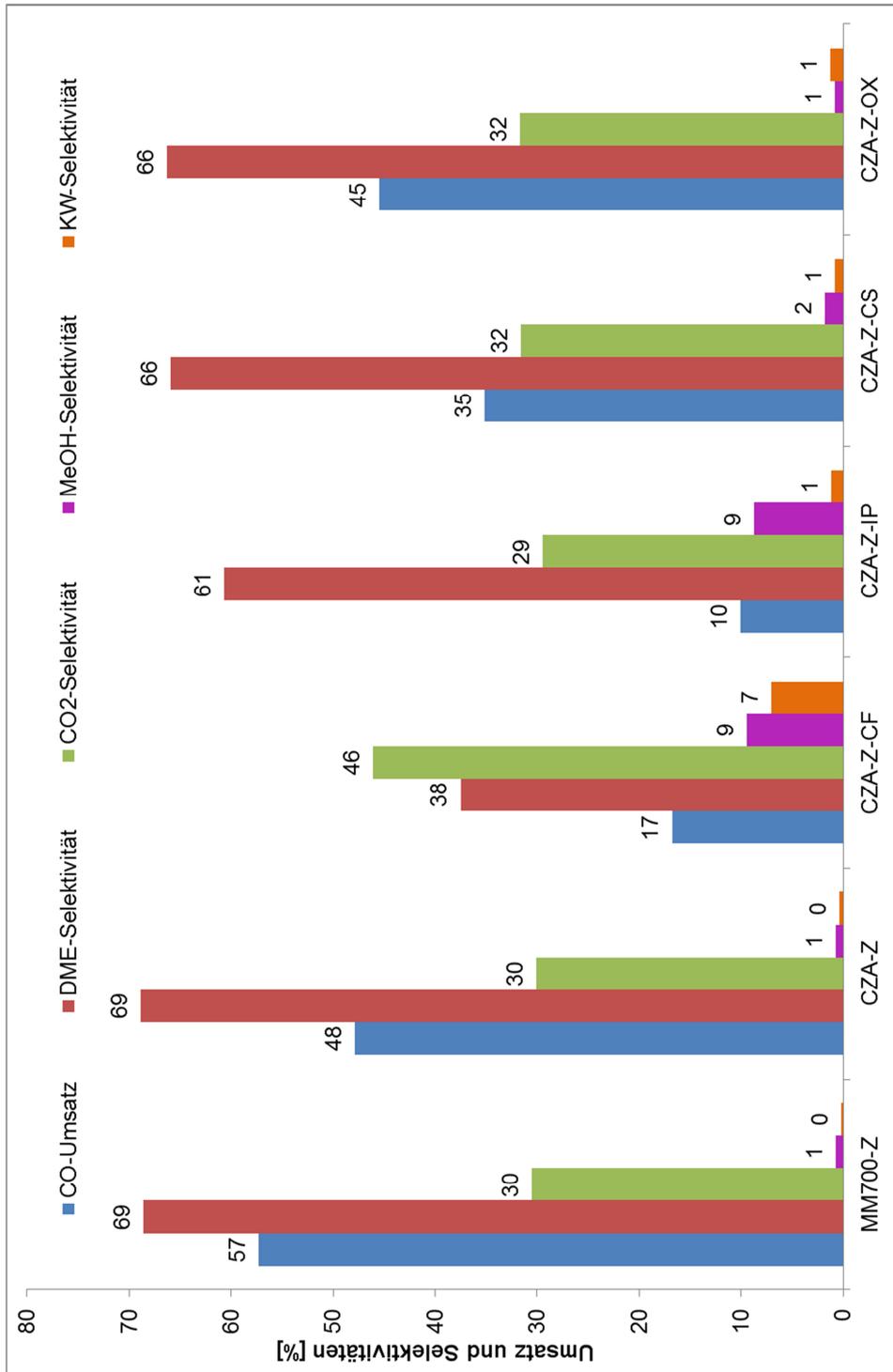


Abbildung 43: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme nach 14 h Standzeit. Legende: ■ CO-Umsatz, ■ DME-Selektivität, ■ CO<sub>2</sub>-Selektivität, ■ Methanol-Selektivität, ■ Kohlenwasserstoff-Selektivität.

Die Katalysatoren CZA-Z-CF und CZA-Z-IP zeigen keine vollständige Dehydratisierung. Dies lässt sich nicht nur daran erkennen, dass deutlich weniger als 66.67% DME-Selektivitäten erreicht werden, sondern auch an der Methanol-Selektivität, die bei beiden Systemen 9% beträgt. Im Gegensatz zu CZA-Z-IP, welches eine DME-Selektivität von 61% aufweist, ist die DME-Selektivität des CZA-Z-CF mit 38% deutlich niedriger. Zusätzlich zeigt CZA-Z-CF eine hohe CO<sub>2</sub>-Selektivität (46%) und einen signifikanten Anteil an Kohlenwasserstoffen (7%). Daher liegt beim CZA-Z-CF nicht nur eine unvollständige Dehydratisierung vor, sondern auch die Bildung von Nebenprodukten.

Um die Ergebnisse des Katalysatorscreenings zu verstehen, müssen die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung diskutiert werden. Katalysator CZA-Z-IP weist von allen zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren den geringsten CO-Umsatz auf. Dafür gibt es mehrere Gründe. Der wohl wichtigste Grund ist die sehr kleine Cu<sup>0</sup>-Oberfläche des CZA-Z-IP (1.8 m<sup>2</sup>/g<sub>Metall</sub>) und die sehr großen Cu<sup>0</sup>-Partikel. Zusätzlich besitzt CZA-Z-IP eine kleine Katalysatoroberfläche (112 m<sup>2</sup>/g) und das geringste Porenvolumen (0.184 ml/g). Die aktive Oberfläche des CZA-Z-IP ist daher im Vergleich zu den anderen Systemen einerseits klein und andererseits schwer zugänglich. CZA-Z-IP zeigte weiterhin eine etwas geringere DME-Selektivität. Die Anwesenheit von Methanol mit einer Selektivität von 9% zeigt, dass dieses nicht vollständig zu DME dehydratisiert werden konnte. Die geringe katalytische Aktivität des CZA-Z-IP in Bezug auf die Hydrierung beeinflusst die Produktselektivitäten negativ (siehe Kap. 5.4). Weiterhin sollte die geringe Anzahl an Säurezentren beim CZA-Z-IP für die unvollständige Dehydratisierung verantwortlich sein. Die erhaltenen Katalysatoreigenschaften und die Aktivität des CZA-Z-IP sprechen dafür, dass die Imprägnierung keine geeignete Methode für die Synthese von zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren ist. Im XRD-Diagramm des CZA-Z-IP zeigen die Reflektionen des Zeolithen eine deutlich niedrigere Intensität als bei den anderen Systemen. Wie bereits in Kap. 5.1.1 erwähnt, führte die Abwesenheit eines Fällungsreagenz während der Imprägnierung zur Bildung eines sauren Mediums. Durch die azide Umgebung wurde die Struktur des Zeolithen wahrscheinlich verändert. Auch die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption sprechen dafür, dass der Zeolith MFI400 bei der Synthese des CZA-Z-IP an Oberfläche verloren hat. Zusätzlich kann es während der Imprägnierung zur Agglomeration der Kupferpartikel

kommen, da bei der Verdampfung des Lösungsmittels und der vorliegenden hohen Metallbeladung eine ungleichmäßige Verteilung des Kupfersalzes entsteht. Dies würde auch die geringe Metalldispersion des CZA-Z-IP erklären.

Beim Katalysator CZA-Z-CF wurde mit 17% zwar ein etwas höherer CO-Umsatz erhalten, allerdings ist dieser im Vergleich zu den anderen Katalysatoren gering. Die kleine  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche des CZA-Z-CF ist auch hier hauptsächlich für die geringe katalytische Aktivität verantwortlich. Die Eigenschaften des CZA-Z-CF liefern keine Indizien dafür, dass der Zeolith MFI400 während der Synthese strukturell verändert wurde. CZA-Z-CF hat eine vergleichsweise große Katalysatoroberfläche und ein großes Porenvolumen. Beim CZA-Z-CF ist die große Anzahl an stark-sauren Zentren bei gleichzeitig sehr geringer Anzahl an schwach-sauren Zentren bemerkenswert. Die wenigen schwach-sauren Zentren erklären die unvollständige Dehydratisierung und somit die erhaltene Methanol-Selektivität von 9%. Die niedrige DME-Selektivität und die hohen  $\text{CO}_2$ - und Kohlenwasserstoff-Selektivitäten werden mit Nebenreaktionen erklärt, die durch die Anwesenheit stark-saurer Zentren bei gleichzeitig geringer katalytischer Aktivität der Hauptreaktion ermöglicht werden: Die stark-sauren Zentren katalysieren die weitere Dehydratisierung des gebildeten DME zu Kohlenwasserstoffen ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ , siehe Anhang 8.1). Dabei entsteht zusätzlich Wasser, welches über die WGSR zu  $\text{CO}_2$  weiterreagiert.

CZA-Z-CS erzielt beim CO-Umsatz ein zufriedenstellendes Ergebnis, welches zwischen den niedrigen Werten der CZA-Z-IP- und CZA-Z-CF-Katalysatoren und den guten Ergebnissen des CZA-Z-OX liegt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der  $\text{N}_2\text{O}$ -Puls-Chemisorption. Bei dieser wurde für CZA-Z-CS eine Oberfläche von  $36.5 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Metall}}$  erhalten, die zwischen CZA-Z-CF und CZA-Z-OX liegt.

Von den zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren erzielte CZA-Z-OX die besten Ergebnisse. Der hohe CO-Umsatz korreliert mit der großen  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche und den kleinen  $\text{Cu}^0$ -Partikeln des Katalysators. Dieser besitzt zusätzlich eine große Gesamtoberfläche. Durch seine gute katalytische Aktivität wird nahezu vollständige Dehydratisierung erreicht und die DME-Selektivität liegt daher bei 66%. Die TEM-Aufnahmen zeigten, dass beim CZA-Z-OX der Zeolith und die Hydrierungskomponenten

einen engen Kontakt zueinander besitzen, ohne jedoch eine einheitliche Masse zu bilden. Es findet nahezu keine Fixierung von CuO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf dem Zeolithen statt. Die Unabhängigkeit der beiden Komponenten, d.h. der Hydrier- und der Dehydratisierungskomponente, voneinander scheint für die katalytische Aktivität von Vorteil zu sein. Dieser Befund erklärt, weshalb CZA-Z-OX und CZA-Z eine ähnliche Aktivität zeigen, obwohl CZA-Z-OX eine größere Cu<sup>0</sup>-Oberfläche und kleinere Cu<sup>0</sup>-Partikel besitzt als CZA-Z. Beim Mischsystem CZA-Z liegt keine chemische Verbindung zwischen dem CZA1-Katalysator und dem sauren Katalysator MFI400 vor und beide Komponenten stehen alleine durch physische Mischung in Kontakt. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Ge et al. (97), Naik et al. (99) und García-Trenco et al. (100). In ihren Studien beschreiben sie, dass beide aktive Zentren in bifunktionalen Katalysatorsystemen in einem engen Kontakt zueinander stehen sollten, um einen positiven synergistischen Effekt auszuüben, jedoch eine gegenseitige Bedeckung von Hydrier- und Dehydratisierungskomponente unbedingt zu vermeiden ist, da in einem solchen Fall die katalytische Aktivität beider Komponenten abnimmt.

### 5.2.2. ALUMINIUMOXIDBASIERTE BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN

Der CO-Umsatz und die Produktselektivitäten für die aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und die Mischkatalysatoren MM700-A und CZA-A nach 14 h Standzeit sind in Abbildung 44 zusammengefasst. Das kommerziell verfügbare System MM700-A erreicht mit 55% CO-Umsatz die höchste Aktivität. Der CO-Umsatz des Mischkatalysators CZA-A liegt bei 43%.

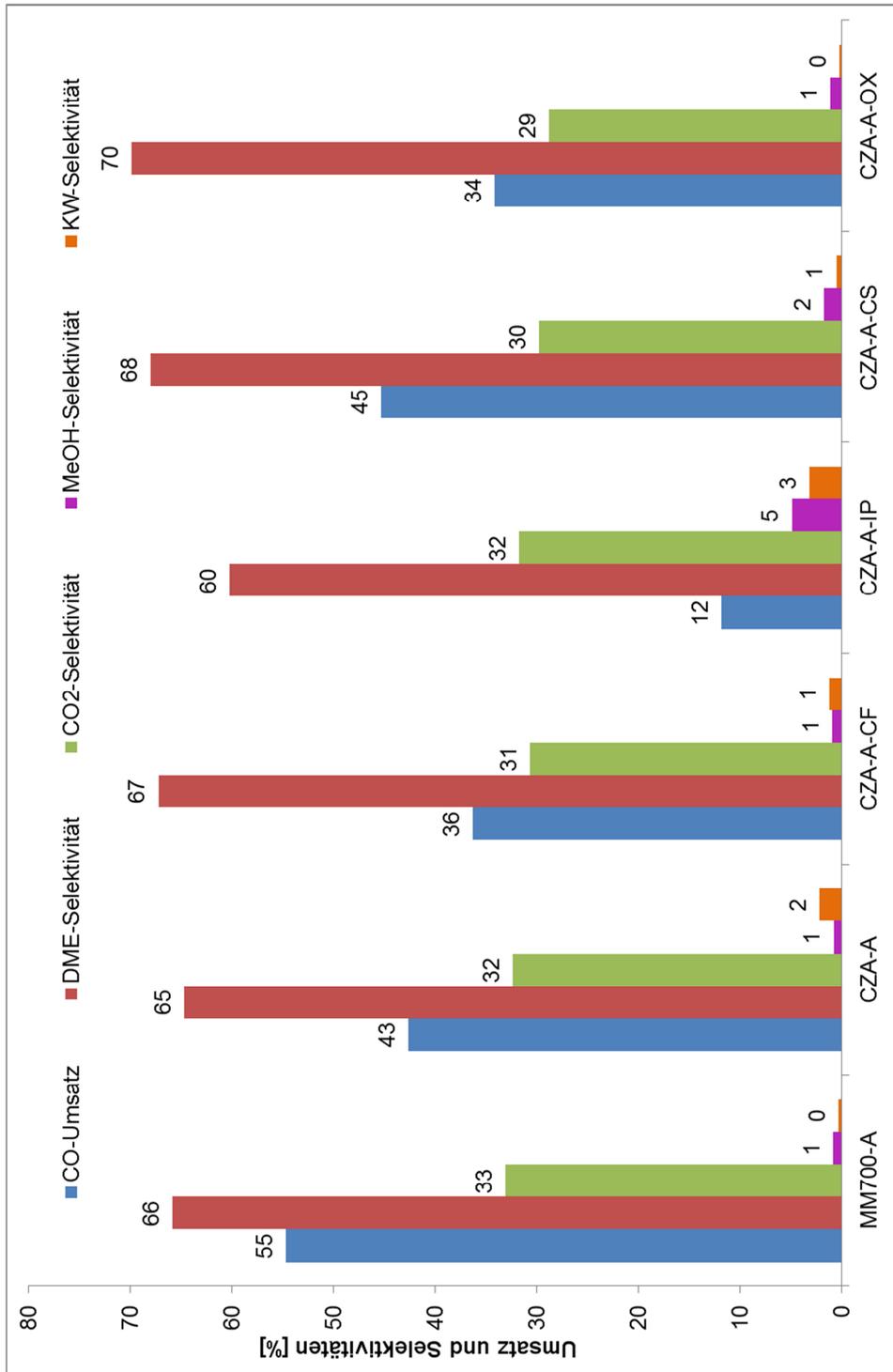


Abbildung 44: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme nach 14 h Standzeit. Legende: ■ CO-Umsatz, ■ DME-Selektivität, ■ CO<sub>2</sub>-Selektivität, ■ Methanol-Selektivität, ■ Kohlenwasserstoff-Selektivität.

Von den bifunktionalen Katalysatoren erzielt CZA-A-IP mit 12% den geringsten CO-Umsatz. Es folgen CZA-A-OX und CZA-A-CF mit jeweils 34 und 36%. Der Katalysator CZA-A-CS erzielt mit 45% den höchsten CO-Umsatz aller bifunktionalen Katalysatoren und zeigt damit die gleiche Aktivität wie CZA-A. In Bezug auf die Produktselektivitäten kann bei allen Systemen nahezu vollständige Dehydratisierung angenommen werden, mit Ausnahme von CZA-A-IP. Hier wird lediglich eine DME-Selektivität von 60% erreicht. Weiterhin erzielt CZA-A-IP eine Methanol-Selektivität von 5% und eine Kohlenwasserstoff-Selektivität von 3%. Da die CO<sub>2</sub>-Selektivität mit 32% im erwarteten Bereich liegt und die Kohlenwasserstoff-Selektivität von 3% gering ist, können Nebenreaktionen als Ursache für die geringe DME-Selektivität ausgeschlossen werden.

Die Imprägnierung erweist sich auch bei der Herstellung von aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren als ungeeignet. Vermutlich wirkt sich die saure Umgebung, die durch das Fehlen eines Fällungsreagenz verursacht wird, auch hier negativ auf die Struktur des Katalysators aus. Da die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reflexionen in dem Diffraktogramm des CZA-A-IP von den Signalen des CuO und ZnO überlagert werden, lässt sich leider nicht feststellen ob die Azidität der Lösung während der Synthese die Struktur des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verändert. Allerdings sprechen die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption dagegen, da die Katalysatoroberfläche des CZA-A-IP mit den Oberflächen der anderen Katalysatoren vergleichbar ist. Die geringe Katalysatoraktivität des CZA-A-IP beruht daher hauptsächlich auf seiner geringen Kupferoberfläche und großen Cu<sup>0</sup>-Partikeln, welche durch Agglomeration des Cu<sup>2+</sup>-Salzes während der Imprägnierung verursacht wurden. Die geringe DME-Selektivität des CZA-A-IP lässt sich nicht durch Anzahl und Art seiner Säurezentren erklären. Der Katalysator besitzt genauso viele Säurezentren wie CZA-A-CF und wesentlich mehr schwach-saure Zentren als CZA-A-CS und CZA-A-OX. Hier liegt die Vermutung nahe, dass die DME-Selektivität stärker von der Hydrierungsaktivität abhängt als von der Azidität des Katalysators. Näheres dazu wird in Kap. 5.4 diskutiert.

Die Katalysatoren CZA-A-CF und CZA-A-OX zeigen annähernd die gleiche katalytische Aktivität. Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption und die Kristallitgrößen des Cu<sup>0</sup> aus den XRD-Diagrammen hätten jedoch vermuten lassen, dass CZA-A-OX eine höhere Aktivität besitzt als CZA-A-CF. Die Kupferoberfläche des CZA-A-OX ist größer und die Cu<sup>0</sup>-Partikel kleiner als beim CZA-A-CF. Dieser Befund legt nahe, dass die

Metalldispersion zwar einen starken Einfluss auf die katalytische Aktivität besitzt, es allerdings bei den bifunktionalen Systemen andere Charakteristika gibt, die ebenso einen Einfluss ausüben, wie z.B. die Wechselwirkungen zwischen der Hydrier- und der Dehydratisierungskomponente (siehe Diskussion der TEM-Ergebnisse auf S. 123-124).

Der Katalysator CZA-A-CS zeigt eine hohe katalytische Aktivität und sehr gute Produktselektivitäten und ist mit dem Mischkatalysator CZA-A vergleichbar. CZA-A-CS hat von den bifunktionalen Katalysatoren die größte Kupferoberfläche und kleine  $\text{Cu}^0$ -Partikel, was den hohen CO-Umsatz erklärt. Die Ergebnisse der  $\text{NH}_3$ -TPD zeigen, dass der Katalysator CZA-A-CS nur wenige schwach-saure Zentren und eine große Anzahl an stark-sauren Zentren aufweist. Dies wirkt sich allerdings nicht auf die Produktselektivitäten aus; die DME-Selektivität ist hoch und es entstehen fast keine Nebenprodukte. Bei hohen CO-Umsätzen werden somit Nebenreaktionen unterdrückt, auch bei Anwesenheit vieler stark-saurer Zentren. Der Zusammenhang zwischen CO-Umsatz und DME-Selektivität ist Bestandteil der Arbeiten von Fei et al. (89) und Jin et al. (90). In ihren Arbeiten stellen sie fest, dass hohe CO-Umsätze mit guten DME-Selektivitäten korrelieren.

### 5.2.3. BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN AUS VERBRÜCKTEN CU/ZN-KOMPLEXEN UND CU/ZNO-KOLLOIDEN

Die Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA und CZ-A-KO sind in Abbildung 45 dargestellt. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass bei den vorliegenden Katalysatoren jeweils nur 1g für die Reaktion in der Laboranlage verwendet und die Reaktion aufgrund der geringen Aktivität nach 3 h Standzeit abgebrochen wurde. Als Referenzsystem diente der Mischkatalysator MM700-A, der ebenfalls mit einer Gesamtmenge von 1g (0.5g MM700 und 0.5 g AA) eingesetzt wurde. Dieser erzielt einen CO-Umsatz von 40%.

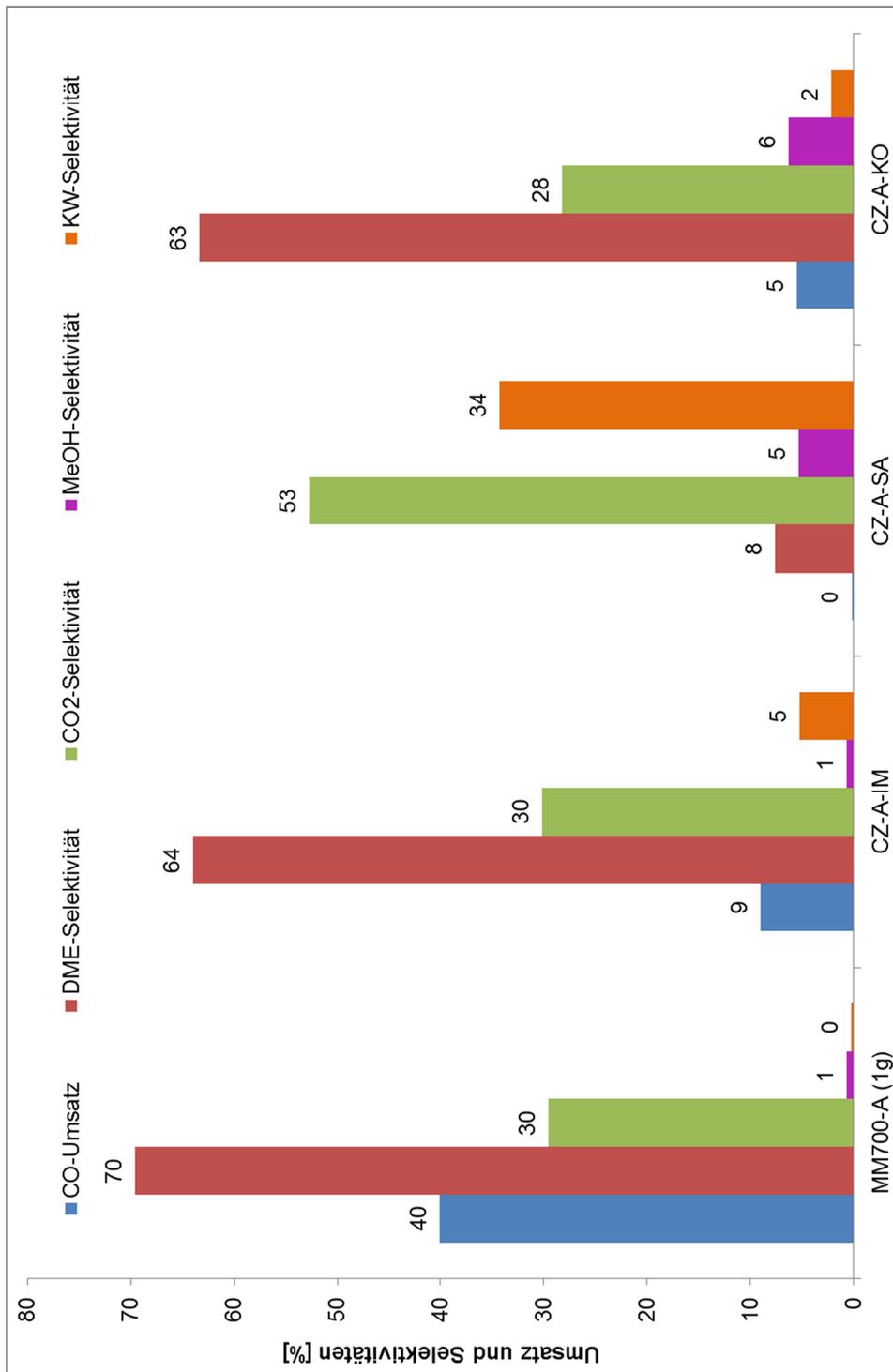


Abbildung 45: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA und CZ-A-KO sowie MM700-A nach 3 h Standzeit. Legende: ■ CO-Umsatz, ■ DME-Selektivität, ■ CO<sub>2</sub>-Selektivität, ■ Methanol-Selektivität, ■ Kohlenwasserstoff-Selektivität.

Im Vergleich dazu erzielen die bifunktionalen Katalysatoren wesentlich geringere Umsätze. Der CO-Umsatz des CZ-A-IM liegt bei 9% und CZ-A-KO erreicht einen Wert von 5%. Für CZ-A-SA wird ein CO-Umsatz von weniger als 1% erhalten und somit kann für CZ-A-SA nur eine geringe katalytische Aktivität angenommen werden. Aus diesem Grund sind die erhaltenen Produktselektivitäten nicht repräsentativ und werden nicht weiter diskutiert.

Die DME-Selektivitäten des CZ-A-IM und CZ-A-KO sind für die erzielten CO-Umsätze relativ hoch. Beim CZ-A-IM ist die Methanol-Selektivität mit 1% gering und die Kohlenwasserstoff-Selektivität liegt bei 5%. In diesem Fall ist schwierig zu beurteilen, ob tatsächlich Nebenreaktionen verstärkt stattfinden. Die Werte für DME und CO<sub>2</sub> liegen zwar ein wenig unter den theoretisch erwarteten Ergebnissen, jedoch befinden sie sich noch innerhalb der Fehlergrenzen. Beim CZ-A-KO verhält es sich ein wenig anders. Die Kohlenwasserstoff-Selektivität liegt bei 2% und die Methanol-Selektivität erreicht 6%. Die Werte für die DME- und CO<sub>2</sub>-Selektivität liegen unterhalb der Fehlergrenze, sodass auf Basis der vorliegenden Ergebnisse für CZ-A-KO eine unvollständige Dehydratisierung angenommen werden kann.

Dass CZ-A-SA keine katalytische Aktivität zeigt, ist in Einklang mit den Ergebnissen der H<sub>2</sub>-TPR und der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption. Die Reduktionskurve des CZ-A-SA zeigt eine geringe Intensität. Das enthaltene CuO wird nicht vollständig und nur erschwert reduziert. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption überein. Der erhaltene Wert für die Metalldispersion ist so gering, dass keine verlässlichen Daten für die Kupferoberfläche und die Kristallitgröße erhalten wurden. Die scharfen Signale im Pulverdiffraktogramm des CZ-A-SA bestätigen die großen Kristallitgrößen im Katalysator. Weiterhin sind beim CZ-A-SA die Reflektionen des ZnO sehr intensiv, was daran liegt, dass der Katalysator genauso viel CuO wie ZnO enthält. Der hohe ZnO-Gehalt spricht ebenso für die schlechte Aktivität. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass im Katalysator CZ-A-SA signifikante Mengen an Chloriden gefunden wurden (siehe Kap. 5.1.3). Diese sind bekanntermaßen starke Katalysatorgifte für Methanolkatalysatoren.

Katalysator CZ-A-KO zeigte einen CO-Umsatz von 5%. Dies liegt hauptsächlich an der kleinen Kupferoberfläche des Katalysators. Allerdings sind die Werte für die Kupferoberfläche und die  $\text{Cu}^0$ -Partikelgröße des CZ-A-KO und des CZ-A-IM fast identisch. Trotzdem erreicht CZ-A-IM mit 9% einen etwas höheren CO-Umsatz. Hier spielt der sehr geringe ZnO-Gehalt im CZ-A-KO eine Rolle. ZnO erhöht nicht nur die Dispersion des CuO, sondern erleichtert die Adsorption der Gasmoleküle an den aktiven Zentren („spillover“-Effekt) (52; 55).

Die Verwendung von verbrückten Cu/Zn-Komplexen eignet sich den vorliegenden Ergebnissen zufolge nicht für die Synthese bifunktionaler Katalysatoren. Obwohl die Lage des  $\text{Cu}^0$  und des ZnO durch die geometrische Anordnung vorgegeben werden, kann keine gleichmäßige Anordnung der  $\text{Cu}^0$ - und ZnO-Partikel erreicht werden und es kommt zur Agglomeration der Partikel, die nicht durch den organischen Liganden in seiner Rolle als räumlicher „Spacer“ verhindert werden kann.

Die Verwendung eines Cu/ZnO-Kolloids wird erschwert durch die geringen Ausbeuten bei der Synthese von Kolloidlösungen. Zusätzlich war es bei der Synthese von CZ-A-KO nicht möglich, das gewünschte Cu:Zn-Verhältnis zu erhalten. Eine verlässliche und reproduzierbare Zusammensetzung ist jedoch für die Untersuchung von Katalysatoren unabdingbar und übt zudem einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität aus.

#### 5.2.4. SOL-GEL- UND HYDROTHERMAL-SYNTHEZIERTE BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN

Die Sol-Gel- und hydrothermal-synthetisierten Katalysatoren wurden in der Laboranlage für die DME-Direktsynthese getestet und die Ergebnisse sind in Abbildung 46 zusammengefasst.

Bei den  $\text{SiO}_2$ -basierten Katalysatoren werden sehr geringe CO-Umsätze erhalten. Der Katalysator CZA-Si-SG-S erzielt einen CO-Umsatz von weniger als 1% und ist somit praktisch nicht aktiv.

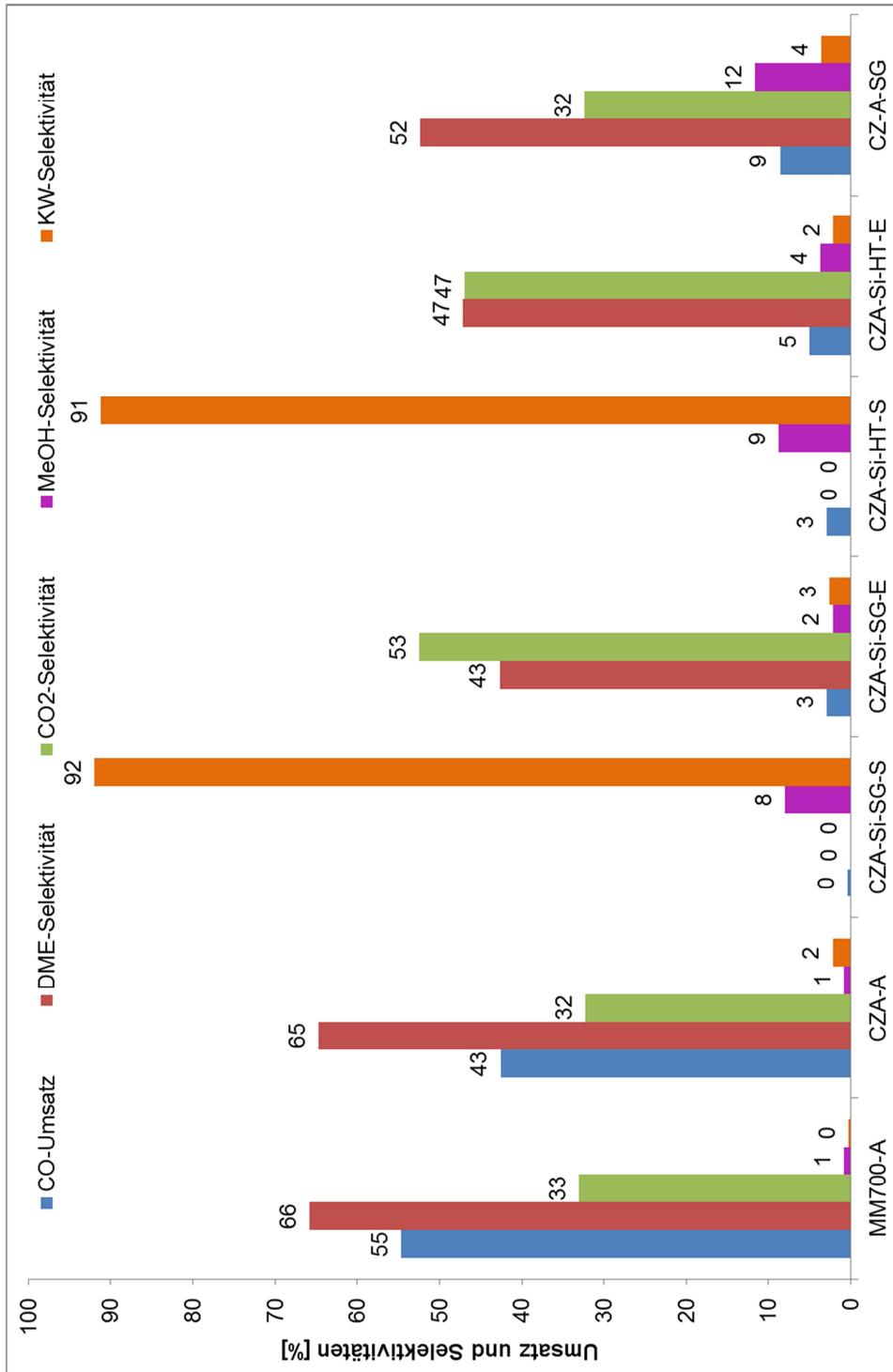


Abbildung 46: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die Sol-Gel- und hydrothermalsynthetisierten Katalysatoren sowie MM700-A und CZA-A nach 3 h Standzeit. Legende: ■ CO-Umsatz, ■ DME-Selektivität, ■ CO<sub>2</sub>-Selektivität, ■ Methanol-Selektivität, ■ Kohlenwasserstoff-Selektivität.

Die Katalysatoren CZA-Si-SG-E und CZA-Si-HT-S erzielen jeweils einen CO-Umsatz von 3%. Einen Unterschied zwischen den beiden ist bei der Verteilung der Produkte zu erkennen. Beim CZA-Si-SG-E wird DME mit einer Selektivität von 43% erhalten. Die CO<sub>2</sub>-Selektivität liegt bei 53%. CZA-Si-SG-E katalysiert demnach die weitere Dehydratisierung des DME zu Kohlenwasserstoffen und Wasser. Das erhaltene Wasser wird über die WGS zu CO<sub>2</sub> umgesetzt. Beim CZA-Si-HT-S wird weder DME noch CO<sub>2</sub> produziert. Hier liegt keinerlei Dehydratisierungsaktivität vor. Die Produkte verteilen sich auf Methanol mit 9% Selektivität und Kohlenwasserstoffe mit 91%. Die Kohlenwasserstoffe werden nicht durch Dehydratisierung des DME hergestellt, da der Hauptanteil (55%) aus Methan besteht, welcher durch Hydrierung des Kohlenmonoxids gebildet wird (158). Der Katalysator CZA-Si-HT-E erzielt mit 5% einen etwas höheren CO-Umsatz. Die DME- und die CO<sub>2</sub>-Selektivität liegen bei jeweils 47%. Weiterhin werden Methanol mit 4% und Kohlenwasserstoffe mit 2% Selektivität hergestellt. Die Produkte entstehen wahrscheinlich wie beim CZA-Si-SG-E durch Dehydratisierung des DME und durch die WGS.

Die Ergebnisse zeigen, dass die SiO<sub>2</sub>-basierten Systeme nicht als Katalysatoren für die DME-Direktsynthese geeignet sind. Zum einen liefert sowohl die Sol-Gel- als auch die Hydrothermal-Synthese Katalysatoren mit unterschiedlichen und z.T. unerwünschten Zusammensetzungen und zum anderen konnte bei der Hydrothermalsynthese das SiO<sub>2</sub> nur in amorphem Zustand gewonnen werden. Die Ergebnisse der Katalysator-Charakterisierung zeigen weiterhin, dass die SiO<sub>2</sub>-basierten Systeme große Cu-Spezies enthalten. Die TPR-Kurve des CZA-Si-HT-S z.B. erreicht ihr Maximum erst bei Temperaturen über 250 °C. Weiterhin zeigen alle Katalysatoren in ihren XRD-Diagrammen scharfe Reflektionen, die durch große Partikel verursacht werden. Dies wird auch durch die Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption bestätigt. Alle SiO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren zeigen eine sehr geringe Metalldispersion und besitzen somit quasi keine zugängliche Kupferoberfläche. Diese Eigenschaften erklären die sehr geringe katalytische Aktivität der hier beschriebenen Verbindungen.

Das aluminiumoxidbasierte System CZ-A-SG erzielt einen CO-Umsatz von 9%. Die DME-Selektivität liegt bei 52% und Methanol wird mit einer Selektivität von 12% erhalten. Hier liegt eine unvollständige Dehydratisierung vor. Weiterhin kommt es auch

zu Nebenreaktionen, da Kohlenwasserstoffe mit einer Selektivität von 4% entstehen und die CO<sub>2</sub>-Selektivität mit 32% gemessen an der DME-Selektivität zu hoch ist. CZ-A-SG weist für einen bifunktionalen Katalysator eine relativ kleine Katalysatoroberfläche auf. Die Kupferoberfläche ist mit 2.2 m<sup>2</sup>/g<sub>Metall</sub> auch sehr klein. Dies sind wahrscheinlich die Hauptgründe für die geringe Aktivität dieses Katalysators. Gao et al. (117; 118) synthetisierten bifunktionale DME-Katalysatoren über einen Sol-Gel-Prozess, die dem CZ-A-SG ähnlich sind. Mit den von Gao et al. hergestellten Katalysatoren wurden CO-Umsätze von 17% und DME-Selektivitäten von etwa 45% erreicht. Die erhaltenen Ergebnisse lagen wie beim CZ-A-SG deutlich unter den Werten, die mit einem klassischen Referenzsystem erhalten wurden.

Für die Sol-Gel- und hydrothermal-synthetisierten Katalysatoren wurde nur eine geringe katalytische Aktivität gefunden. Die in diesem Abschnitt besprochenen Verbindungen vereinen in ihrer Synthese den gleichzeitigen Aufbau der Hydrier- und der Dehydratisierungskomponente. Der Kontakt zwischen den beiden Komponenten findet demnach bereits vor der Entstehung der oxidischen Phasen statt und ist somit im finalen Katalysator enger als bei der Herstellung der zeolithbasierten oder aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren. Dieser enge Kontakt, der bereits im Reaktionsmedium vorliegt, führt sehr wahrscheinlich zu einer Verhinderung der Bildung der aktiven Zentren und ebenso zu einer Blockierung derselben. Hier zeigt sich ein weiteres Mal, dass der Kontakt und die Synergie zwischen den beiden katalytisch aktiven Zentren eine entscheidende Rolle bei der Aktivität spielt.

### 5.2.5. FSP-KATALYSATOREN

Die Ergebnisse des Katalysatorscreenings mit den über die FSP-Methode synthetisierten Katalysatoren sind in Abbildung 47 gezeigt<sup>4</sup>. Als Referenzsystem dient MM700-A.

<sup>4</sup> Die Ergebnisse des Katalysators CZA-FSP1 wurden bereits publiziert, siehe (167).

Wird das Aluminiumoxid AA-FSP als saurer Katalysator im Gemisch mit MM700 verwendet, so wird ein CO-Umsatz von 51% erhalten. Dieser liegt nur wenig unter dem CO-Umsatz des Referenzsystems MM700-A mit 55%. Das System MM700-AA-FSP erzielt sehr gute Produktselektivitäten. DME wird mit einer Selektivität von 66% und CO<sub>2</sub> mit 33% hergestellt. Methanol und Nebenprodukte treten nur in Spuren auf. AA-FSP eignet sich daher als saurer Katalysator für die DME-Direktsynthese und führt zu hohen CO-Umsätzen und sehr guten Produktselektivitäten. Das Pulverdiffraktogramm zeigt, dass AA-FSP die typischen Phasen eines  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt. Auch die Katalysatoroberfläche des AA-FSP ist der des kommerziellen AA sehr ähnlich. Die NH<sub>3</sub>-TPD-Ergebnisse zeigen weiterhin, dass AA-FSP über ausreichende Säurezentren verfügt, auch im schwach-sauren Bereich.

Die Katalysatoren CZA-FSP1-A und CZA-FSP2-A erzielen beide sehr hohe CO-Umsätze, die dem CO-Umsatz des kommerziellen Systems MM700-A gleichen. Zudem zeigen beide Katalysatoren sehr gute Produktselektivitäten. Eine vollständige Dehydratisierung kann angenommen werden und Nebenprodukte treten nur in Spuren auf. Die sehr gute katalytische Aktivität des CZA-FSP1-A und CZA-FSP2-A beruht auf der sehr großen Metalldispersion beider Katalysatoren. Die über FSP synthetisierten Methanolkatalysatoren CZA-FSP1 und CZA-FSP2 zeigen dieselben Eigenschaften wie der kommerzielle Methanolkatalysator MM700. Die Kupferoberfläche liegt bei mindestens 66 m<sup>2</sup>/g<sub>Metall</sub> und die Kristallitgröße des Cu<sup>0</sup> bei etwa 8 nm. Die RTEM-HAADF-Aufnahmen und die zugehörigen EDX-Analysen bestätigen zudem die kleinen Partikelgrößen und die homogene Verteilung der einzelnen Komponenten im Katalysator. Demnach eignet sich die FSP-Methode besonders gut um DME- und Methanolkatalysatoren herzustellen, die mit den käuflichen Systemen konkurrieren können. Für den Katalysator CZA-FSP1 wurde eine Langzeitmessung durchgeführt, um die Stabilität des Katalysators zu untersuchen. Das Diagramm in Abbildung 48 zeigt den CO-Umsatz und die DME-Selektivität des CZA-FSP1-A im Vergleich zum MM700-A. Über einen Zeitraum von 72 h ist die katalytische Aktivität beider Systeme stabil. Es lässt sich keine Deaktivierung feststellen. CZA-FSP1 ist demnach nicht nur sehr aktiv, sondern auch langzeitstabil und dies trotz fehlender Binder und Stabilisatoren.

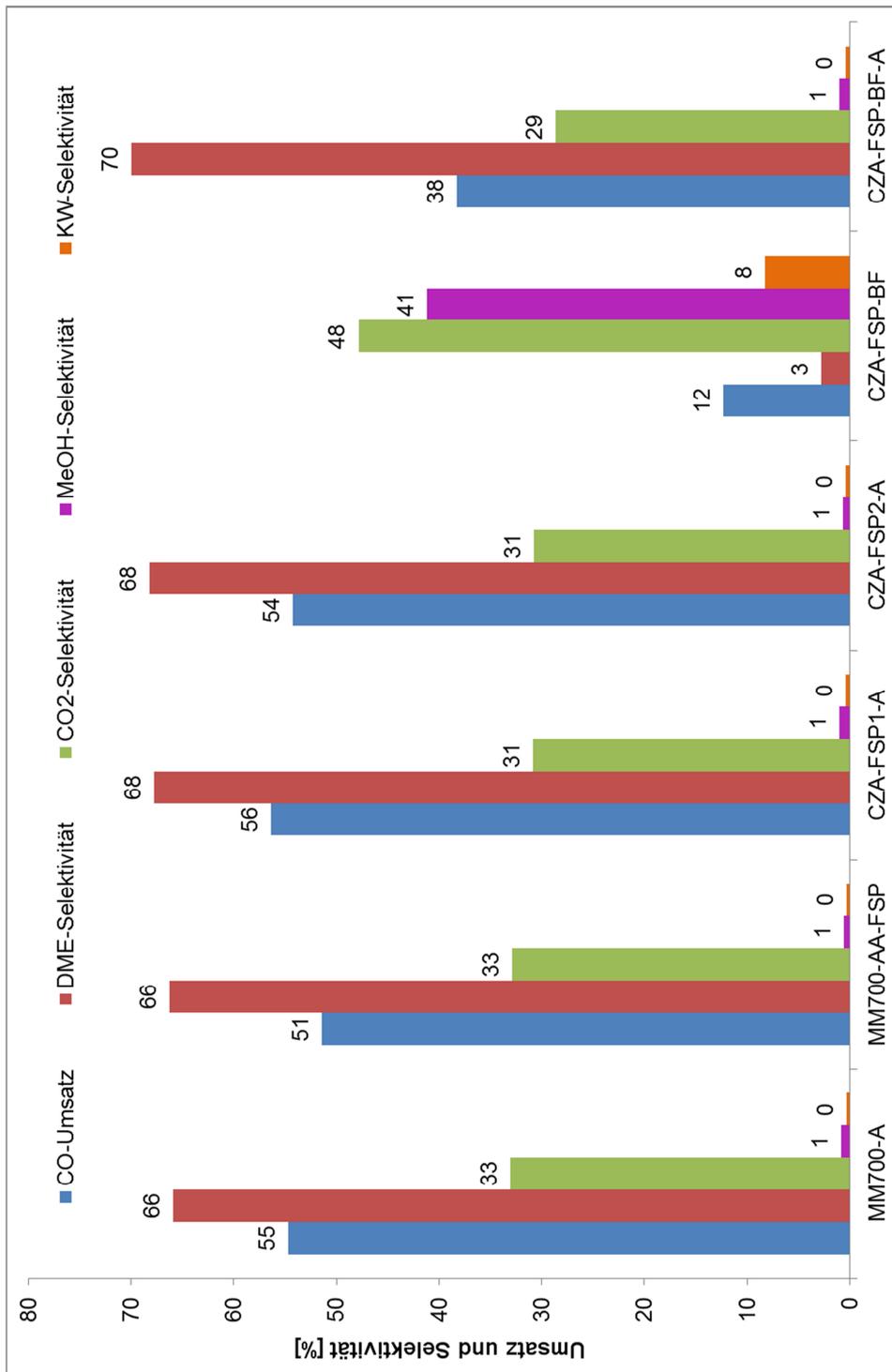


Abbildung 47: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die FSP-Katalysatoren sowie MM700-A nach 14 h Standzeit. Legende: ■ CO-Umsatz, ■ DME-Selektivität, ■ CO<sub>2</sub>-Selektivität, ■ Methanol-Selektivität, ■ Kohlenwasserstoff-Selektivität.

Der bifunktionale FSP-Katalysator CZA-FSP-BF erzielt in der DME-Direktsynthese einen CO-Umsatz von 12%. Es werden nur geringe Mengen an DME hergestellt. Die Hauptprodukte sind CO<sub>2</sub> mit 48% und Methanol mit 41% Selektivität. Zusätzlich entstehen Kohlenwasserstoffe mit einer Selektivität von 8%. Interessanterweise ist der bifunktionale Katalysator trotz seiner guten Metalldispersion und trotz ausreichend vorhandener Säurezentren wenig aktiv. Mischt man den Katalysator jedoch mit dem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AA (CZA-FSP-BF-A), so steigt der CO-Umsatz auf 38% und es wird eine vollständige Dehydratisierung erreicht. Dieser Befund ist ein zusätzlicher Beleg für den Einfluss der Wechselwirkung zwischen Hydrier- und Dehydratisierungskomponente. Beim Katalysator CZA-FSP-BF wurden die Oxide CuO, ZnO und der saure Träger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleichzeitig in der Flamme hergestellt. Dieser frühe und enge Kontakt zwischen den beiden Funktionalitäten führt höchstwahrscheinlich zu einer Erniedrigung der katalytischen Aktivität.

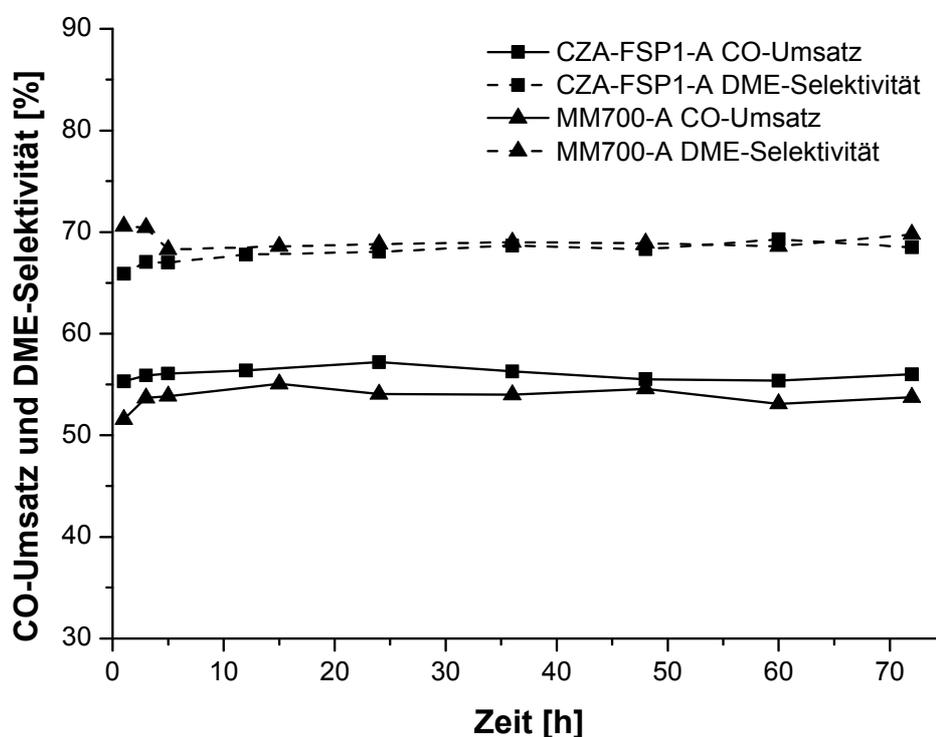


Abbildung 48: Katalytische Aktivität der Katalysatoren CZA-FSP1 und MM700-A über einen Zeitraum von 72 h.

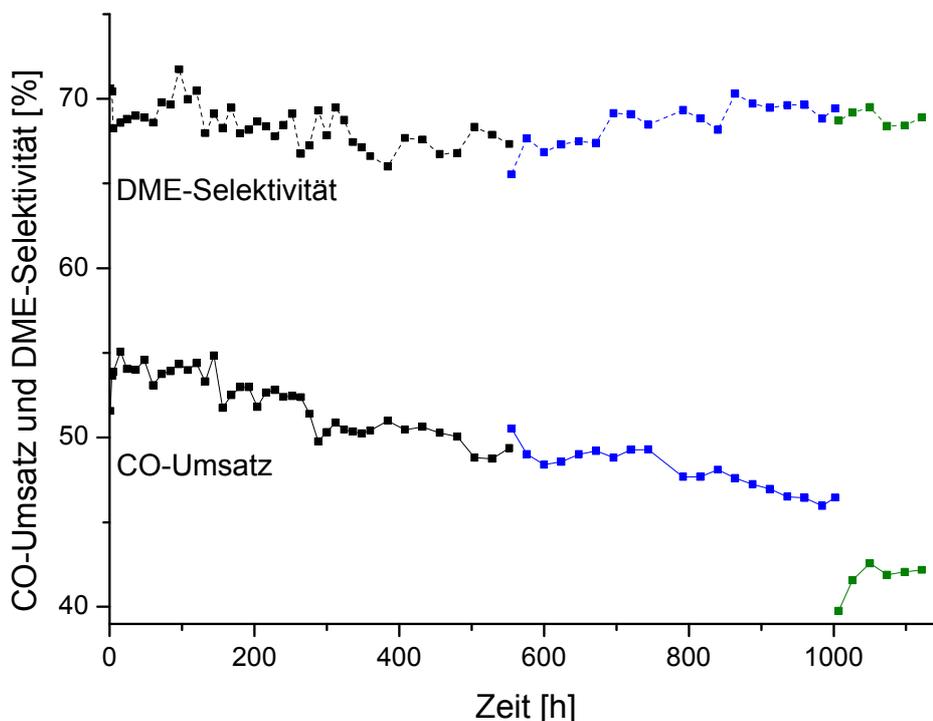
### 5.3. KATALYSATORPASSIVIERUNG UND -REGENERIERUNG

Zusätzlich zu der Herstellung und Untersuchung von Katalysatorsystemen für die DME-Direktsynthese wurden Versuche zur Katalysatordeaktivierung, -passivierung und -regenerierung durchgeführt. Dies erfolgte aus mehreren Gründen: Aus Sicherheitsgründen muss der Katalysator bei einem Stillstand der Anlage und beim Öffnen des Reaktors nach beendeter Reaktion im passivierten, d.h. oxidierten, Zustand vorliegen. Daher müssen die Bedingungen der Passivierung studiert werden, um eine sichere und effektive Methode zu finden. Für einen kontinuierlichen Betrieb einer DME-Anlage in der Praxis ist es weiterhin aus ökonomischen Gründen notwendig, den eingesetzten Katalysator so lange wie möglich zu verwenden. Hierfür muss der Deaktivierung des Katalysators entgegengewirkt werden, indem die Ursachen der Deaktivierung einerseits und die Möglichkeiten einer Regenerierung andererseits untersucht und verstanden werden.

Für die Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung wurde der Katalysator CZA2 in Kombination mit verschiedenen sauren Verbindungen verwendet. Um die geeigneten Versuchsbedingungen für die Passivierung und Regenerierung zu bestimmen, wurde zuvor das kommerziell verfügbare System MM700-A in seiner Langzeitstabilität, Deaktivierung und Regenerierung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 gezeigt. Nach 552 h wurde nach Methode I (max. 270 °C) und nach 1002 h nach Methode II (max. 300 °C) regeneriert (siehe Kap. 4.4). Während des Prozesses wird das metallische Kupfer in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre reoxidiert, wodurch der Katalysator passiviert wird. Gleichzeitig wird eventuell vorhandener Koks verbrannt, wodurch der Katalysator regeneriert, d.h. frei gebrannt und somit in seine nicht-aktive Form zurückgebracht, werden soll. Der Einfachheit halber wird im vorliegenden Kapitel beim Prozess der Passivierung und Regenerierung allein von Regenerierung gesprochen.

Bei der Regenerierung von MM700-A wurde die Entwicklung des CO<sub>2</sub>-Peaks über ein online-GC beobachtet. Im Verlauf der Regenerierung entstand CO<sub>2</sub> in Spuren und verschwand gegen Ende des Versuchs wieder, sodass von einer vollständigen Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen ausgegangen werden konnte. Die

blaue Linie im Diagramm bezieht sich auf die Ergebnisse nach der ersten und die grüne Linie auf die Ergebnisse nach der zweiten Regenerierung.



**Abbildung 49: Langzeitstudie zur katalytischen Aktivität des MM700-A. Nach 552 h und 1002 h wurde jeweils eine Passivierung und Regenerierung durchgeführt.**

Während die DME-Selektivität über den gesamten Zeitraum konstant bleibt, sinkt der CO-Umsatz. Es findet eine Deaktivierung statt. In Abbildung 49 ist weiterhin zu erkennen, dass der CO-Umsatz nach der ersten Regenerierung kaum abnimmt. Daher erscheint die Verkokung als Ursache der Deaktivierung unwahrscheinlich, da ansonsten eine Steigerung des CO-Umsatzes nach der Regenerierung zu erwarten ist. Nach der zweiten Regenerierung sinkt der CO-Umsatz deutlich. Hier wirkt sich die hohe Regenerierungstemperatur negativ aus. Bei hohen Temperaturen kommt es zur Sinterung der Katalysatorpartikel. Die Methode II eignet sich daher nicht für die Katalysatorpassivierung und -regenerierung. Nach beendeter Reaktion wurde der

verwendete Katalysator über EA-, TGA- und EDX-Messungen untersucht. Sowohl die Ergebnisse der EA als auch der EDX-Analyse zeigen, dass sich nur geringe Mengen Kohlenstoff auf dem Katalysator befinden (< 2%). Die TGA-Kurve (siehe Anhang 8.5) belegt, dass die Reoxidation bei etwa 176 °C stattfindet. Die Regenerierungstemperatur in Methode I (max. 270 °C) reicht daher aus, um eine vollständige Passivierung des Kupfers zu gewährleisten.

Basierend auf den Ergebnissen der Katalysatorpassivierung und -regenerierung beim MM700-A wurde der Katalysator CZA2 in Kombination mit AA, SiAl, AlPO und MFI400 auf seine Langzeitstabilität und Deaktivierung hin untersucht. Zudem ist der Einfluss des Dehydratisierungskatalysators ein weiterer zu studierender Aspekt bei den folgenden Experimenten. Der CO-Umsatz ist in Abbildung 50 dargestellt. Der höchste CO-Umsatz wird in Kombination mit dem Zeolithen MFI400 erzielt, es folgt AA. Die Beimischung von SiO<sub>2</sub> bzw. AlPO<sub>4</sub> in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt zu Einbußen beim CO-Umsatz. Die Katalysatoren SiAl und AlPO führen zu den geringsten CO-Umsätzen. Alle Systeme zeigen eine Deaktivierung über einen Zeitraum von 120 h. Nach der Regenerierung kommt es bei allen Systemen zu einem Einbruch des CO-Umsatzes mit Ausnahme des Systems mit SiAl. Hier bleibt der CO-Umsatz gleich. Die Ergebnisse der EA und der TGA (siehe Anhang 8.5) zeigen, dass bei allen Systemen Kohlenstoff nur in Spuren auf dem verwendeten Katalysator auftritt.

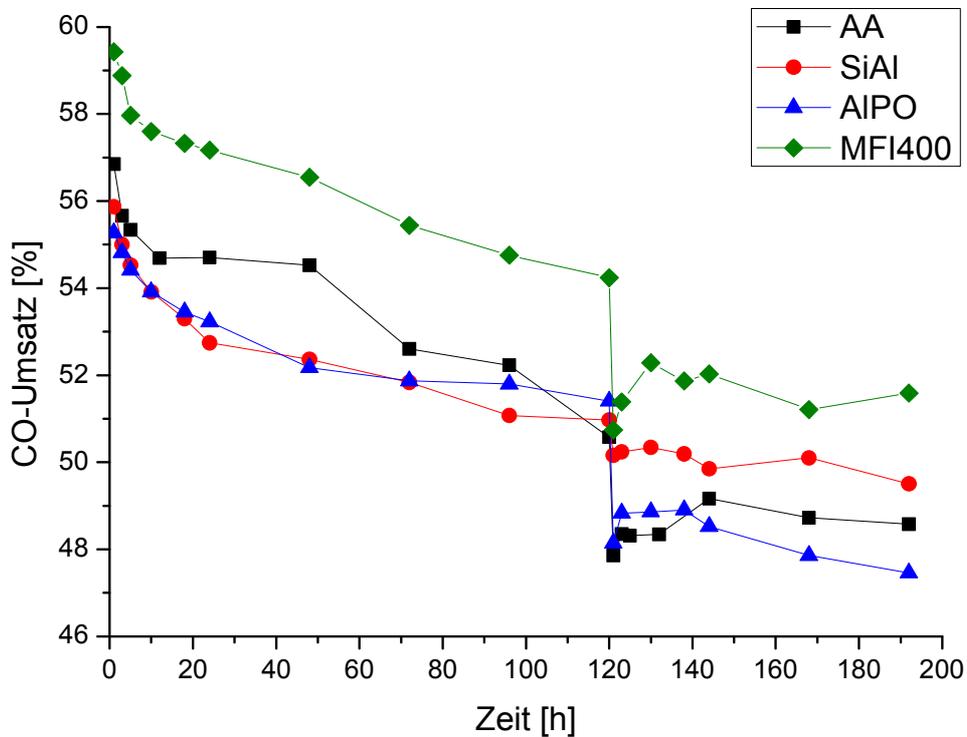
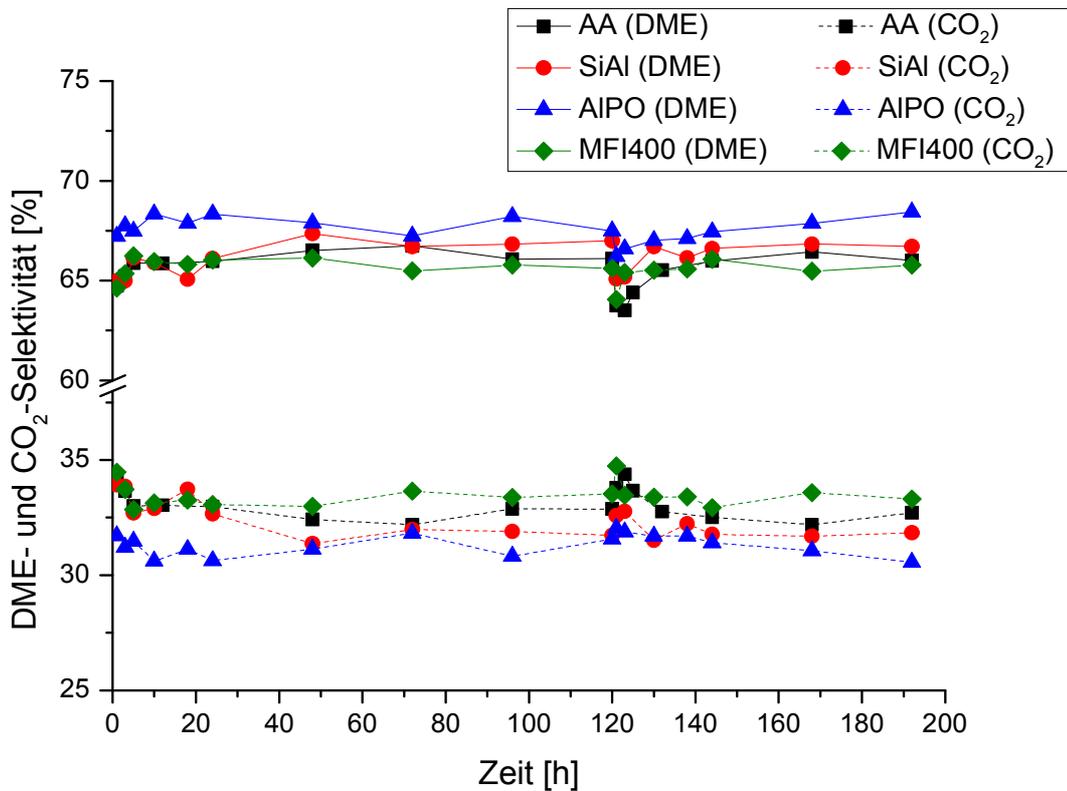


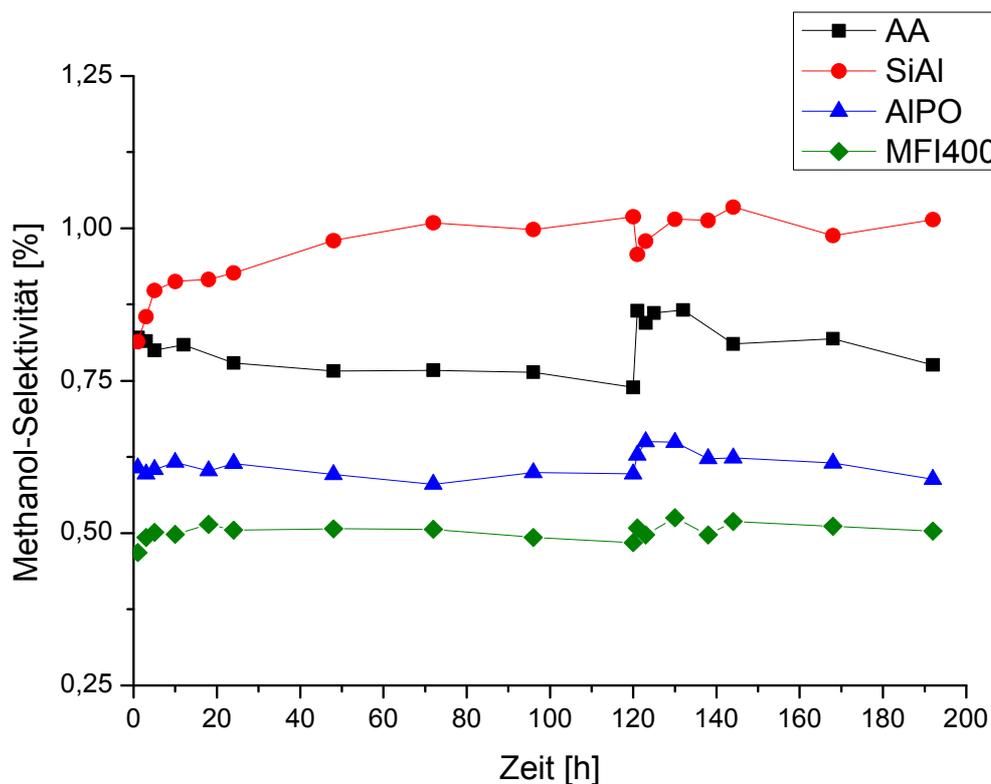
Abbildung 50: CO-Umsatz des Katalysators CZA2 im Gemisch mit AA, SiAl, AIPO und MFI400 über einen Zeitraum von 192 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode I.

Die Produktselektivitäten sind in den folgenden Abbildungen gezeigt. Die DME- und CO<sub>2</sub>-Selektivitäten (Abbildung 51) bleiben bei allen Systemen konstant. Allein nach der Regenerierung sinkt der DME- und steigt der CO<sub>2</sub>-Anteil kurzzeitig.



**Abbildung 51: DME- und CO<sub>2</sub>-Selektivitäten des Katalysators CZA2 im Gemisch mit AA, SiAl, AIPO und MFI400 über einen Zeitraum von 192 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode I.**

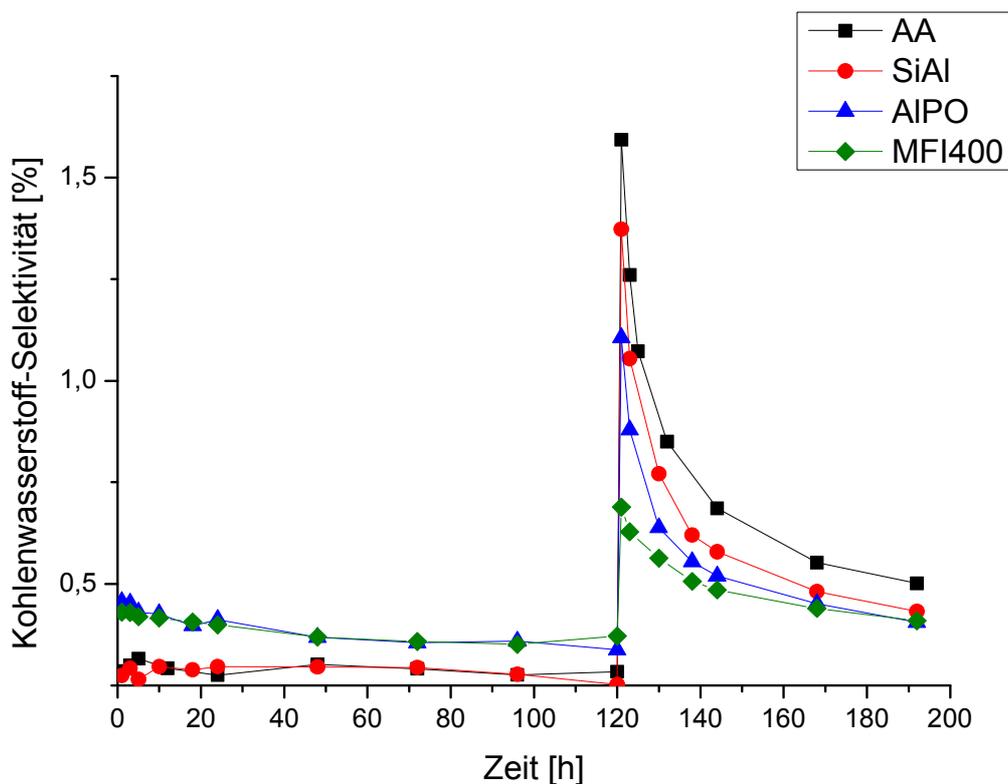
In Abbildung 52 ist die Methanol-Selektivität gezeigt. Diese liegt bei allen Systemen im gesamten Zeitraum bei maximal 1%. Nach der Regenerierung steigt der Methanol-Anteil bei den Systemen mit AA, AIPO und MFI400 leicht an. Beim System mit SiAl sinkt der Methanol-Anteil ein wenig. Bei allen Verbindungen pendelt sich die Methanol-Selektivität im Laufe der Zeit wieder auf ihren ursprünglichen Wert ein.



**Abbildung 52: Methanol-Selektivität des Katalysators CZA2 im Gemisch mit AA, SiAl, AIPO und MFI400 über einen Zeitraum von 192 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode I.**

Die Kohlenwasserstoff-Selektivität ist in Abbildung 53 dargestellt. Diese liegt bei allen Systemen bei weniger als 0.5%. Nach der Regenerierung jedoch steigt die Kohlenwasserstoff-Selektivität auf durchschnittlich 1.5% und sinkt schnell wieder auf Werte unter 1%.

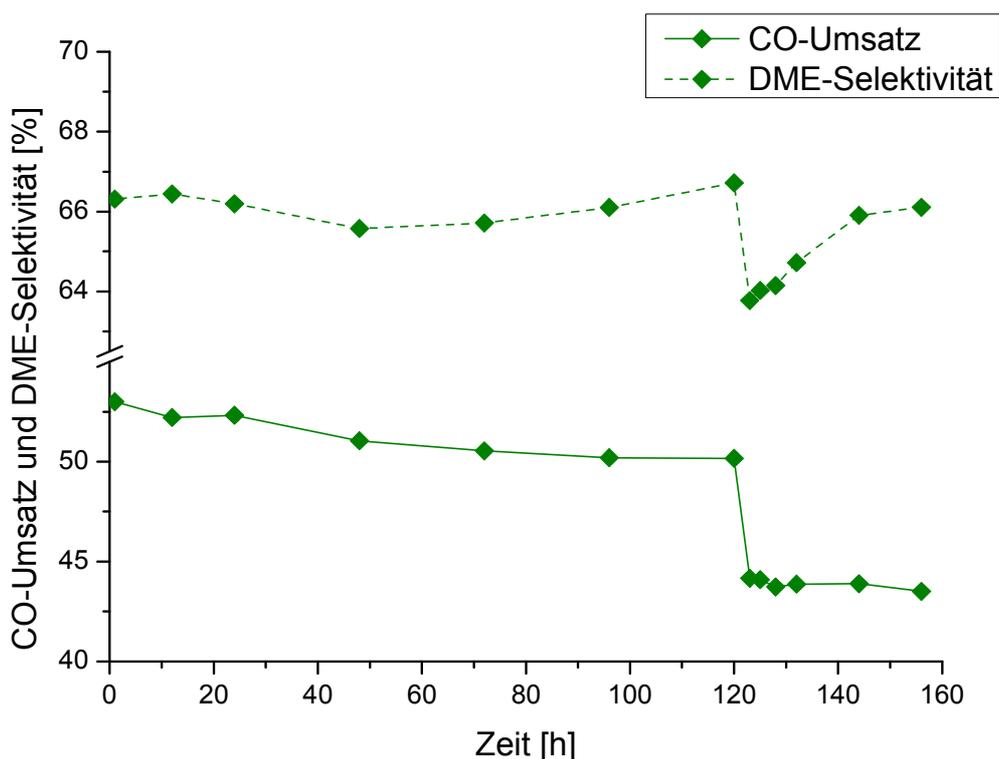
Im Gegensatz zum System MM700-A (Abbildung 49) führt die Regenerierung nach Methode I bei drei von vier Systemen zu einem Einbruch des CO-Umsatzes. Da der Katalysator keine Binder und Stabilisatoren enthält, ist eventuell die Regenerierungstemperatur von 270 °C für CZA2 zu hoch. Deshalb wurde für das System aus CZA2 und MFI400 erneut eine Langzeitmessung und nach 120 h eine Regenerierung nach Methode III (max. 250 °C) durchgeführt. Der CO-Umsatz und die DME-Selektivität sind in Abbildung 54 gezeigt.



**Abbildung 53:** Kohlenwasserstoff-Selektivität des Katalysators CZA2 im Gemisch mit AA, SiAl, AIPO und MFI400 über einen Zeitraum von 192 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode I.

Trotz niedrigerer Regenerierungstemperatur von 250 °C (= Reaktionstemperatur), findet erneut eine deutliche Erniedrigung des CO-Umsatzes nach der Katalysatorregenerierung statt. Demnach ist nicht die Temperatur für den Verlust an Aktivität verantwortlich. Die vorhandenen Bedingungen bei der Katalysatorpassivierung und -regenerierung führen vermutlich zu einer Veränderung der Katalysatoroberfläche durch Agglomeration der aktiven Katalysatorpartikel und somit zu einem Verlust der Aktivität. Die Produktselektivitäten sind ebenso von der Veränderung der Katalysatorstruktur betroffen. Nach der Regenerierung sinkt die DME-Selektivität und die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe steigen, relativ gesehen, enorm an. Nach einer kurzen Periode pendelt sich der CO-Umsatz ein und die Produktselektivitäten

erreichen ebenso ihre ursprünglichen Werte. Die Regenerierungsversuche mit dem kommerziellen System MM700-A haben gezeigt, dass der Verlust an Aktivität bei der Regenerierung durch die Beimischung von Stabilisatoren verhindert werden kann. Daher kann angenommen werden, dass durch die Verwendung von Stabilisatoren in CZA2 der Einbruch des CO-Umsatzes nach der Regenerierung verhindert werden kann.



**Abbildung 54: CO-Umsatz und DME-Selektivität des Katalysators CZA2 in Kombination mit MFI400 über einen Zeitraum von 156 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode III.**

Alle Katalysatoren wurden nach beendeter Reaktion mittels  $N_2$ -Physisorption,  $N_2O$ -Puls-Chemisorption und XRD charakterisiert. Tabelle 36 und Tabelle 37 geben einen Überblick zu den erhaltenen Daten. Die Eigenschaften des CZA2 und der sauren Katalysatoren vor der Reaktion sind in Tabelle 36, diejenigen nach der Reaktion in Tabelle 37, zusammengefasst. Die Katalysatoroberfläche der Dehydratisierungskatalysatoren ist nach der Reaktion nicht stark verändert. Die Katalysatoroberfläche der

CZA2-Komponente nimmt nach der Reaktion abhängig vom Dehydratisierungskatalysator ab. Im Gemisch mit AA sinkt  $S_{\text{BET}}$  des CZA2 von 96  $\text{m}^2/\text{g}$  auf 72  $\text{m}^2/\text{g}$ . Bei Verwendung von AIPO sinkt  $S_{\text{BET}}$  auf 81  $\text{m}^2/\text{g}$ . Beim MFI400 ist die Abnahme geringer und  $S_{\text{BET}}$  beträgt nach der Reaktion 85  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die Abnahme der Kupferoberfläche ist deutlich zu erkennen. Lag  $S_{\text{Cu}}$  des CZA2 vor der Reaktion noch bei 82.9  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Metall}}$ , so sinkt diese nach der Reaktion auf Werte zwischen 50 und 57  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Metall}}$ . Dies spiegelt sich auch in den Kristallitgrößen wieder. Die  $\text{Cu}^0$ -Partikel des CZA2 steigen von 6.8 nm auf Werte um 10 nm nach der Reaktion.

Tabelle 36: BET- und  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche der Katalysatoren vor der Reaktion

Katalysator	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$S_{\text{Cu}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Metall}}$ ]	Kristallitgröße [nm]
CZA2	96	82.9	6.8
AA	216	-	-
SiAl	278	-	-
AIPO	271	-	-
MFI400	326	-	-

Tabelle 37: BET- und  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche der Katalysatoren nach der Reaktion

Katalysator	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]		$S_{\text{Cu}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Metall}}$ ]	Kristallitgröße [nm]	
	saurer Kat.	CZA- Kat.		$\text{N}_2\text{O}$	XRD**
CZA2-AA	215	72	54.4	10.3	20
CZA2-SiAl*	-	-	-	-	9
CZA2-AIPO	286	81	50.0	11.2	17
CZA2-MFI400	305	85	56.6	9.9	15

\* Für das System mit SiAl fehlen die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption und  $\text{N}_2\text{O}$ -Puls-Chemisorption. Es gelang nicht, die Komponenten CZA2 und SiAl nach der Reaktion voneinander zu trennen, da vermutlich durch mechanischen Abrieb die Korngröße des SiAl auf die des CZA2 sank.

\*\* Über die Scherrer-Gleichung berechnet. Dazugehörige Pulverdiffraktogramme siehe Anhang 8.2.

Die Kristallitgrößen, die über die Scherrer-Gleichung berechnet wurden, sind zwar etwas größer als die über die  $\text{N}_2\text{O}$ -Puls-Chemisorption erhaltenen, zeigen jedoch eine ähnliche Tendenz. Die Größe der  $\text{Cu}^0$ -Partikel des CZA2 mit SiAl nach der Reaktion beträgt laut

Berechnung über die Scherrer-Gleichung 9 nm. Da keine Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption für dieses System vorliegen, kann nur vorsichtig ein Vergleich mit den anderen Systemen gezogen werden. Nichtsdestotrotz zeigt dieser Befund, dass die Metalldispersion beim System mit SiAl vermutlich kaum unter der Reaktion leidet und die Kupferoberfläche erhalten bleibt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Regenerierung. Das System mit SiAl zeigt als einziges keinen Einbruch des CO-Umsatzes nach der Regenerierung. Die Beimischung von SiO<sub>2</sub> in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sollte demnach zu einer Stabilisierung des Katalysatorgemischs führen. In der Literatur gibt es unterschiedliche Auffassungen zu der Wirksamkeit von SiO<sub>2</sub> in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei in diesen Studien allein die Dehydratisierung des Methanols zu DME untersucht wurde. Allgemein ist man sich einig, dass die Verwendung von SiO<sub>2</sub> oder auch AlPO<sub>4</sub> zu einer erhöhten Dehydratisierungsaktivität und zu einer geringeren Verkokung führt (159; 160; 161; 162). L.D. Brake äußerte, dass die Verwendung von SiO<sub>2</sub>-basierten Aluminiumoxiden zu besseren Aktivitäten und geringerer Verkokung führt als bei der Verwendung von AlPO<sub>4</sub>-basierten Aluminiumoxiden (163). Dies wäre zwar mit den vorliegenden Ergebnissen vereinbar, jedoch fand Brake ebenso heraus, dass die modifizierten Aluminiumoxide im Vergleich zum reinen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bessere katalytische Aktivitäten erzielen. In der vorliegenden Arbeit ist der CO-Umsatz beim reinen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> höher. Peng et al. (164) untersuchten die Verwendung von AlPO<sub>4</sub>-basierten Katalysatoren für die Direktsynthese und erzielten höhere Umsätze als bei der Verwendung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Befund bestätigt die Ergebnisse, die bei der Dehydratisierung von Methanol zu DME erhalten wurden. Letztlich ist es schwierig, alle Katalysatoren miteinander zu vergleichen, da das Mischungsverhältnis zwischen Si/Al und P/Al und weitere Versuchsbedingungen einen großen Einfluss ausüben. Weiterhin wird die bessere Aktivität der in den zitierten Arbeiten verwendeten SiO<sub>2</sub>- und AlPO<sub>4</sub>-basierten Aluminiumoxide auf ihre geringere Azidität zurückgeführt, die zu einer verminderten Verkokung führt. Dies ist bei den SiO<sub>2</sub>- und AlPO<sub>4</sub>-basierten Aluminiumoxiden in der vorliegenden Arbeit nicht der Fall, wie aus den Ergebnissen der NH<sub>3</sub>-TPD und Pyridin-Adsorption zu erkennen ist (siehe Tabelle 33 und Tabelle 34).

Die Ergebnisse der Katalysatorregenerierung sprechen nicht für die Verkokung als Deaktivierungsursache, sondern deuten auf Sinterung als Hauptursache hin. Der Verlust

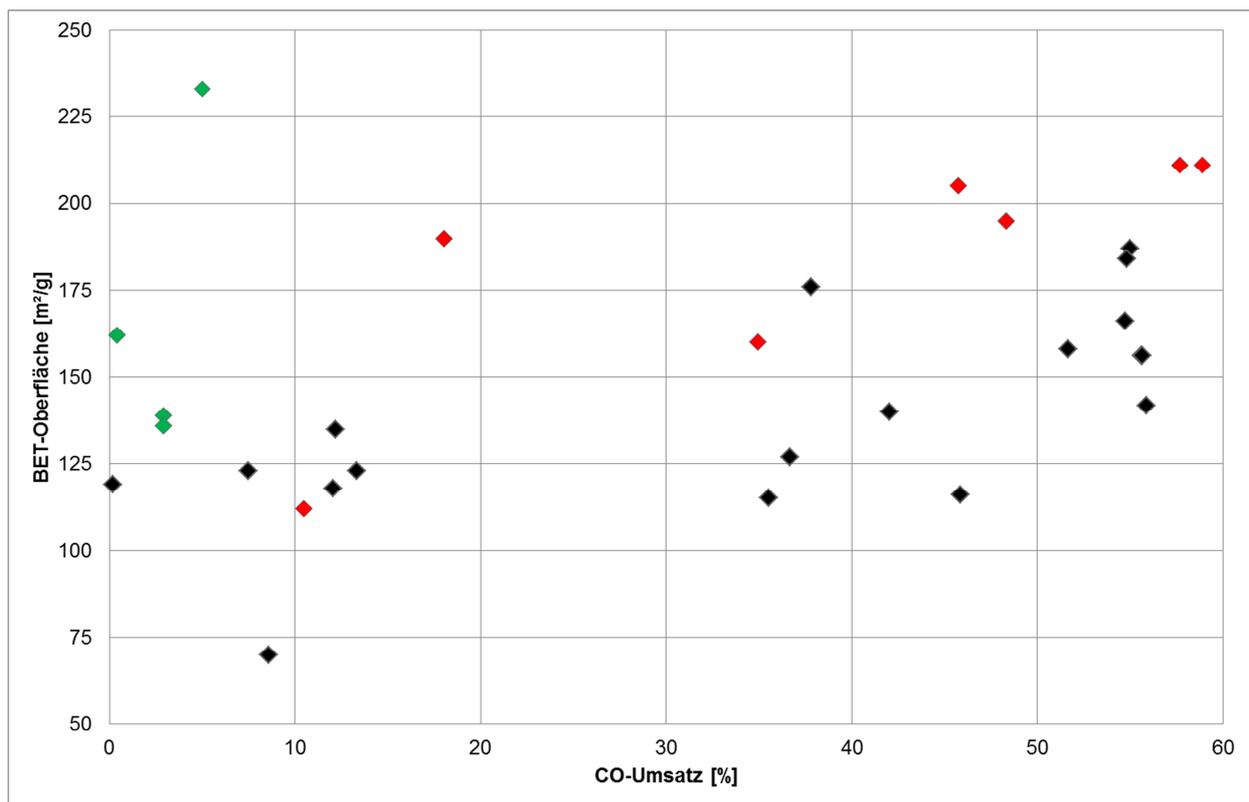
an Kupferoberfläche wird einerseits durch die exotherme Reaktion und die damit verbundene Entwicklung von Hot-Spots verursacht. Weiterhin findet eine Migration der aktiven Cu-Spezies in den Dehydratisierungskatalysator statt, wie von Peng et al. angeführt (126) und von García-Trenco et al. durch ESR-Experimente gezeigt wurde (100). Während in den meisten Studien zur Katalysatordeaktivierung in der DME-Direktsynthese die Verkokung als Hauptursache der Katalysatordeaktivierung angenommen wird (127; 128; 131; 132; 133; 134), sprechen die Untersuchungen von Zhang et al. (130) für die Sinterung als Deaktivierungsursache. Allerdings ist auch hier ein Vergleich zwischen den einzelnen Ergebnissen nicht ohne Weiteres zu ziehen, da die einzelnen Reaktionsparameter auf die Deaktivierung und die Regenerierung des Katalysatorsystems einen großen Einfluss ausüben, wie den Arbeiten von Zhang et al. (130) und Ereña et al. (133) zu entnehmen ist.

Es ist bekannt, dass die Verwendung eines H-ZSM-5 Zeolithen im Vergleich zu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu höheren CO-Umsätzen führt (80; 81; 82; 88). Nicht geklärt ist jedoch die Ursache für den Aktivitätsunterschied. Da alle verwendeten sauren Verbindungen in Kombination mit dem Katalysator CZA2 eine vollständige Dehydratisierung zeigen, spielt die Azidität und somit die Dehydratisierungsreaktion eine vernachlässigbare Rolle. Ebenso kann ein Einfluss von Lewis- bzw. Brønsted-Säurezentren ausgeschlossen werden, da alle Systeme Lewis-Zentren und SiAl und MFI400 zusätzlich Brønsted-Zentren enthalten. Die Methanolsynthese ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der DME-Direktsynthese und der CO-Umsatz hängt hauptsächlich von dieser Teilreaktion ab. Die Ergebnisse deuten nun darauf hin, dass die sauren Verbindungen nicht allein die Dehydratisierung, sondern auch die Methanolsynthese beeinflussen. Mit den vorhandenen Daten lässt sich der Mechanismus dieses Einflusses nicht vollständig erklären. Die Aufklärung der Art und Wirkungsweise der Wechselwirkung zwischen beiden Katalysatorkomponenten muss daher Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

## 5.4. KORRELATION ZWISCHEN KATALYSATOREIGENSCHAFTEN UND KATALYSATORAKTIVITÄT

Im vorliegenden Kapitel soll die Korrelation zwischen den Katalysatoreigenschaften und seiner Aktivität näher beschrieben und erläutert werden. Weiterhin werden die erhaltenen Ergebnisse mit dem Stand der Technik verglichen.

In Abbildung 55 ist der Zusammenhang zwischen der Katalysatoroberfläche  $S_{\text{BET}}$  und dem CO-Umsatz gezeigt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass  $S_{\text{BET}}$  einen geringen Einfluss auf diesen ausübt. Lässt man die Ergebnisse für die  $\text{SiO}_2$ -basierten Katalysatoren außer Acht (grün markiert), so ist ein leichter Trend zu beobachten, dass Katalysatoren mit hohen CO-Umsätzen größere Oberflächen aufweisen.

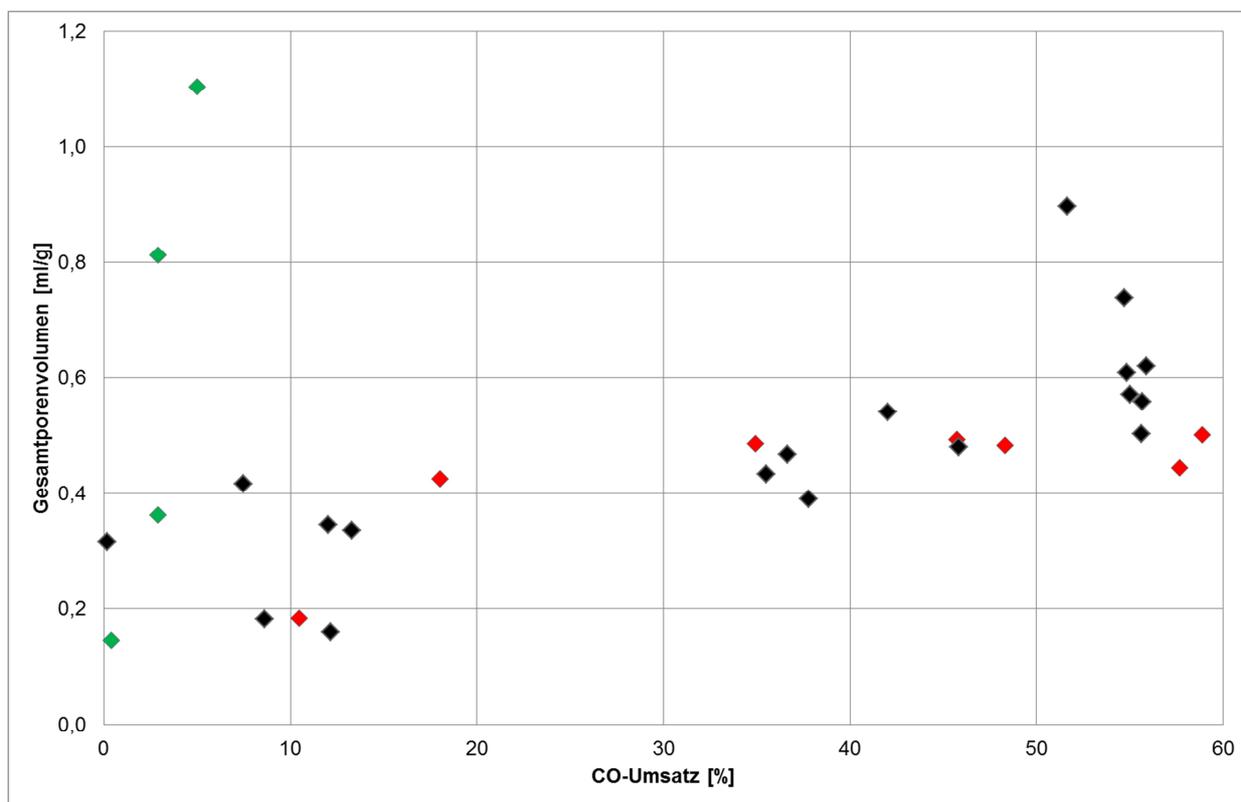


**Abbildung 55:** Gegenüberstellung von  $S_{\text{BET}}$  und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende: **◆** Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; **◆** Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis und im Gemisch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; **◆** Katalysatoren auf  $\text{SiO}_2$ -Basis.

Bei der Diskussion der Katalysatoroberfläche ist zu beachten, dass es sich bei den vorliegenden Katalysatoren, selbst bei den bifunktionalen Systemen, um zweikomponentige Verbindungen handelt. Das bedeutet, dass  $S_{\text{BET}}$  sich einerseits aus der Oberfläche des kupferhaltigen Katalysators und andererseits aus der Oberfläche der sauren Komponente zusammensetzt. Da jedoch die spezifischen Oberflächen der sauren Komponenten größer sind als die der kupferhaltigen Katalysatoren und sich weiterhin stark voneinander unterscheiden, muss dieser Unterschied in die Diskussion mit einbezogen werden.  $\text{SiO}_2$  weist eine große Oberfläche auf und je höher sein Anteil im Katalysator desto größer auch die Oberfläche (siehe Kap. 5.1.4). Diese Beobachtung erklärt die Abweichung der  $\text{SiO}_2$ -basierten Katalysatoren in Abbildung 55. Für diese Systeme besteht kein Zusammenhang zwischen der Oberfläche und der Aktivität. Andere Faktoren, wie z.B. die  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche, Reduzierbarkeit etc. (siehe Kap. 5.1.4 und 5.2.4) spielen hier eine größere und stärkere Rolle als  $S_{\text{BET}}$ .

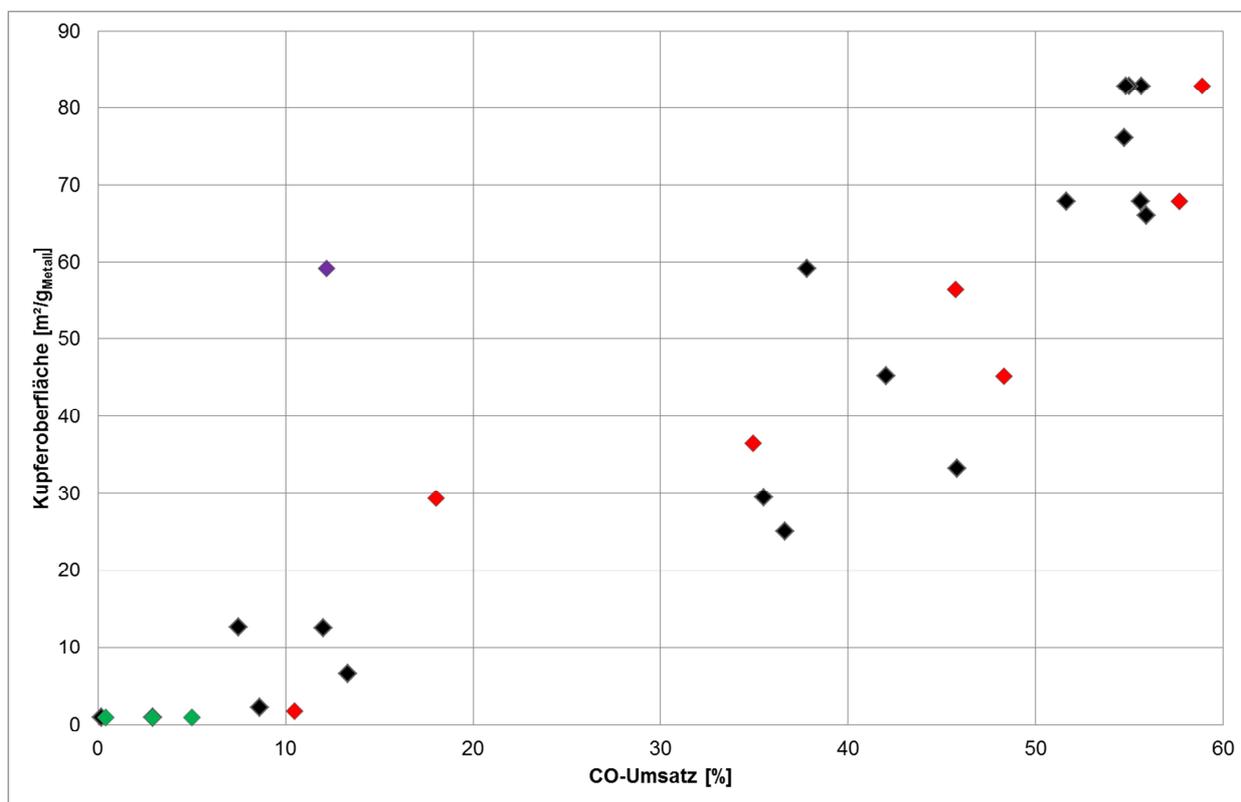
Der Einfluss des Porenvolumens auf die katalytische Aktivität ist in Abbildung 56 dargestellt. Ein großes Gesamtporenvolumen bedeutet meist auch eine große Katalysatoroberfläche. Daher lässt sich, ähnlich wie beim Einfluss von  $S_{\text{BET}}$  auf den CO-Umsatz, auch für das Gesamtporenvolumen ein leichter Trend erkennen, dass große Gesamtporenvolumina für eine gute katalytische Aktivität vorteilhaft sind. Die Ausnahme bilden wieder die  $\text{SiO}_2$ -basierten Katalysatoren, bei denen aufgrund anderer Merkmale die katalytische Aktivität sehr niedrig ist.

Der Katalysatoroberfläche und dem Porenvolumen werden im Allgemeinen kein nennenswerter Einfluss auf die Aktivität zugesprochen (88; 106; 109; 110; 114; 115). Ausnahmen bilden hier die Arbeiten von Kim et al. (74) und Li et al. (79), in welchen eine Korrelation zwischen hoher katalytischer Aktivität und Katalysatoroberfläche beobachtet wurde. Moradi et al. (98) berichten, dass die Katalysatoroberfläche keine Rolle bei der Aktivität spielt, solange diese mindestens  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. In der Studie von Naik et al. (99) führen Katalysatoren mit Oberflächen unter  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  ebenfalls zu geringen Synthesegasumsätzen. Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse deuten ebenso darauf hin, dass ein Schwellenwert für die Katalysatoroberfläche existiert. Solange die Oberfläche über diesem Wert liegt, spielt sie lediglich eine untergeordnete Rolle für die Katalysatoraktivität.



**Abbildung 56: Gegenüberstellung von Gesamtporenvolumen und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ◆ Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub>-Basis.**

In Abbildung 57 ist der Zusammenhang zwischen der Kupferoberfläche  $S_{Cu}$  und dem CO-Umsatz gezeigt. Hier lässt sich ein klarer linearer Trend erkennen. Für eine hohe Aktivität in der DME-Direktsynthese sind Katalysatoren notwendig, die hohe Werte für  $S_{Cu}$  aufweisen. Allerdings ist am Beispiel des CZA-FSP-BF (lila Markierung) zu erkennen, dass  $S_{Cu}$  für hohe CO-Umsätze alleine nicht genügt, auch wenn ihr Einfluss auf die katalytische Aktivität sehr groß ist. Beim CZA-FSP-BF sind die Wechselwirkungen zwischen der Hydrier- und der Dehydratisierungskomponente durch die gemeinsame Synthese beider Komponenten in einer Flamme scheinbar gestört und es kommt nicht zu einem positiven synergistischen Effekt (siehe Kap. 5.2.5).

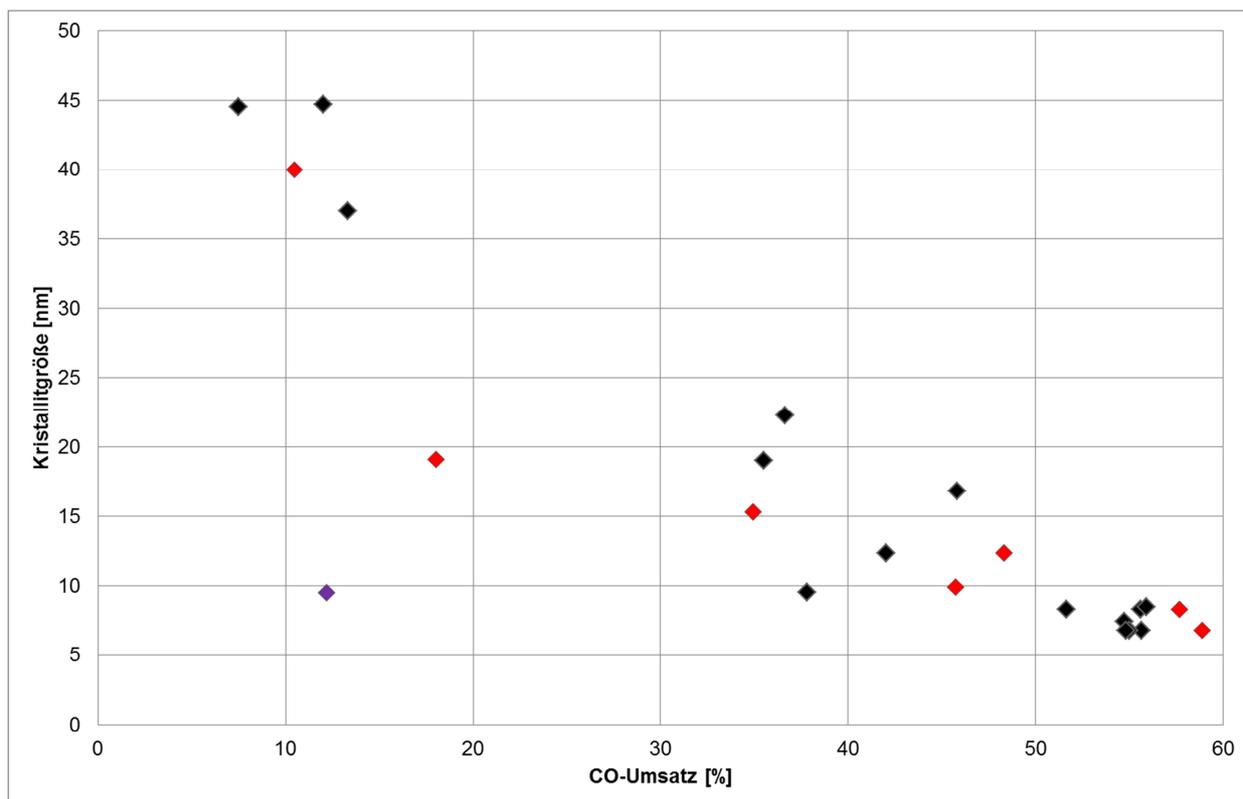


**Abbildung 57: Gegenüberstellung von Kupferoberfläche und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ◆ Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub>-Basis (da hier über die N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption sehr kleine Werte für die Metalldispersion erhalten wurden, wurde S<sub>Cu</sub> auf 1 m<sup>2</sup>/g<sub>Metall</sub> gesetzt); ◆ Katalysator CZA-FSP-BF.**

Der Einfluss der Kristallitgröße der Cu<sup>0</sup>-Partikel auf die katalytische Aktivität ist in Abbildung 58 zusammengefasst. Da S<sub>Cu</sub> und die Kristallitgröße invers voneinander abhängen, gilt für die Cu<sup>0</sup>-Partikel, dass kleine Partikel mit hohen CO-Umsätzen korrelieren. Die Ausnahme bildet wieder CZA-FSP-BF aus den oben genannten Gründen.

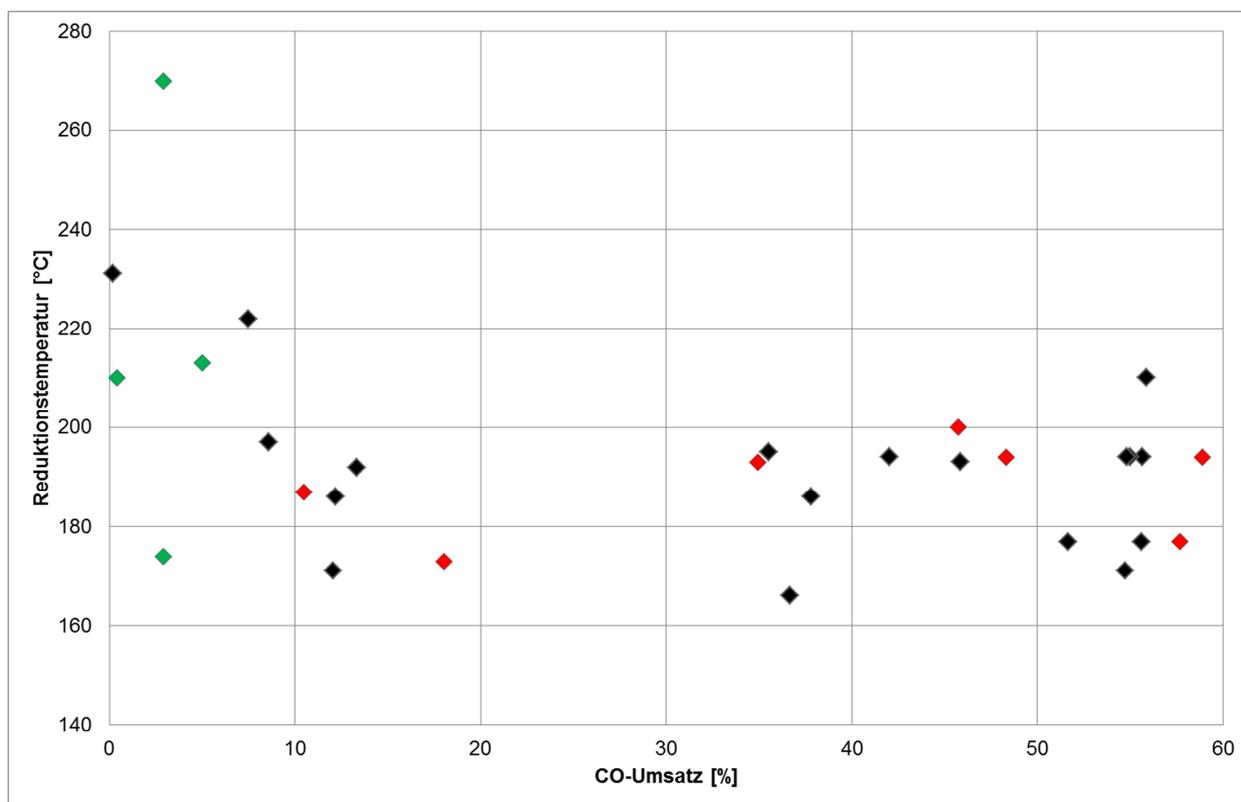
Die Bedeutung einer möglichst großen Cu<sup>0</sup>-Oberfläche und kleiner Cu<sup>0</sup>-Partikel für die Aktivität ist bereits aus der Methanol-Synthese bekannt (52; 54; 165; 166). Der Zusammenhang zwischen kleinen Cu<sup>0</sup>-Partikel und hohem CO-Umsatz wurde für die DME-Direktsynthese durch die Arbeiten von Kim et al. (74) und Sun et al. (106)

bestätigt. Ein linearer Zusammenhang zwischen dem CO-Umsatz und der  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche, wie in Abbildung 57 zu sehen, wurde für die DME-Direktsynthese in mehreren Studien ebenfalls beobachtet (75; 76; 77; 78; 111). Allein in den Arbeiten von Kang et al. (109; 110) wurde kein Einfluss der  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche auf die katalytische Aktivität beobachtet.



**Abbildung 58:** Gegenüberstellung von Kristallitgröße und CO-Umsatz nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis und im Gemisch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ◆ Katalysator CZA-FSP-BF. Da für die  $\text{SiO}_2$ -basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Kristallitgröße erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt. Weiterhin wurden für CZA-Z-IP und CZA-A-IP die Kristallitgrößen verwendet, die mithilfe der Scherrer-Gleichung berechnet wurden.

Abbildung 59 zeigt den Zusammenhang zwischen der Reduktionstemperatur  $T_m$  aus den  $\text{H}_2$ -TPR Versuchen und dem CO-Umsatz.

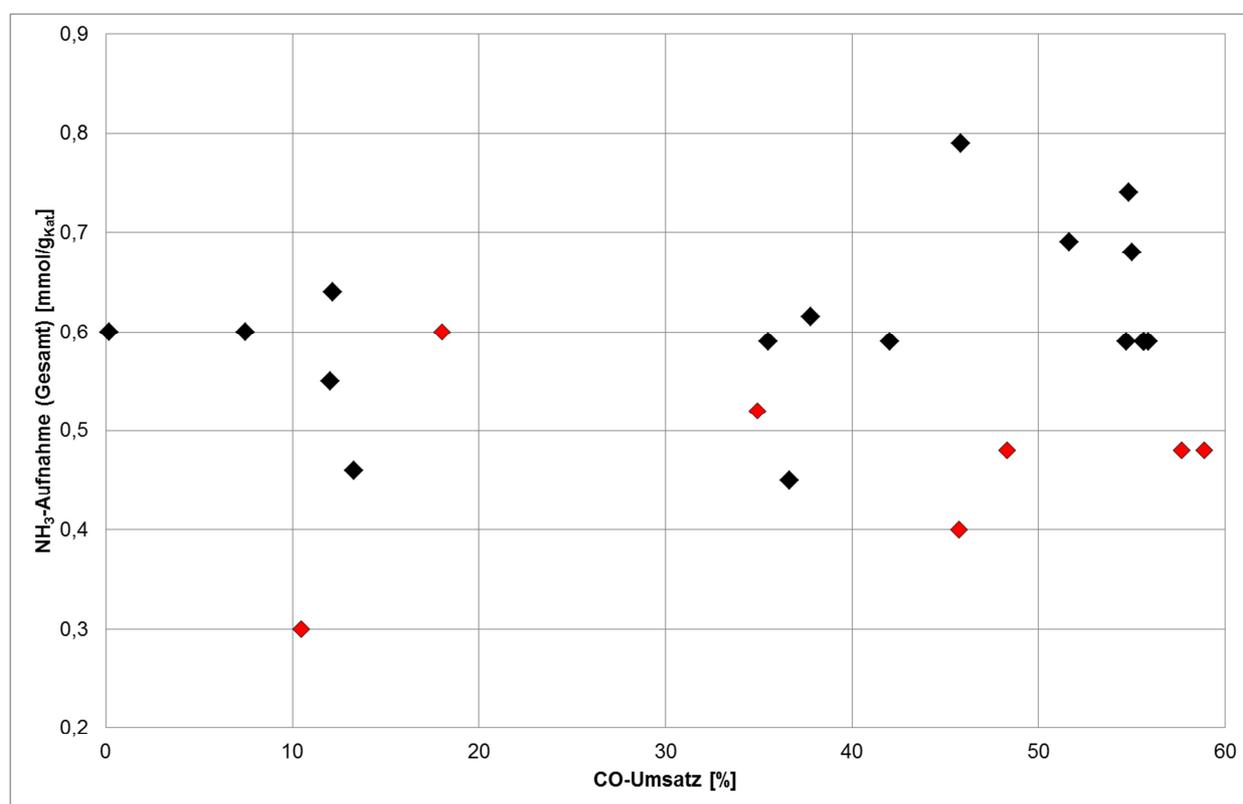


**Abbildung 59: Gegenüberstellung von Reduktionstemperatur und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ◆ Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub>-Basis.**

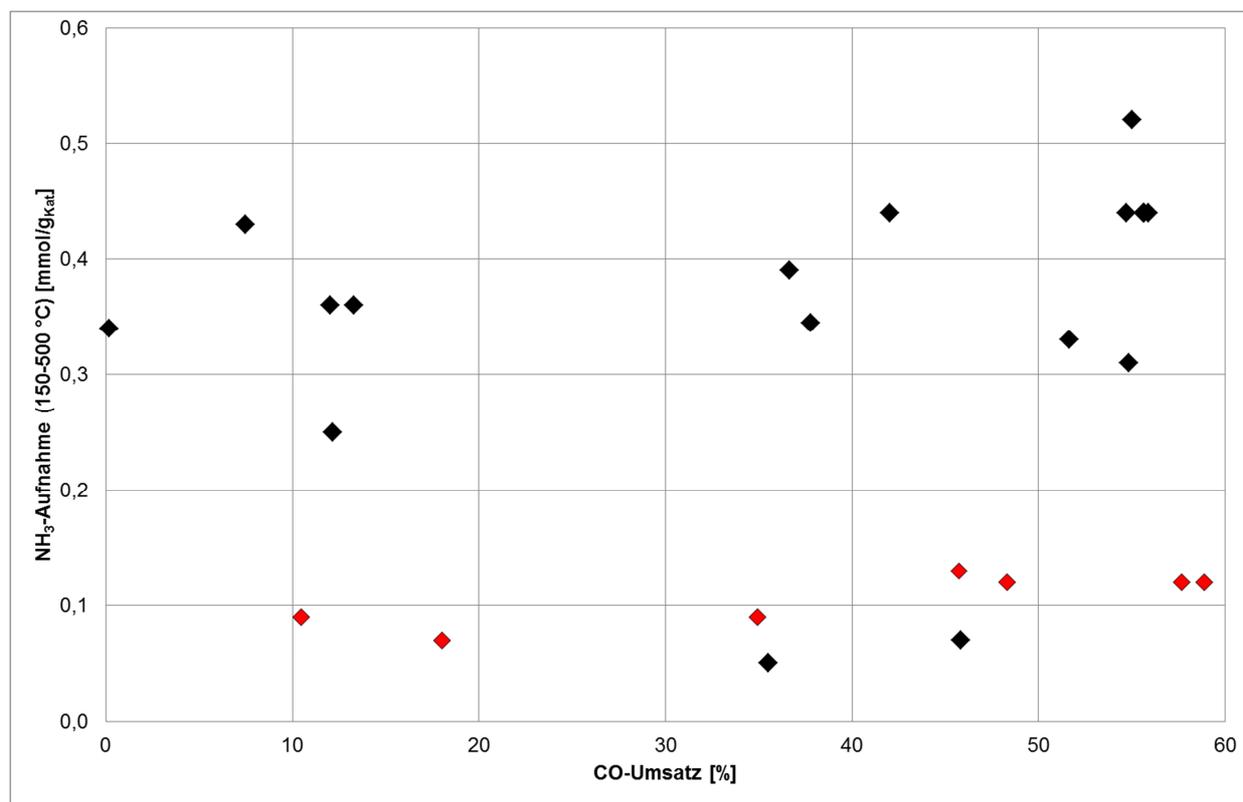
Es ist kein Einfluss von  $T_m$  auf die katalytische Aktivität zu erkennen. Dies kann damit erklärt werden, dass alle Katalysatoren, mit Ausnahme von CZA-Si-HT-S ( $T_m = 270$  °C), bei Temperaturen unter 250 °C reduziert werden. Das bedeutet, dass unter diesen Reaktionsbedingungen alle Katalysatoren bereits vollständig reduziert vorliegen. Ob ein Katalysator nun mehr oder weniger bereitwillig in situ vor der Reaktion reduziert wurde, spielt den Ergebnissen in Abbildung 59 zufolge im anschließenden Syntheseprozess keine Rolle mehr. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu zahlreichen Publikationen, in welchen beschrieben wird, dass Katalysatoren mit hoher Aktivität niedrige  $T_m$ -Werte zeigen (73; 75; 79; 101; 107; 109; 114). Flores et al. (78) zufolge korreliert die Reduktionstemperatur mit der Kristallitgröße der CuO-Partikel. Katalysatoren mit kleinen CuO-Kristalliten werden bei niedrigeren Temperaturen

reduziert als solche mit großen CuO-Kristalliten. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen und somit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit konnten Naik et al. (99) ebenfalls keinen Zusammenhang zwischen der Reduktionstemperatur und der katalytischen Aktivität feststellen.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Azidität einen Einfluss auf die katalytische Aktivität ausübt. Der Zusammenhang zwischen der Gesamtazidität und dem CO-Umsatz ist in Abbildung 60 und der zwischen schwacher Azidität und CO-Umsatz in Abbildung 61 gezeigt. Aus beiden Abbildungen geht hervor, dass die Azidität die katalytische Aktivität nicht beeinflusst.



**Abbildung 60:** Gegenüberstellung von Gesamtazidität und CO-Umsatz nach 3 h Standzeit. **Legende:** ♦ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da für die SiO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Azidität erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt.



**Abbildung 61: Gegenüberstellung von schwacher Azidität und CO-Umsatz nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da für die SiO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Azidität erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt.**

Bei der Diskussion um die Korrelation zwischen der Azidität und dem CO-Umsatz muss das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrier- und Dehydratisierungskatalysator unbedingt beachtet werden. So übt die Azidität laut Kim et al. (81), Mao et al. (87) und García-Trenco et al. (95) keinerlei Einfluss auf den CO-Umsatz aus, wenn der Anteil des Dehydratisierungskatalysators entweder ausreichend im Katalysatorsystem vorhanden ist oder aber über sehr aktive azide Zentren verfügt. In diesen Fällen ist die Methanol-Dehydratisierungsrate wesentlich höher als die Methanol-Bildungsrate und die Aktivität hängt allein von der Hydrierungsreaktion ab. Das Gegenteil ist der Fall bei Katalysatorsystemen, die nur über einen geringen Anteil an sauren Zentren verfügen. Ist die Aktivität der Dehydratisierungskomponente zu gering, so sinkt die DME-Selektivität und mit ihr der CO-Umsatz (85; 87). Die Ergebnisse in Abbildung 60 und in Abbildung

61 legen nahe, dass die getesteten Katalysatorsysteme über ausreichende und aktive Säurezentren verfügen, sodass der CO-Umsatz allein von der Aktivität des Methanol-Bildungsschritts abhängt.

Als nächstes wurde untersucht, ob die Azidität einen Einfluss auf die DME-Selektivität ausübt. Hierfür wurde die Gesamtazidität in Abbildung 62 und die schwache Azidität in Abbildung 63 gegen die DME-Selektivität aufgetragen. Interessanterweise lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Azidität und der DME-Selektivität feststellen.

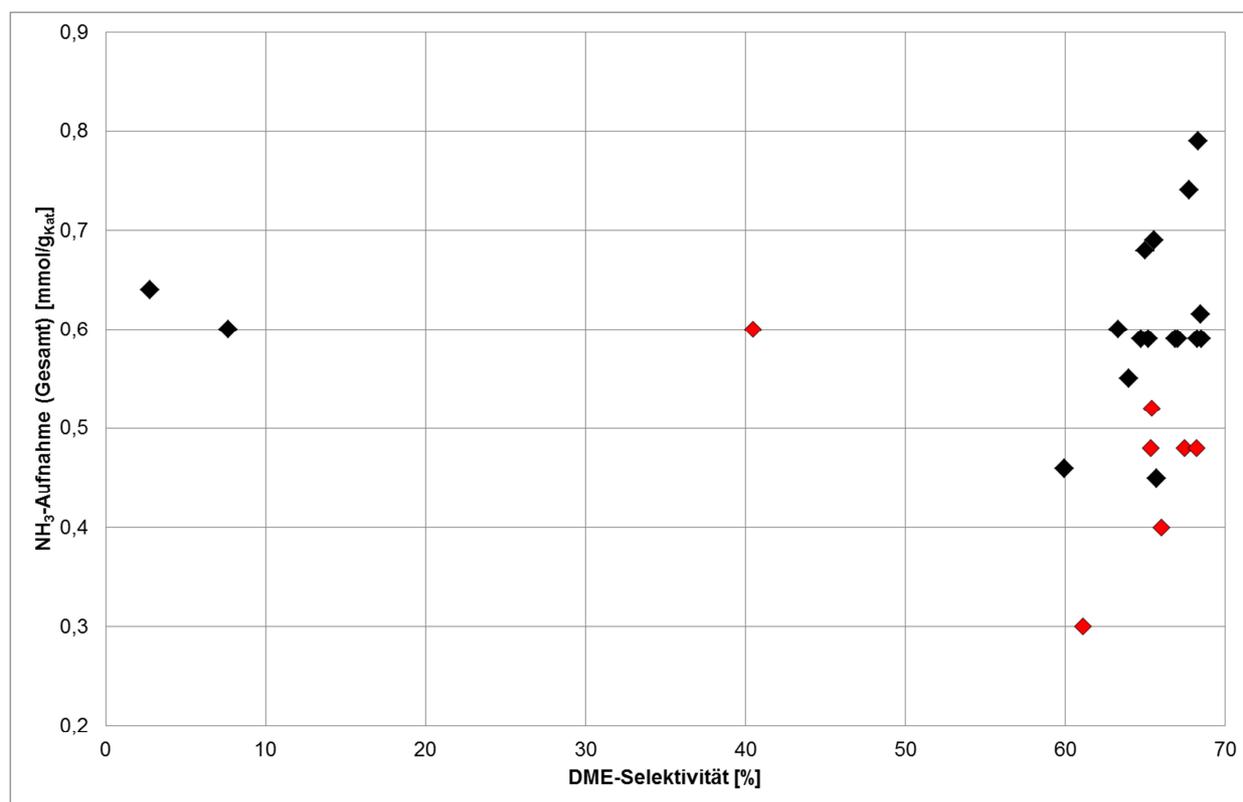
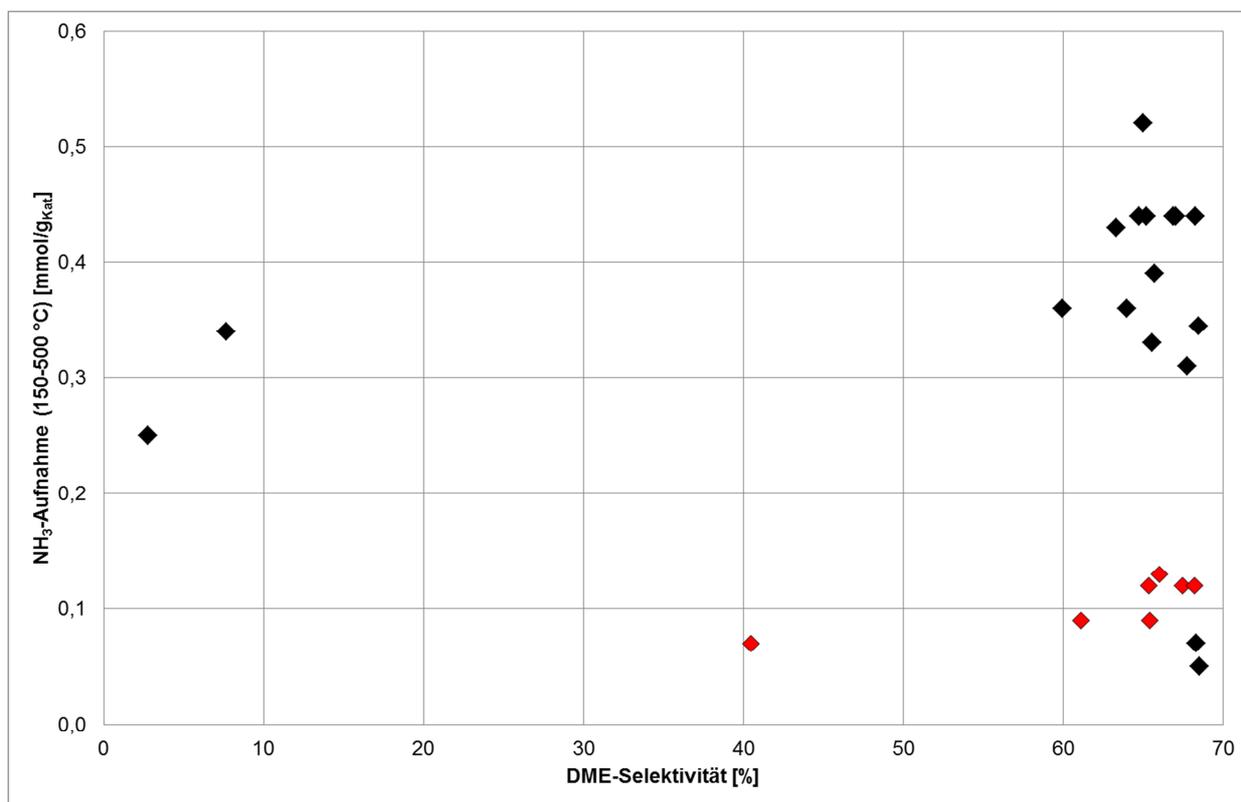


Abbildung 62: Gegenüberstellung von Gesamtazidität und DME-Selektivität nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da für die SiO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Azidität erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt.

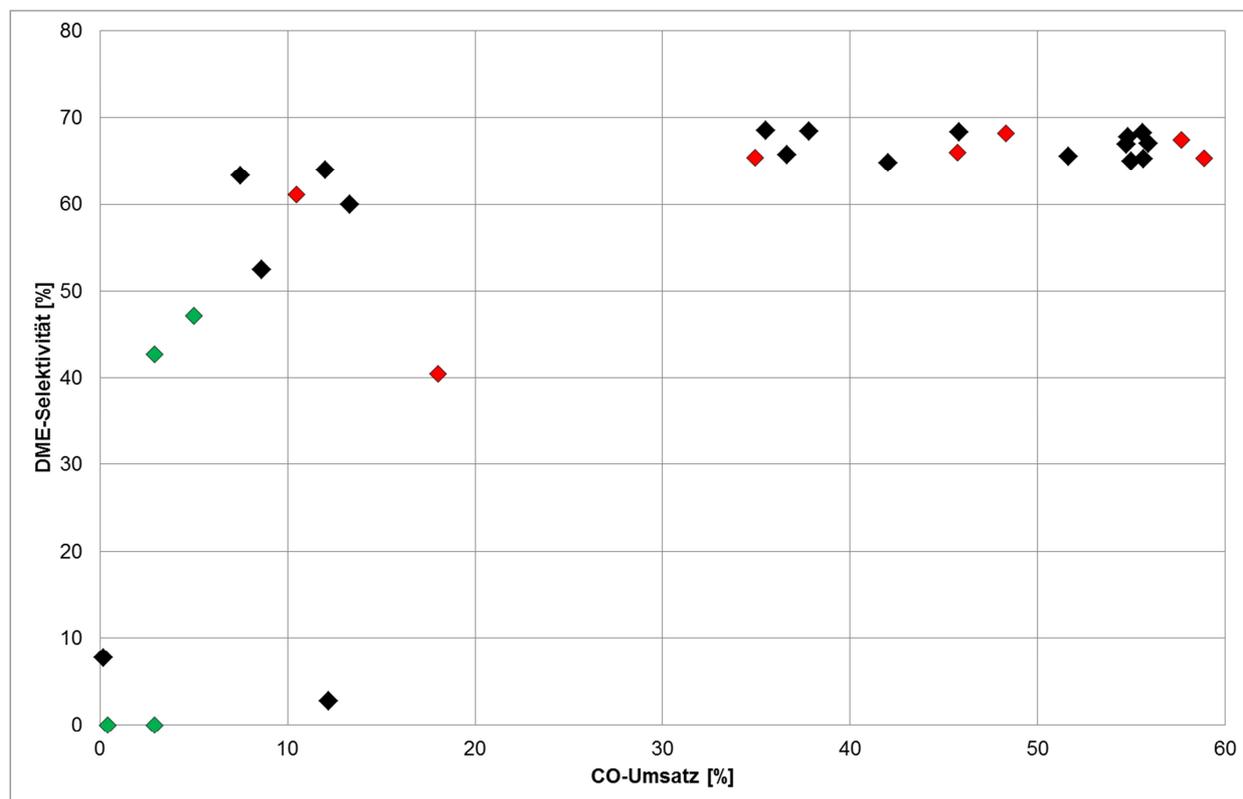


**Abbildung 63: Gegenüberstellung von schwacher Azidität und DME-Selektivität nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da für die SiO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Azidität erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt.**

Die Ergebnisse aus Abbildung 62 und Abbildung 63 deuten darauf hin, dass bei den verwendeten Katalysatorsystemen ausreichende Säurezentren zur Verfügung stehen, sodass die Azidität keinen Einfluss auf die DME-Selektivität zeigt. Wang et al. (82) zeigten, dass ein Schwellenwert für die Azidität besteht, welcher erreicht werden muss, um eine vollständige Dehydratisierung zu erreichen. Steigt die Azidität über diesen Wert hinaus, besitzt sie keine Auswirkung mehr auf die Selektivität.

In Abbildung 64 ist die DME-Selektivität gegen den CO-Umsatz aufgetragen. Die Daten lassen sich in zwei Bereiche trennen. Bei CO-Umsätzen über 30% wird bei allen Katalysatoren nahezu vollständige Dehydratisierung und somit eine hohe DME-Selektivität erreicht. Dies gilt nicht mehr für die Versuche, bei denen CO-Umsätze von

maximal 20% erhalten wurden. Hier liegt die DME-Selektivität bei maximal 64%, in den meisten Fällen jedoch weit niedriger. Die Daten aus Abbildung 64 deuten darauf hin, dass die DME-Selektivität hauptsächlich vom CO-Umsatz abhängt. Eine hohe katalytische Aktivität im Methanol-Bildungsschritt ist nicht nur für eine hohe Synthesegasumsetzung, sondern auch für eine gute Produktselektivität unabdingbar.



**Abbildung 64:** Gegenüberstellung von DME-Selektivität und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ◆ Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub>-Basis.

Dass hohe DME-Selektivitäten mit hohen CO-Umsätzen korrelieren, wurde ebenso von Mao et al. (87) und Ramos et al. (88) beschrieben. Es wird davon ausgegangen, dass die Hauptursache in einer geringen Aktivität der sauren Komponente liegt, welche zu einer verminderten Dehydratisierung führt. Dies würde bedeuten, dass das Katalysatorsystem nicht imstande ist, das gebildete Methanol vollständig zu DME zu

dehydratisieren, wodurch eine geringe DME-Selektivität erhalten wird. Zusätzlich sinkt der CO-Umsatz, da Methanol nun nicht mehr dem Gleichgewicht entzogen wird. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen jedoch, dass ausreichende aktive azide Zentren bei den getesteten Katalysatoren vorhanden sind, da weder ein Einfluss der Azidität auf CO-Umsatz noch auf DME-Selektivität beobachtet wurde. Der verminderte CO-Umsatz kann daher nicht durch ein Fehlen an sauren Zentren zustande gekommen sein. Wie bereits oben erwähnt, legen die Ergebnisse nahe, dass der CO-Umsatz die DME-Selektivität beeinflusst. Diese Annahme wird durch die Studie von Wang et al. (82) bestärkt. Wang et al. konnten am Beispiel zweier Katalysatoren, die die gleiche Anzahl an Säurezentren aufwiesen, zeigen, dass beim Katalysator mit dem geringeren CO-Umsatz ebenso die DME-Selektivität geringer war.

Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, werden den verschiedenen Katalysatoreigenschaften unterschiedliche Einflüsse zugesprochen. Ein absoluter Vergleich ist selten möglich, da die Reaktionsparameter sich von Studie zu Studie teilweise stark unterscheiden. So spielt zum einen das Gewichtsverhältnis zwischen der Hydrierkomponente und dem sauren Katalysator eine große Rolle. Andererseits üben Faktoren wie Temperatur, Druck und Verweilzeit ebenso einen Einfluss auf die Ergebnisse aus. Weiterhin ist auch die Wechselwirkung zwischen den verwendeten Katalysatorkomponenten nicht zu vernachlässigen.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die DME-Direktsynthese aus CO-reichem Synthesegas zum einen bifunktionale Katalysatoren hergestellt und zum anderen Mischkatalysatoren, basierend auf einem klassischen Methanolkatalysator und verschiedenen sauren Feststoffen, auf ihre Langzeitstabilität und Regenerierung hin untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wurden zeolith- und aluminiumoxidbasierte bifunktionale Katalysatoren über nass-chemische Verfahren hergestellt und charakterisiert. Es zeigte sich, dass die Präparationsmethode einen großen Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften hat und somit ebenfalls auf die katalytische Aktivität. Die Imprägnierung erwies sich sowohl bei den zeolith- als auch aluminiumoxidbasierten Systemen als die ungünstigste Synthesemethode, da sie zu Katalysatoren mit geringer Metalldispersion führte. Aktive Katalysatoren mit einer hohen Metalldispersion wurden bei den zeolithbasierten Systemen durch die Oxalat Ko-Fällung und bei den aluminiumoxidbasierten Systemen durch die Ko-Fällung/Sedimentation erhalten. TEM-Aufnahmen des über die Oxalat Ko-Fällung zeolithbasierten Katalysators zeigten, dass die Dehydratisierungs- und die Hydrierkomponente zwar im engen Kontakt zueinander stehen, sich jedoch nicht gegenseitig bedecken. Dies legt nahe, dass eine zu starke „Annäherung“ beider Komponenten unvorteilhaft ist und vermutlich zu geringerer Aktivität führt.

Weiterhin wurden verbrückte Cu/Zn-Komplexe und eine Cu/ZnO-Kolloidlösung hergestellt, welche auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufgetragen wurden. Die daraus hergestellten Katalysatoren zeigten lediglich eine geringe Aktivität. Trotz der durch den Komplex vorgegebenen räumlichen Fixierung gelang es nicht Katalysatoren mit einer gleichmäßigen Verteilung von  $\text{Cu}^0$  und ZnO auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu erhalten. Stattdessen zeigten die Katalysatoren große  $\text{Cu}^0$ -Partikel und somit kleine  $\text{Cu}^0$ -Oberflächen.

Mithilfe der Sol-Gel-Methode und der Hydrothermalsynthese wurden weitere bifunktionale Katalysatoren hergestellt. Bei diesen Katalysatoren wurde die oxidische

Form der Hydrierkomponente und der Dehydratisierungskomponente gleichzeitig im selben Syntheseschritt erhalten. Die Dehydratisierungskomponenten der bifunktionalen Katalysatoren, die über nass-chemische Verfahren oder durch Auftragung von verbrückten Cu/Zn-Komplexen und Cu/ZnO-Kolloidlösungen auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hergestellt wurden, wurden in ihrer aktiven Form mit der Hydrierkomponente in Verbindung gebracht. Die simultane Synthese von Hydrier- und Dehydratisierungskomponente bei den Sol-Gel- und hydrothermal hergestellten bifunktionalen Katalysatoren führte zu geringer katalytischer Aktivität. Der frühe Kontakt zwischen den beiden katalytischen Komponenten erwies sich als ungünstig, da so eine gegenseitige Blockierung der aktiven Zentren erfolgte. Die Katalysatoren zeigten eine geringe Metalldispersion und konnten teilweise nur erschwert in ihre aktive Form reduziert werden.

Zusätzlich wurden Katalysatoren mithilfe der FSP („Flame-spray pyrolysis“)-Methode hergestellt. Zunächst wurde ein Methanolkatalysator über FSP synthetisiert und getestet. Der Katalysator zeigte im Gemisch mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  einen hohen Synthesegasumsatz, eine sehr gute DME-Selektivität und eine gute Langzeitstabilität. Die erhaltenen Werte waren mit denen vergleichbar, die bei der Verwendung eines kommerziell verfügbaren Methanolkatalysators erhalten wurden. Weiterhin wurde ein bifunktionaler Katalysator mittels FSP hergestellt. Dieser zeigte trotz seiner guten Metalldispersion und aktiven  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche einen geringen CO-Umsatz. Mischte man ihn jedoch mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , so stieg der CO-Umsatz von 12 auf 38% an. Dieser Befund bestätigt die vorangehenden Ergebnisse, dass die simultane Synthese der Hydrier- und der Dehydratisierungskomponente zu geringer katalytischer Aktivität führt. Für eine hohe Aktivität bifunktionaler Systeme muss gewährleistet sein, dass beide Komponenten sich nicht gegenseitig bedecken und im engen, jedoch unabgeschirmten Kontakt zueinander stehen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein eigens hergestellter Methanolkatalysator im Mischsystem mit dem Zeolithen MFI400 und verschiedenen Aluminiumoxiden in seiner Langzeitstabilität untersucht. Die höchsten Umsätze wurden im Mischsystem mit MFI400 erhalten, gefolgt vom Mischsystem mit dem reinen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die Verwendung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , welches  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{AlPO}_4$  enthält, führte zu geringeren CO-Umsätzen. Die DME-Selektivität war bei allen Systemen sehr gut.

Nach 120 h Standzeit wurde die Reaktion unterbrochen und eine Katalysatorpassivierung und -regenerierung durchgeführt, um den Grund der Deaktivierung zu untersuchen und eine geeignete Regenerierungsmethode zu finden. Durch die Passivierung und Regenerierung erfolgte eine Erniedrigung der Aktivität bei allen Katalysatorsystemen mit Ausnahme des Systems mit SiO<sub>2</sub>-dotiertem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Kristallitgröße der Cu<sup>0</sup>-Partikel in diesem System änderte sich kaum und blieb unter 10 nm, wie die Untersuchung nach der Reaktion zeigte. Demnach übt der saure Katalysator einen großen Einfluss auf die Aktivität aus. Durch Verwendung eines Zeolithen können höhere CO-Umsätze erreicht werden und die Verwendung eines SiO<sub>2</sub>-dotierten Aluminiumoxids führt zu einem stabilen Katalysatorsystem, welches nicht durch den Passivierungs- und Regenerierungsprozess an Aktivität verliert.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Deaktivierung des Katalysatorsystems nicht durch eine mögliche Verkokung desselben verursacht wird, da einerseits lediglich Spuren von kohlenstoffhaltigen Verbindungen auf dem Katalysator nach der Reaktion gefunden wurden und andererseits die Behandlung des Katalysators mit O<sub>2</sub> während der Regenerierung zu einer Erhöhung des CO-Umsatzes hätte führen müssen. Die Ergebnisse deuten auf die Sinterung der aktiven Partikel als Grund für die Deaktivierung hin.

Bezüglich des Passivierungsprozesses wurde festgestellt, dass die verwendeten Methoden zu Aktivitätseinbußen führen. Weitere Versuche zeigten, dass die Regenerierungstemperatur nicht die Ursache dafür ist. Daher müssen mildere Bedingungen gefunden werden oder aber Stabilisatoren in die Katalysatoren beigemischt werden, sodass eine Passivierung ohne Aktivitätsverlust möglich ist.

Im letzten Kapitel wurde eine Korrelation zwischen den Eigenschaften aller getesteten Katalysatoren (bifunktionale und Mischsysteme) und dem CO-Umsatz bzw. der DME-Selektivität gefunden werden. Für den CO-Umsatz wurde festgestellt, dass er hauptsächlich von der Cu<sup>0</sup>-Oberfläche und der Größe der Cu<sup>0</sup>-Partikel abhängt. Je größer die aktive Cu<sup>0</sup>-Oberfläche bzw. je kleiner die Cu<sup>0</sup>-Partikel, desto höher der CO-Umsatz. Die übrigen Eigenschaften scheinen einen sehr geringen oder gar keinen Einfluss auf den CO-Umsatz zu haben.

Bezüglich der DME-Selektivität konnte keine Korrelation mit der Azidität des Katalysators festgestellt werden. Bei allen Katalysatorsystemen sind offensichtlich ausreichend Säurezentren vorhanden, sodass CO-Umsatz und DME-Selektivität hauptsächlich von der Aktivität der Hydrierkomponente abhängen. Diese Beobachtung wird bestärkt durch die Korrelation zwischen DME-Selektivität und CO-Umsatz. Solange der CO-Umsatz hoch ist, wird eine vollständige Dehydratisierung des Methanols zu DME erhalten. Bei niedrigen CO-Umsätzen wird keine vollständige Dehydratisierung erhalten und Nebenprodukte (Methanol, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe) werden gebildet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei aktiven bifunktionalen Katalysatoren die Hydrier- und die Dehydratisierungskomponente einen engen Kontakt zueinander aufweisen ohne sich jedoch gegenseitig und somit ihre aktiven Zentren zu bedecken. Die Wechselwirkung zwischen beiden Komponenten spielt nicht nur in bifunktionalen Katalysatoren eine wichtige Rolle, sondern auch in Mischsystemen, wie die Versuche zur Langzeitstabilität gezeigt haben. Durch geeignete Wahl des sauren Katalysators werden höhere CO-Umsätze erhalten und eine erhöhte Stabilität erreicht. Zukünftige Arbeiten sollten die Ursachen und die Wirkungsweise der Wechselwirkung zwischen den beiden aktiven Komponenten näher untersuchen. Ein tieferes Verständnis kann bei der Entwicklung hochaktiver und stabiler Katalysatoren helfen.

Die Ergebnisse der FSP-Katalysatoren sind vielversprechend. Es wurden CO-Umsätze erreicht, die sonst nur mit einem käuflichen Methanolkatalysator erhalten wurden. Hier können zukünftige Arbeiten eine Optimierung des Prozesses beinhalten, um aktivere Katalysatoren und damit noch höhere Ausbeuten zu erhalten. Weiterhin sollten zukünftige Arbeiten die Entwicklung eines aktiven bifunktionalen FSP-Katalysators beinhalten. Dies kann durch die Verwendung der Double-FSP-Methode erreicht werden. Hier wird in einer Flamme die Hydrier- und in der zweiten Flamme die Dehydratisierungskomponente hergestellt. Auf diese Weise kann die simultane Synthese beider Komponenten in einer Flamme vermieden und so ein effektiver und optimierter bifunktionaler Katalysator erhalten werden.

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

1. **Bolton, D.H.** *Chemie Ingenieur Technik*. 41, 1969, pp. 129-134.
2. **Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D.B., Weiss, G. and Witte, C.** *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry (online release)*. Weinheim : Wiley-VCH, 2012, pp. 1-27.
3. **Müller, M. and Hübsch, U.** *Ullmann`s Encyclopedia of Industriail Chemistry (online release)*. Weinheim : Wiley-VCH, 2012, pp. 305-308.
4. **Dwyer, F.G. and Schwartz, A.B.** *DE 2818831 A1* 1978.
5. **Dornhagen, H. and Müller, M.** *DE 3710501 A1* 1988.
6. *DME Industry and Association Overview*. **Taupy, J.A.** Stockholm, Sweden : International DME Association, 2010. 4th International DME Conference.
7. **Fleisch, T.H., Basu, A. and Sills, R.A.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 9, 2012, pp. 94-107.
8. **Wender, I.** *Fuel Processing Technology*. 48, 1996, pp. 189-297.
9. **Arpe, H.-J. and Weissermel, K.** *Industrielle Organische Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 2007.
10. **Purdy, K.R., Gorton, C.W. und Knight, J.A.** *US 4497637 A* 1985.
11. **Maschio, G., Lucchesi, A. and Stoppato, G.** *Bioresource Technology*. 48, 1994, pp. 119-126.
12. **Holden, C.** *Science*. 227, 1985, p. 1018.
13. **Hall, D.O., Mynick, H.E. and Williams, R.H.** *Nature*. 353, 1991, pp. 11-12.
14. **Rösch, C. and Kaltschmitt, M.** *Biomass and Bioenergy*. 16, 1999, pp. 347-356.

15. **Parrika, M.** *Biomass and Bioenergy*. 27, 2004, pp. 613-620.
16. **Kintisch, E.** *Science*. 320, 2008, pp. 306-308.
17. **Anton, C. and Steinicke, H.** *Bioenergy - Chances and limits*. Halle (Saale) : German National Academy of Sciences Leopoldina, 2012.
18. **Kumar, A., Jones, D.J. and Hanna, M.A.** *Energies*. 2, 2009, pp. 556-581.
19. **Rapagna, S. and Latif, A.** *Biomass and Bioenergy*. 12, 1997, pp. 281-288.
20. **Luo, S., Xiao, B., Guo, X., Hu, Z., Liu, S. and He, M.** *International Journal of Hydrogen Energy*. 34, 2009, pp. 1260-1264.
21. **Bridgwater, A.V. and Peacocke, G.V.C.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4, 2000, pp. 1-73.
22. **Dahmen, N., Dinjus, E. and Henrich, E.** Synthesekraftstoffe aus Biomasse. [book auth.] T. Bührke and R. Wengenmayr. *Erneuerbare Energie*. Weinheim : Wiley-VCH, 2007, pp. 59-63.
23. **Hanaoka, T., Inoue, S., Uno, S., Ogi, T. and Minowa, T.** *Biomass and Bioenergy*. 28, 2005, pp. 69-76.
24. **Kruse, A., Krupka, A., Schwarzkopf, V., Gamard, C. and Henningsen, T.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 44, 2005, pp. 3013-3020.
25. **Han, J. and Kim, H.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 12, 2008, pp. 397-416.
26. **Devi, L., Ptasinski, K.J. and Janssen, J.J.G.** *Biomass and Bioenergy*. 24, 2003, pp. 125-140.
27. **Sutton, D., Kelleher, B. and Ross, J.R.H.** *Fuel Processing Technology*. 73, 2001, pp. 155-173.
28. **Timm, B.** *Chemie-Ingenieur-Technik*. 35, 1963, pp. 817-880.
29. **Haber, F. and Le Rossignol, R.** *US 1006206 A* 1911.

30. **Bosch, C. and Mittasch, A.** *US 1083585 A* 1914.
31. **Fischer, F. and Tropsch, H.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B series)*. 59, 1926, pp. 830-831.
32. **Cornils, B., Herrmann, W.A. and Rasch, M.** *Angewandte Chemie*. 106, 1994, pp. 2219-2238.
33. **Olah, G.A., Goeppert, A. and Surya Prakash, G.K.** *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Weinheim : Wiley-VCH, 2006.
34. **Mittasch, A., Pier, M. and Winkler, K.** *DE 415686 C* 1925.
35. **Kagan, Y.B., Rozovskii, A.Y., Lin, G.I., Slivinskii, E.V., Loktev, S.M., Liberov, L.G. and Bashkirov, A.N.** *Kinetika i Kataliz*. 16, 1975, p. 809.
36. **Kagan, Y.B., Liberov, L.G., Slivinskii, E.V., Lin, G.I., Rozovskii, A.Y. and Bashkirov, A.N.** *Doklady Akademii nauk SSSR, Ser. Khim.* 221, 1975, p. 1093.
37. **Rozovskii, A.Y., Lin, G.I., Liberov, L.B., Slivinskii, E.V., Loktev, S.M., Kagan, Y.B. and Bashkirov, A.N.** *Kinetika i Kataliz*. 18, 1977, p. 691.
38. **Herman, R.G., Klier, K., Simmons, G.W., Finn, B.P., Bulko, J.B. and Kobylinski, T.P.** *Journal of Catalysis*. 56, 1979, pp. 407-429.
39. **Dominquez, J.M., Simmons, G.W. and Klier, K.** *Journal of Molecular Catalysis*. 20, 1983, pp. 369-385.
40. **Klier, K.** Methanol Synthesis. [book auth.] D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz. *Advances in Catalysis*. 1983, Vol. 31, pp. 243-314.
41. **Chinchen, G.C., Denny, P.J., Parker, D.G., Spencer, M.S. and Whan, D.A.** *Applied Catalysis*. 30, 1987, pp. 333-338.
42. **Thomas, J.M. and Thomas, W.J.** *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim : Wiley-VCH, 1996.
43. **Bart, J.C.J. and Sneed, R.P.A.** *Catalysis Today*. 2, 1987, pp. 1-124.

- 
44. **Nishida, K., Atake, I., Li, D., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T. and Takehira, K.** *Applied Catalysis A: General*. 337, 2008, pp. 48-57.
45. **Baltes, C., Vukojević, S. and Schüth, F.** *Journal of Catalysis*. 258, 2008, pp. 334-344.
46. **Okamoto, Y., Fukino, K., Imanaka, T. and Teranishi, S.** *Journal of Physical Chemistry*. 87, 1983, pp. 3740-3747.
47. **Okamoto, Y., Fukino, K., Imanaka, T. and Teranishi, S.** *Journal of Physical Chemistry*. 87, 1983, pp. 3747-3754.
48. **Viitanen, M.M., Jansen, W.P.A., van Welzenis, R.G., Brongersma, H.H., Brands, D.S., Poels, E.K. and Bliiek, A.** *Journal of Physical Chemistry B*. 103, 1999, pp. 6025-6029.
49. **Waugh, K.C.** *Catalysis Today*. 15, 1992, pp. 51-75.
50. **Tohji, K., Udagawa, Y., Mizushima, T. and Ueno, A.** *Journal of Physical Chemistry*. 89, 1985, pp. 5671-5676.
51. **Clausen, B.S., Lengeler, B., Rasmussen, B.S., Niemann, W. and Topsøe, H.** *Journal de Physique Colloques*. 8, 1986, pp. 237-242.
52. **Robinson, W.R.A.M. and Mol, J.C.** *Applied Catalysis*. 60, 1990, pp. 73-86.
53. **Kasatkin, I., Kurr, P., Kniep, B., Trunschke, A. and Schlögl, R.** *Angewandte Chemie International Edition*. 46, 2007, pp. 7324-7327.
54. **Kurtz, M., Wilmer, H., Genger, T., Hinrichsen, O. and Muhler, M.** *Catalysis Letters*. 86, 2003, pp. 77-80.
55. **Behrens, M., Studt, F., Kasatkin, I., Kühl, S., Hävecker, M., Abild-Pedersen, F., Zander, S., Girgsdies, F., Kurr, P., Kniep, B.-L., Tovar, M., Fischer, R.W., Nørskov, J.K. and Schlögl, R.** *Science*. 336, 2012, pp. 893-897.
56. **Chang, C.D. and Silvestri, A.J.** *Journal of Catalysis*. 47, 1977, pp. 249-259.

- 
57. **Stöcker, M.** *Microporous and Mesoporous Materials*. 29, 1999, pp. 3-48.
58. **Ratnasamy, C. and Wagner, J.P.** *Catalysis Reviews*. 51, 2009, pp. 325-440.
59. **Pagani, G.** *DE 2362944 A1* 1974.
60. **Fujimoto, K., Asami, K., Shikada, T. and Tominaga, H.** *Chemistry Letters*. 13, 1984, pp. 2051-2054.
61. **Peng, X.D., Wang, A.W., Toseland, B.A. and Tijm, P.J.A.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 38, 1999, pp. 4381-4388.
62. **Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T. and Ohno, Y.** *Journal of Natural Gas Chemistry*. 12, 2003, pp. 219-227.
63. *Introduction of KOGAS's Activities on DME.* **Cho, W.** Stockholm, Sweden : International DME Association, 2010. 4th International DME Conference.
64. **Stiefel, M.** Dissertation. *Dimethylether-Direktsynthese aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas*. Heidelberg, Germany : 2010.
65. **Jain, J.R. and Pillai, C.N.** *Journal of Catalysis*. 9, 1967, pp. 322-330.
66. **Padmanabhan, V.R. and Eastburn, F.J.** *Journal of Catalysis*. 24, 1972, pp. 88-91.
67. **Schiffino, R.S. and Merrill, R.P.** *Journal of Physical Chemistry*. 97, 1993, pp. 6425-6435.
68. **Blaszowski, S.R. and van Santen, R.A.** *Journal of Physical Chemistry B*. 101, 1997, pp. 2292-2305.
69. *DME Fundamentals Tutorial.* **Sills, R.A. and Fleisch, T.H.** Ann Arbor, USA : International DME Association, 2013. 5th International DME Conference.
70. **Semelsberger, T.A., Borup, R.L. and Greene, H.L.** *Journal of Power Sources*. 156, 2006, pp. 497-511.

71. www.aboutdme.org. [Online] Juni 7, 2013. [Cited: Juli 27, 2013.]  
[http://www.aboutdme.org/aboutdme/files/ccLibraryFiles/Filename/000000002372/Release\\_Volvo\\_2013-06-06.pdf](http://www.aboutdme.org/aboutdme/files/ccLibraryFiles/Filename/000000002372/Release_Volvo_2013-06-06.pdf).
72. **Renk, C.P.** Dissertation. *Die einstufige Dimethylether-Synthese aus Synthesegas*. Karlsruhe, Germany : 2009.
73. **Tan, Y., Xie, H., Cui, H., Han, Y. and Zhong, B.** *Catalysis Today*. 104, 2005, pp. 25-29.
74. **Kim, E.J., Park, N.-K., Han, G.B., Ryu, S.O. and Lee, T.J.** *Process Safety and Environmental Protection*. 84, 2006, pp. 469-475.
75. **Venugopal, A., Palgunadi, J., Jung, K.D., Joo, O.-S. and Shin, C.-H.** *Catalysis Letters*. 123, 2008, pp. 142-149.
76. **Venugopal, A., Palgunadi, J., Deog, J.K., Joo, O.-S. and Shin, C.-H.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 302, 2009, pp. 20-27.
77. **Palgunadi, J., Yati, I. and Jung, K.D.** *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 101, 2010, pp. 117-128.
78. **Flores, J.H., Peixoto, D.P.B., Appel, L.G., de Avillez, R.R. and Pais da Silva, M.I.** *Catalysis today*. 172, 2011, pp. 218-225.
79. **Li, Z., Li, J., Yang, C. and Wu, J.** *Journal of Natural Gas Chemistry*. 21, 2012, pp. 360-365.
80. **Joo, O.-S., Jung, K.-D. and Han, S.H.** *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 23, 2002, pp. 1103-1105.
81. **Kim, J.-H., Park, M.J., Kim, S.J., Joo, O.-S. and Jung, K.-D.** *Applied Catalysis A: General*. 264, 2004, pp. 37-41.
82. **Wang, L., Qi, Y., Wei, Y., Fang, D., Meng, S. and Liu, Z.** *Catalysis Letters*. 106, 2006, pp. 61-66.

- 
83. **Xu, Q., Lan, P., Huang, K. and Yan, Y.** *Petroleum Science and Technology*. 29, 2011, pp. 1080-1092.
84. **Mao, D., Xia, J., Chen, Q. and Lu, G.** *Catalysis Communications*. 10, 2009, pp. 620-624.
85. **Xia, J., Mao, D., Zhang, B., Chen, Q. and Tang, Y.** *Catalysis Letters*. 98, 2004, pp. 235-240.
86. **Xia, J., Mao, D., Xu, N., Chen, Q., Zhang, Y. and Tang, Y.** *Chemistry Letters*. 33, 2004, pp. 1456-1457.
87. **Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B., Song, Q. and Chen, Q.** *Journal of Catalysis*. 230, 2005, pp. 140-149.
88. **Ramos, F.S., Duarte de Farias, A.M., Borges, L.E.P., Monteiro, J.L., Fraga, M.A., Sousa-Aguiar, E.F. and Appel, L.G.** *Catalysis Today*. 101, 2005, pp. 39-44.
89. **Fei, J., Hou, Z., Zhu, B., Lou, H. and Zheng, X.** *Applied Catalysis A: General*. 304, 2006, pp. 49-54.
90. **Jin, D., Zhu, B., Hou, Z., Fei, J., Lou, H. and Zheng, X.** *Fuel*. 86, 2007, pp. 2707-2713.
91. **Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B. and Lu, G.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 250, 2006, pp. 138-144.
92. **Mao, D., Xia, J., Zhang, B. and Lu, G.** *Energy Conversion and Management*. 51, 2010, pp. 1134-1139.
93. **Yoo, K.S., Kim, J.-H., Park, M.-J., Kim, S.-J., Joo, O.-S. and Jung, K.-D.** *Applied Catalysis A: General*. 330, 2007, pp. 57-62.
94. **Moradi, G.R., Ghanei, R. and Yaripour, F.** *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 92, 2007, pp. 137-145.
95. **García-Trenco, A. and Martínez, A.** *Applied Catalysis A: General*. 411-412, 2012, pp. 170-179.

- 
96. **Li, J.-L., Zhang, X.-G. and Inui, T.** *Applied Catalysis A: General*. 147, 1996, pp. 23-33.
97. **Ge, Q., Huang, Y., Qiu, F. and Li, S.** *Applied Catalysis A: General*. 167, 1998, pp. 23-30.
98. **Moradi, G.R., Nosrati, S. and Yaripour, F.** *Catalysis Communications*. 8, 2007, pp. 598-606.
99. **Naik, S.P., Du, H., Wan, H., Bui, V., Miller, J.D. and Zmierczak, W.** *Industrial Engineering and Chemistry Research*. 47, 2008, pp. 9791-9794.
100. **García-Trenco, A., Vidal-Moya, A. and Matínez, A.** *Catalysis Today*. 179, 2012, pp. 43-51.
101. **Fei, J.-H., Yang, M.-X., Hou, Z.-Y. and Zheng, X.-M.** *Energy and Fuels*. 18, 2004, pp. 1584-1587.
102. **Fei, J.-H., Tang, X.-J., Huo, Z.-Y., Luo, H. and Zheng, X.-M.** *Catalysis Communications*. 7, 2006, pp. 827-831.
103. **Tang, X.-J., Fei, J.-H., Hou, Z.-Y., Zheng, X.-M. and Lou, H.** *Energy and Fuels*. 22, 2008, pp. 2877-2884.
104. **Qi, G.-X., Zheng, X.-M., Fei, J.-F., and Hou, Z.-Y.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 176, 2001, pp. 195-203.
105. **Jia, M., Li, W., Xu, H., Hou, S., Yu, C. and Ge, Q.** *Catalysis Letters*. 84, 2002, pp. 31-35.
106. **Sun, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S. and Xu, X.** *Applied Catalysis A: General*. 252, 2003, pp. 243-249.
107. **Sun, K., Lu, W., Wang, M. and Xu, X.** *Catalysis Communications*. 5, 2004, pp. 367-370.
108. **Khandan, N., Kazemeini, M. and Aghaziarati, M.** *Catalysis Letters*. 129, 2009, pp. 111-118.

- 
109. **Kang, S.-H., Bae, J.W., Kim, H.-S., Dhar, G.M. and Jun, K.-W.** *Energy and Fuels*. 24, 2010, pp. 804-810.
110. **Kang, S.-H., Bae, J.W., Jun, K.-W. and Potdar, H.S.** *Catalysis Communications*. 9, 2008, pp. 2035-2039.
111. **Bae, J.W., Kang, S.-H., Lee, Y.-J. and Jun, K.-W.** *Applied Catalysis B: Environmental*. 90, 2009, pp. 426-435.
112. **Bae, J.W., Kang, S.-H., Lee, Y.-J. and Jun, K.-W.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15, 2009, pp. 566-572.
113. **Bae, J.-W., Potdar, H.S., Kang, S.-H. and Jun, K.-W.** *Energy and Fuels*. 22, 2008, pp. 223-230.
114. **Sai Prasad, P.S., Bae, J.W., Kang, S.-H., Lee, Y.-J. and Jun, K.-W.** *Fuel Processing Technology*. 89, 2008, pp. 1281-1286.
115. **Baek, S.-C., Kang, S.-H., Bae, J.W., Lee, Y.-J., Lee, D.-H. and Lee, K.-Y.** *Energy and Fuels*. 25, 2011, pp. 2438-2443.
116. **Jung, J.W., Lee, Y.J., Um, S.H., Yoo, P.J., Lee, D.H., Jun, K.-W. and Bae, J.W.** *Applied Catalysis B: Environmental*. 126, 2012, pp. 1-8.
117. **Gao, Z., Huang, W., Yin, L., Hao, L. and Xie, K.** *Catalysis Letters*. 127, 2009, pp. 354-359.
118. **Gao, Z., Huang, W., Yin, L. and Xie, K.** *Fuel Processing Technology*. 90, 2009, pp. 1442-1446.
119. **Jiang, H., Bongard, H., Schmidt, W. and Schüth, F** *Microporous and Mesoporous Materials*. 164, 2012, pp. 3-8.
120. **Yang, G., Tsubaki, N., Shamoto, J., Yoneyama, Y. and Zhang, Y.** *Journal of the American Chemical Society*. 132, 2010, pp. 8129-8136.
121. **Yang, G., Thongkam, M., Vitidsant, T., Yoneyama, Y., Tan, Y. and Tsubaki, N.** *Catalysis Today*. 171, 2011, pp. 229-235.

- 
122. **Zha, F., Ding, J., Chang, Y., Ding, J., Wang, J. and Ma, J.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 51, 2012, pp. 345-352.
123. **Nie, R., Lei, H., Pan, S., Wang, L., Fei, J. and Hou, Z.** *Fuel*. 96, 2012, pp. 419-425.
124. **Li, Q., Xin, C. and Lian, P.** *Petroleum Science and Technology*. 30, 2012, pp. 2187-2195.
125. **Wang, Y., Wang, W., Chen, Y., Ma, J., Zheng, J. and Li, R.** *Chemistry Letters*. 42, 2013, pp. 335-337.
126. **Peng, X.D., Toseland, B.A. and Underwood, R.P.** *Studies in Surface Science and Catalysis*. 111, 1997, pp. 175-182.
127. **Luan, Y., Xu, H., Li, W. and Hou, S.** *Catalysis Letters*. 115, 2007, pp. 23-26.
128. **Barbosa, F.S.R., Ruiz, V.S.O., Monteiro, J.L.F., de Avillez, R.R., Borges, L.E.P. and Appel, L.G.** *Catalysis Letters*. 126, 2008, pp. 173-178.
129. **Wang, D.-S., Tan, Y.-S., Han, Y.-Z. and Tsubaki, N.** *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 36, 2008, pp. 171-175.
130. **Zhang, H., Wei, L. and Xiao, W.** *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 10, 2012, pp. 1-18.
131. **Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., Goguet, A. and Saih, Y.** *Chemical Engineering Journal*. 203, 2012, pp. 201-211.
132. **Aguayo, A.T., Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M. and Bilbao, J.** *Catalysis Today*. 106, 2005, pp. 265-270.
133. **Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., Gayubo, A.G. and Aguayo, A.T.** *Industrial and Chemical Engineering Research*. 47, 2008, pp. 2238-2247.
134. **Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M. and Bilbao, J.** *Applied Catalysis B: Environmental*. 94, 2010, pp. 108-116.

135. **Evans, J.W., Wainwright, M.S., Bridgewater, A.J. and Young, D.J.** *Applied Catalysis*. 7, 1983, pp. 75-83.
136. **Scherrer, P.** *Göttinger Nachrichten Gesellschaft*. 2, 1918, pp. 98-100.
137. **Schubert, D.M., Natan, D.T. and Knobler, C.B.** *Inorganica Chimica Acta*. 362, 2009, pp. 4832-4836.
138. **You, Z.-L., Lu, Y., Zhang, N., Ding, B.-W., Sun, H., Hou, P. and Wang, C.** *Polyhedron*. 30, 2011, pp. 2186-2194.
139. **Schröder, J.** Dissertation. *Direktsynthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas*. Heidelberg, Germany : 2012.
140. **Takeishi, K. and Suzuki, H.** *Applied Catalysis A: General*. 260, 2004, pp. 111-117.
141. **Mädler, L., Kammler, H.K., Mueller, R. and Pratsinis, S.E.** *Aerosol Science*. 33, 2002, pp. 369–389.
142. **Teoh, W.Y., Amal, R. and Mädler, L.** *Nanoscale*. 2, 2010, pp. 1324–1347.
143. **Schimmoeller, B., Pratsinis, S.E. and Baiker, A.** *ChemCatChem*. 3, 2011, pp. 1234-1256.
144. **Matulewicz, E.R.A., de Keijser, M.S., Mol, J.C. and Kapteij, F.** *Thermochimica Acta*. 72, 1984, pp. 111-116.
145. **Lindström, B., Pettersson, L.J. and Menon, P.G.** *Applied Catalysis A: General*. 234, 2002, pp. 111-125.
146. **Grunwaldt, J.-D., Kimmerle, B., Hannemann, S., Baiker, A., Boye, P. and Schroer, C.G.** *Journal of Materials Chemistry*. 17, 2007, pp. 2603-2606.
147. **Shimokawabe, M., Asakawa, H. and Takezawa, N.** *Applied Catalysis*. 59, 1990, pp. 45-58.
148. **Flores, J.H. and Pais da Silva, M.I.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 322, 2008, pp. 113-123.

149. **Marcelin, G.** Techniques for measuring zeolite acidity. [book auth.] J.J. Spivey and S.K. Agarwal. *Catalysis: Volume 10*. Online Edition : Royal Society of Chemistry, 1993, pp. 83-101.
150. **Meland, H., Johannessen, T., Arstad, B., Venvik, H.J., Rønning, M. and Holmen, A.** *Studies in Surface Science and Catalysis*. 162, 2006, pp. 985-992.
151. **Huber, F., Meland, H., Rønning, M., Venvik, H. and Holmen, A.** *Topics in Catalysis*. 45, 2007, pp. 101-104.
152. **Kam, R., Selomulya, C., Amal, R. and Scott, J.** *Journal of Catalysis*. 273, 2010, pp. 73-81.
153. **Jensen, J.R., Johannesssen, T., Wedel, S. and Livbjerg, H.** *Journal of Catalysis*. 218, 2003, pp. 67-77.
154. **Lima, A.A.G., Nele, M., Moreno, E.L. and Andrade, H.M.C.** *Applied Catalysis A: General*. 171, 1998, pp. 31-43.
155. **Merzlikin, S.V., Tolkachev, N.N., Briand, L.E., Strunskus, T., Wöll, C., Wachs, I.E. and Grünert, W.** *Angewandte Chemie International Edition*. 49, 2010, pp. 8037-8041.
156. **Bluhm, H., Hävecker, M., Kleimenov, E., Knop-Gericke, A., Liskowski, A., Schlögl, R. and Su, D. S.** *Topics in Catalysis*. 23, 2003, pp. 99-107.
157. **Schwidder, M., Santhosh Kumar, M., Bentrup, U., Pérez-Ramírez, J., Brückner, A. and Grünert, W.** *Microporous and Mesoporous Materials*. 111, 2008, pp. 124-133.
158. **Rofer-DePoorter, C.K.** *Chemical Reviews*. 81, 1981, pp. 447-474.
159. **Jun, K.-W., Lee, H.-S., Roh, H.-S. and Park, S.-E.** *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 23, 2002, pp. 803-806.
160. **Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. and Perregaard, J.** *Catalysis Communications*. 6, 2005, pp. 147-152.

161. **Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. and Perregaard, J.** *Catalysis Communications*. 6, 2005, pp. 542-549.
162. **Yaripour, F., Mollavalli, M., Mohammadi Jam, Sh. and Atashi, H.** *Energy and Fuels*. 23, 2009, pp. 1896-1900.
163. **Brake, L.D.** *US 4605788 A* 1986.
164. **Peng, X.-D., Parris, G.E., Toseland, B.A. and Battavio, P.J.** *US 5753716 A* 1998.
165. **Chinchen, G.C., Waugh, K.C. and Whan, D.A.** *Applied Catalysis*. 25, 1986, pp. 101-107.
166. **Pan, W.X., Cao, R., Roberts, D.L. and Griffin, G.L.** *Journal of Catalysis*. 114, 1988, pp. 440-446.
167. **Ahmad, R., Hellinger, M., Buchholz, M., Sezen, H., Gharnati, L., Wöll, C, Sauer, J., Döring, M., Grunwaldt, J.-D. and Arnold, U.** *Catalysis Communications*. 43, 2014, pp. 52-56.

## 8. ANHANG

### 8.1. GASANALYTIK

Die Charakterisierung der Gase erfolgte mit einem GC (HP 6890, Agilent), welches mit zwei Säulen und zwei Detektoren ausgestattet war. Alle Komponenten wurden am Anfang über Säule 1 (RT®-U-Bond) geleitet; Säule 2 (RT-MSieve 5A) konnte optional hinzu geschaltet werden. Als Trägergas wurde Ar mit einem Split-Verhältnis von 20:1 verwendet. Die Gasproben wurden über einen Injektor bei 200 °C und einem Druck von 347.5 kPa in die Säulen eingeführt. Der Gesamtfluss in der Säule betrug 2 ml/min (konstanter Fluss). Zu Beginn der Messung betrug die Ofentemperatur 70 °C. Diese wurde im Verlauf der Messung mit 10 °C/min auf 150 °C geheizt. Die Ventilschaltung ist in Tabelle 38 zusammengefasst.

**Tabelle 38: Ventilschaltung am GC während der Messung**

t [min]	Ventil	Position	Handlung
<b>0.00</b>	1	On	Spülen der Probenschleife (Säule 1 isoliert)
<b>0.50</b>	2	Off	Säule 2 in Reihe
<b>0.50</b>	1	Off	Injektion der Probe (Säule 1 integriert)
<b>1.35</b>	2	On	Säule 2 isoliert
<b>1.74</b>	2	Off	Säule 2 in Reihe
<b>6.95</b>	2	On	Säule 2 isoliert

Zur Identifizierung der einzelnen Komponenten wurden zwei Detektoren verwendet. Die Gase H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> wurden an einem WLD detektiert, während DME, Methanol, Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, i-Butan und Buten an einem FID identifiziert wurden. Kohlenwasserstoffe mit C ≥ 5 wurden nicht hergestellt.

## 8.2. PULVERDIFFRAKTOGRAMME

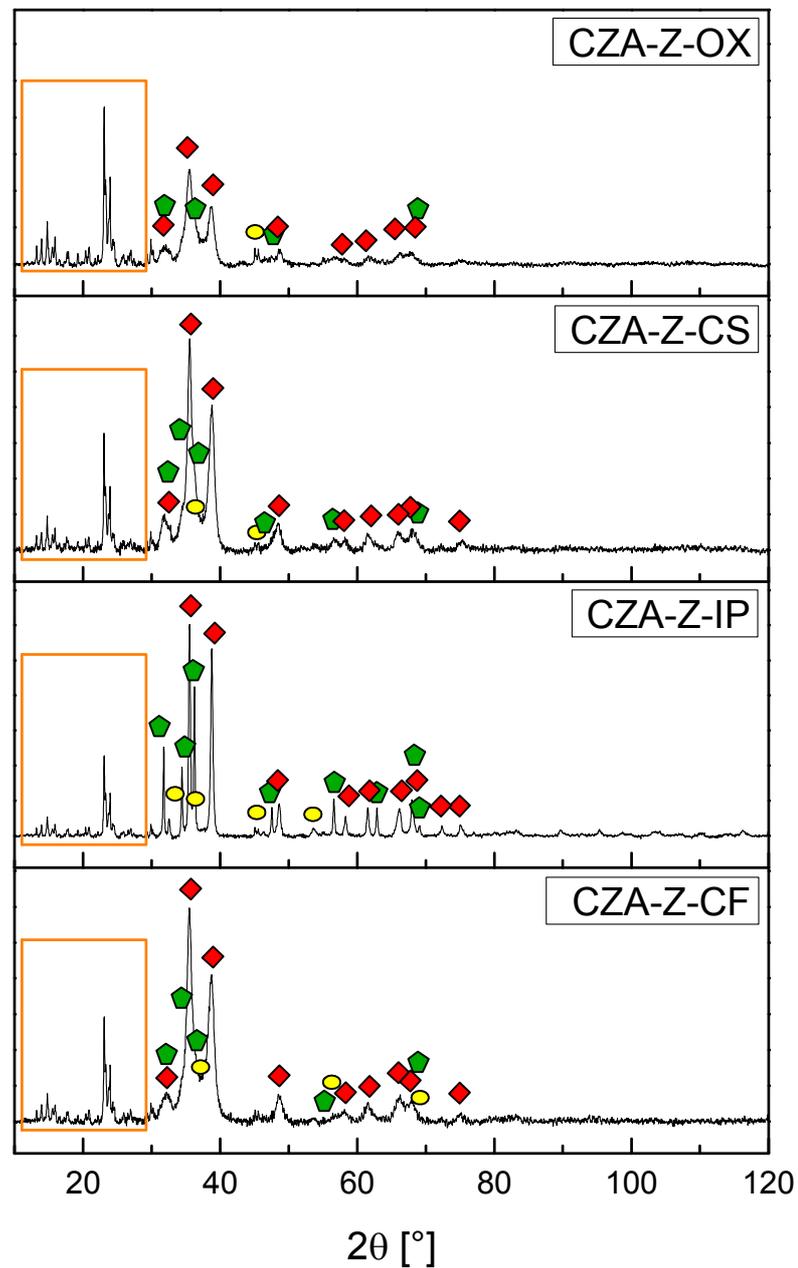


Abbildung 65: Pulverdiffraktogramme der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacklozenge$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\square$  Zeolith.

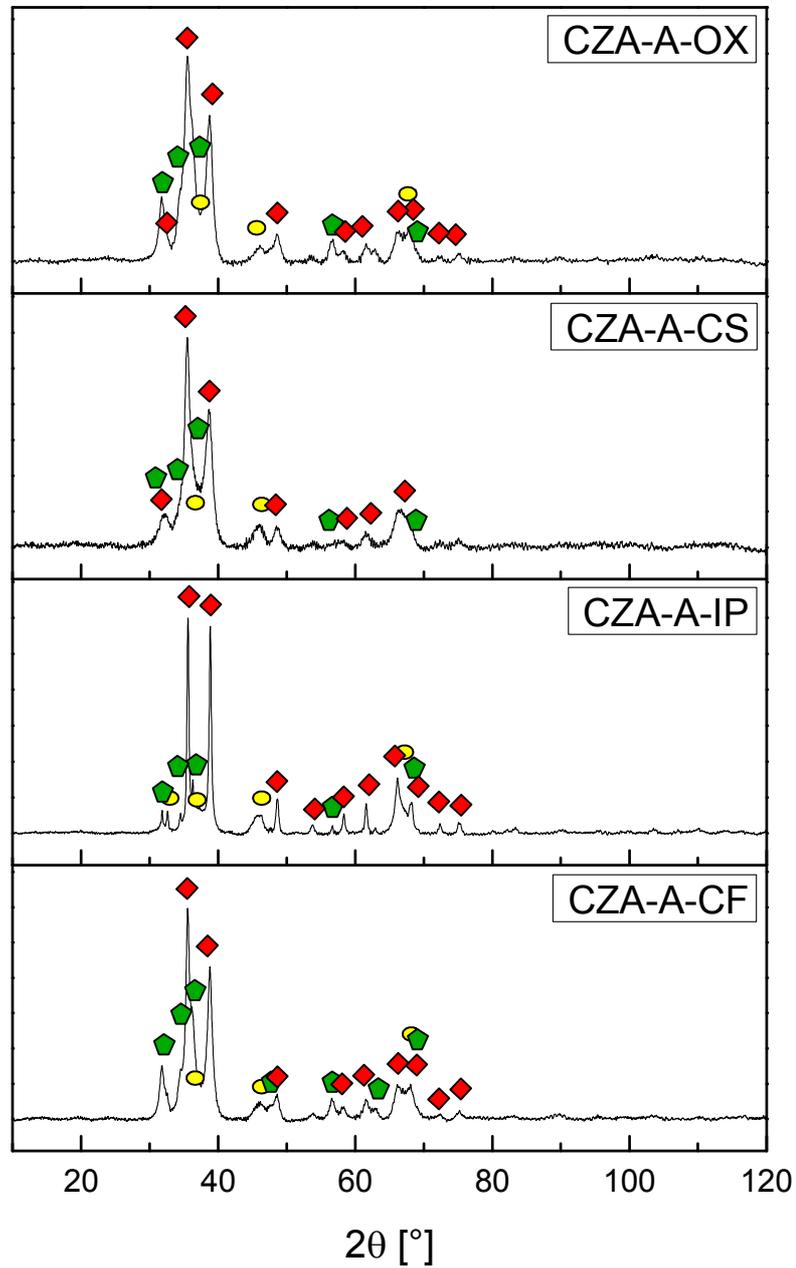


Abbildung 66: Pulverdiffraktogramme der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren im kalziierten Zustand. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacklozenge$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

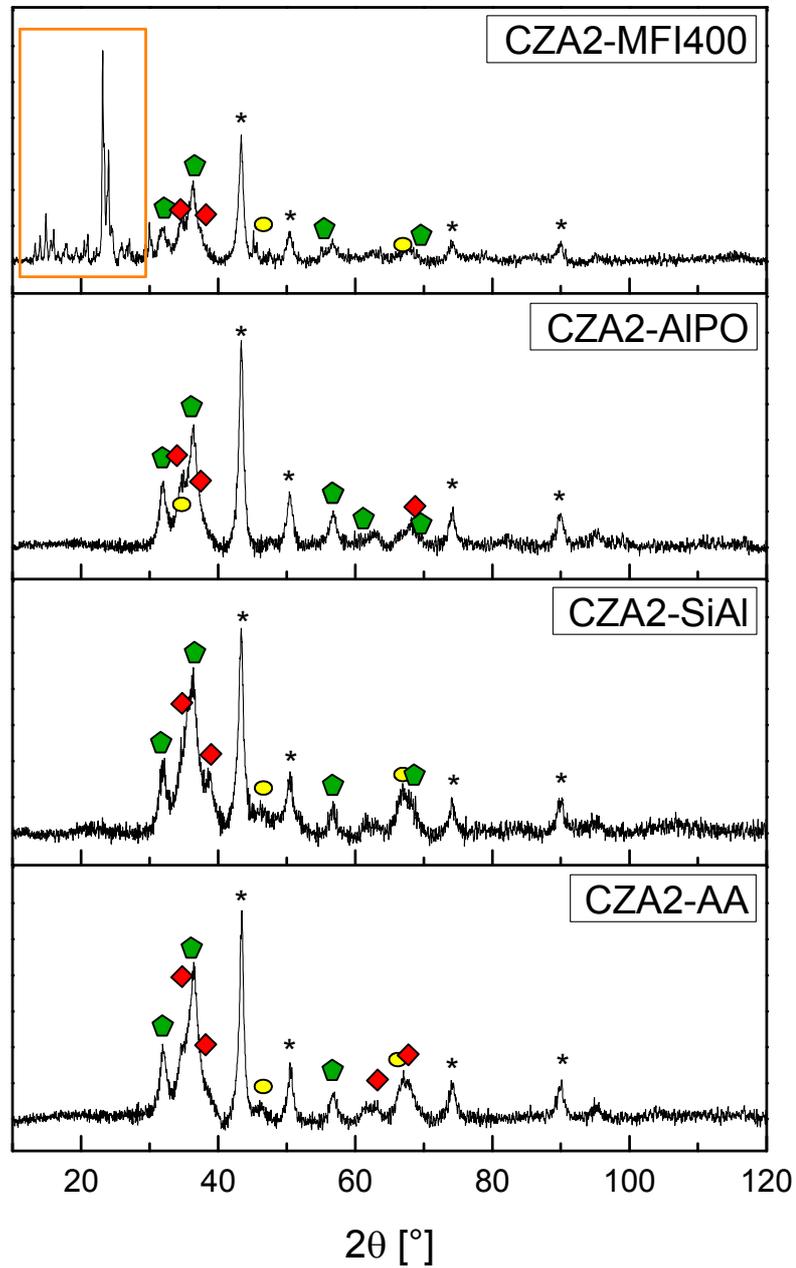


Abbildung 67: Pulverdiffraktogramme des CZA2 mit den sauren Katalysatoren AA, SiAl, AIPO und MFI 400 nach beendeter Reaktion. Zuordnung der Signale:  $\blacklozenge$  CuO,  $\blacklozenge$  ZnO,  $\bullet$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\blacksquare$  Zeolith, \* Cu.

## 8.3. ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

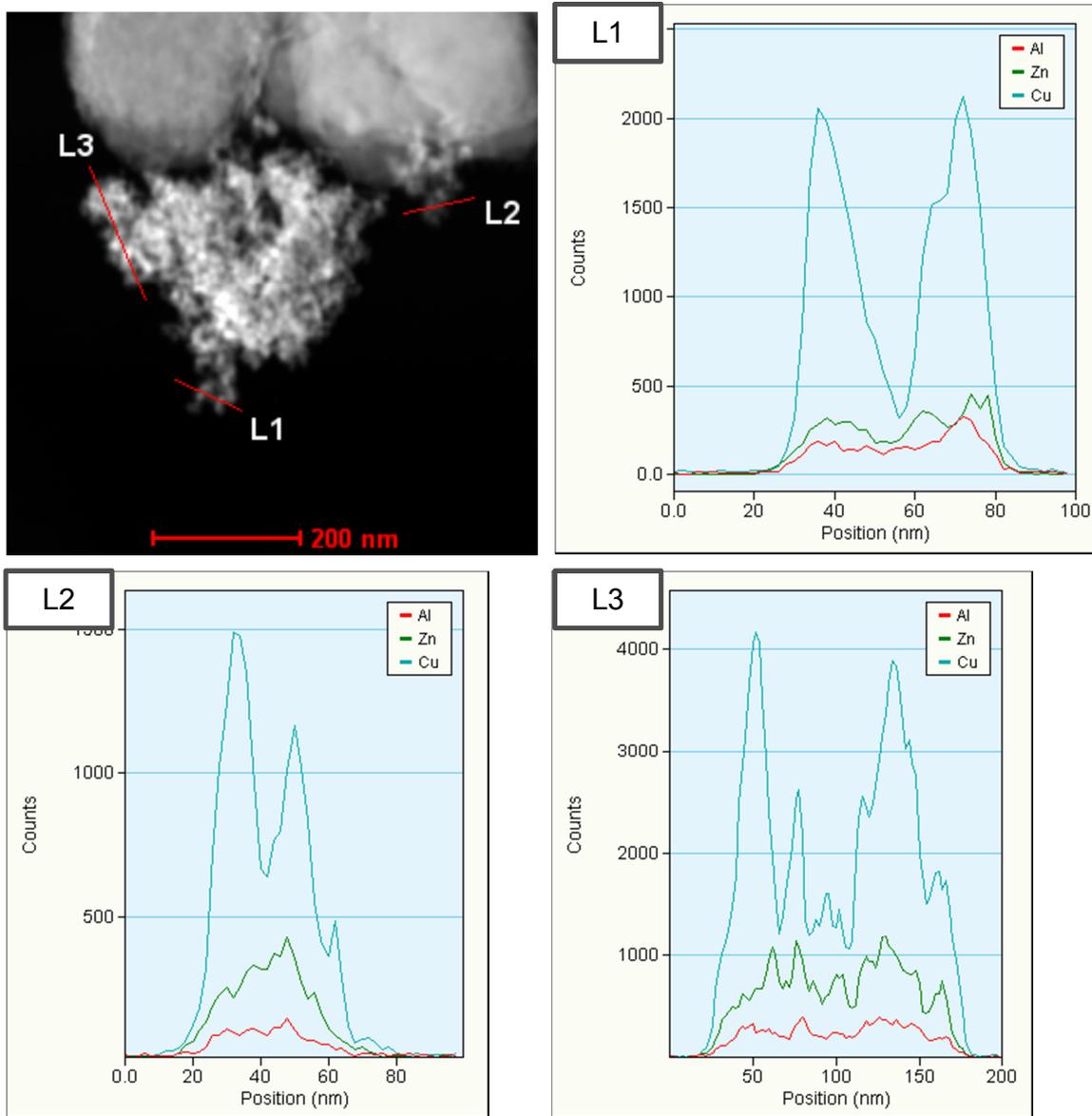


Abbildung 68: RTEM-HAADF-Aufnahme des CZA-Z-OX und die dazugehörigen EDX-Linienprofile für L1, L2 und L3 (Cu K $\alpha$ , Zn K $\alpha$ , Al K $\alpha$ ).

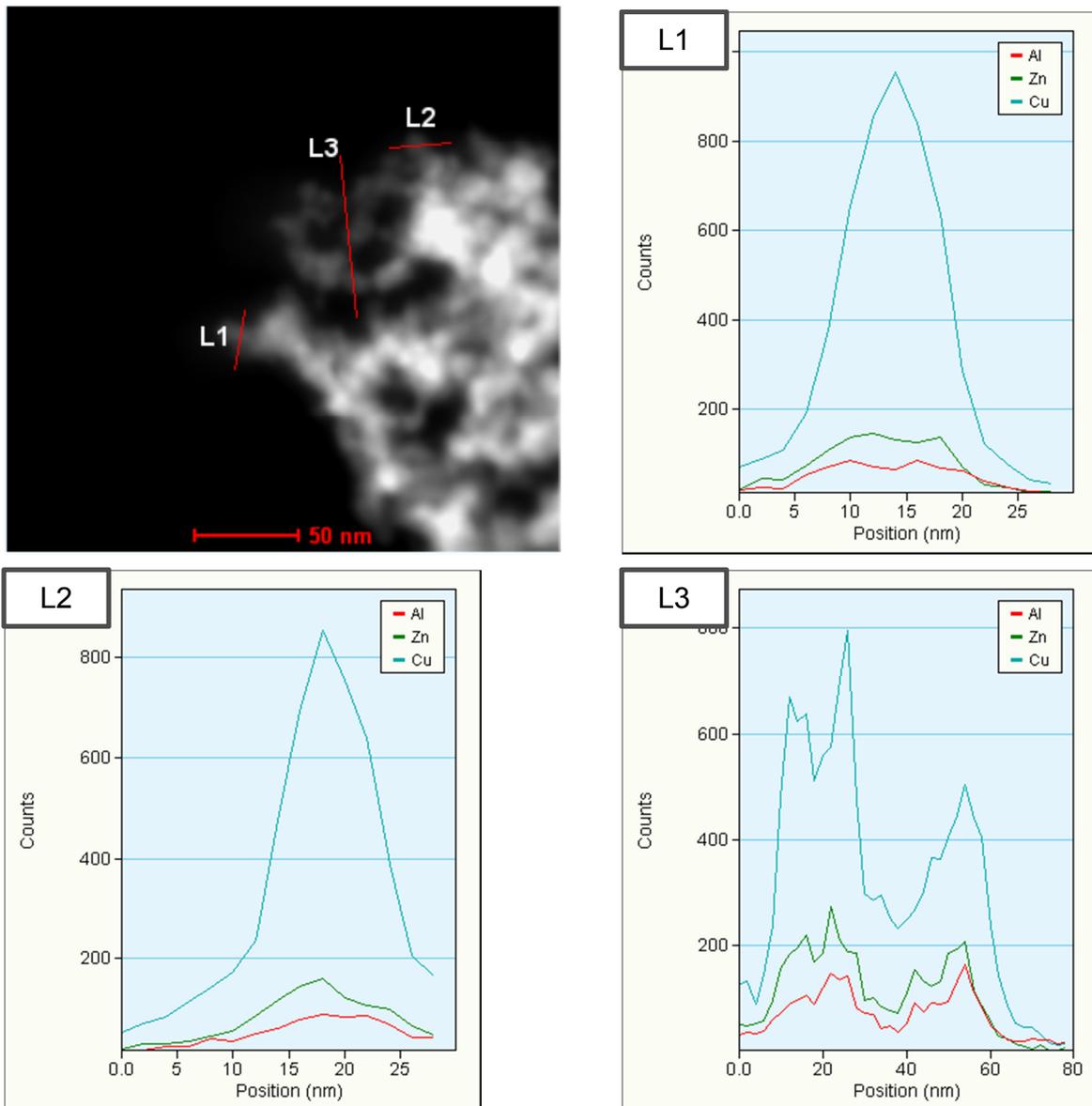


Abbildung 69: RTEM-HAADF-Aufnahme des CZA-FSP1 und die dazugehörigen EDX-Linienprofile für L1, L2 und L3 (Cu K $\alpha$ , Zn K $\alpha$ , Al K $\alpha$ ).

## 8.4. FTIR-SPEKTREN

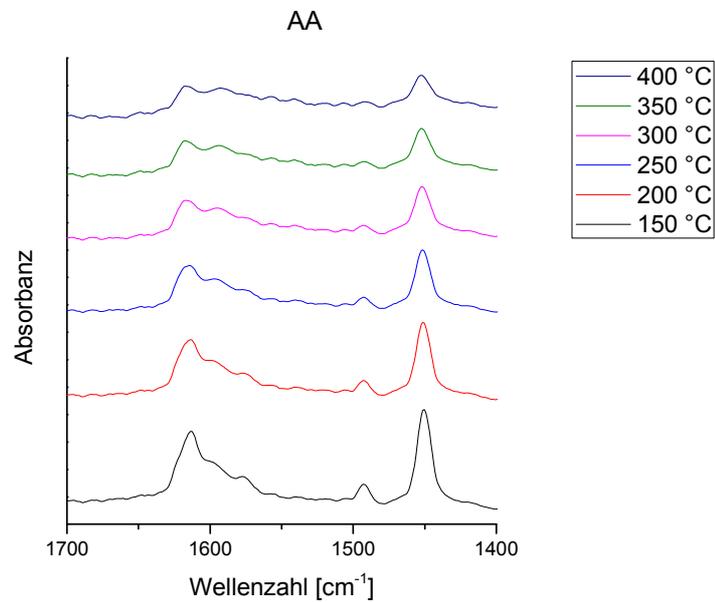


Abbildung 70: FTIR-Spektren über die Desorption von adsorbiertem Pyridin an AA bei 150-400 °C.

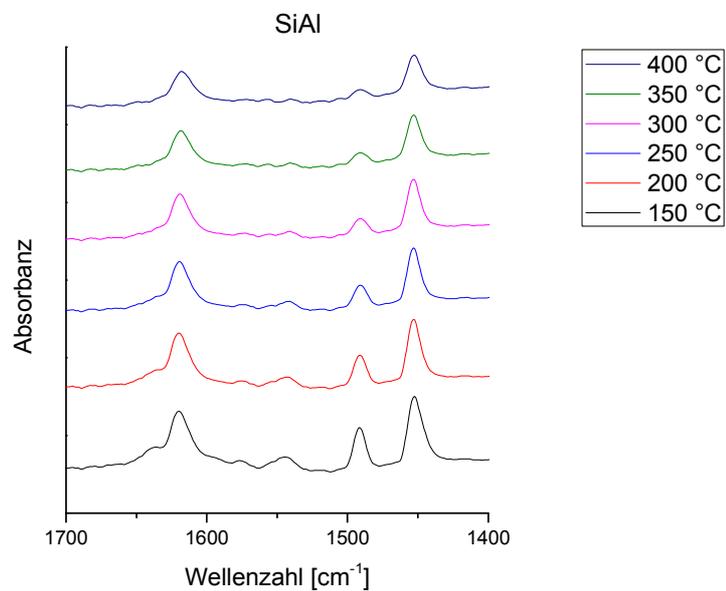


Abbildung 71: FTIR-Spektren über die Desorption von adsorbiertem Pyridin an SiAl bei 150-400 °C.

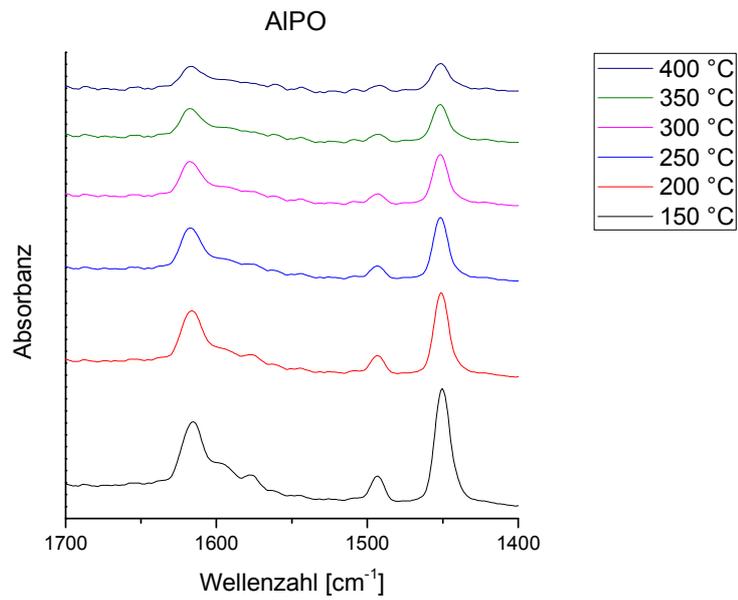


Abbildung 72: FTIR-Spektren über die Desorption von adsorbiertem Pyridin an AIPO bei 150-400 °C.

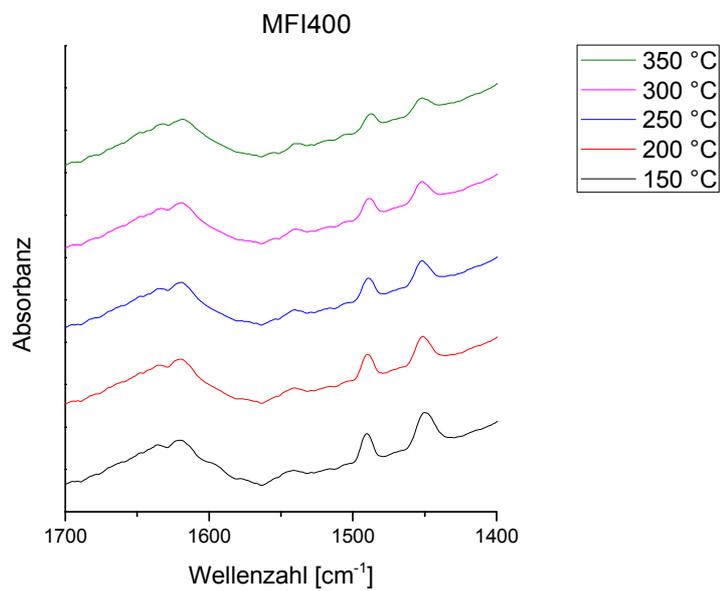


Abbildung 73: FTIR-Spektren über die Desorption von adsorbiertem Pyridin an MFI400 bei 150-350 °C.

## 8.5. TGA-KURVEN

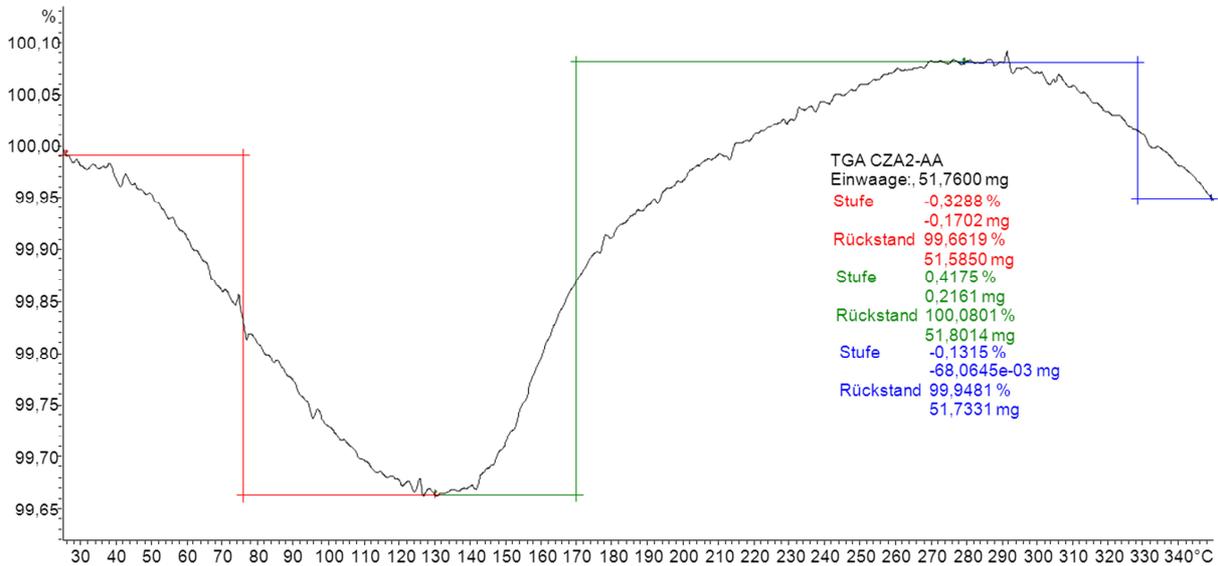


Abbildung 74: TGA-Kurve des CZA2-AA nach beendeter Reaktion.

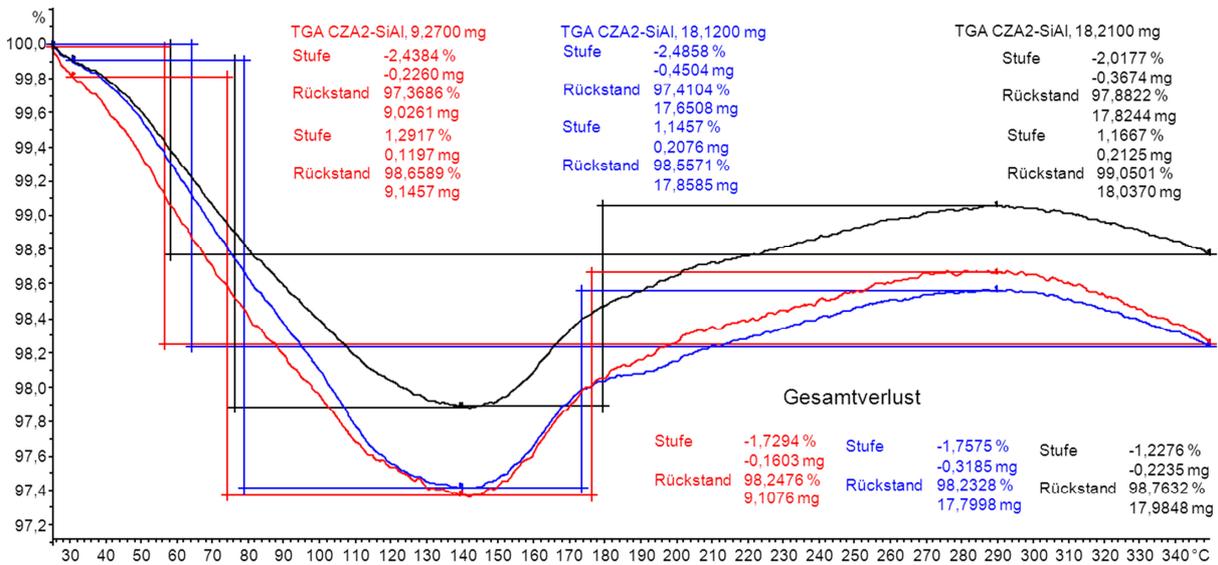


Abbildung 75: TGA-Kurven des CZA2-SiAl nach beendeter Reaktion.

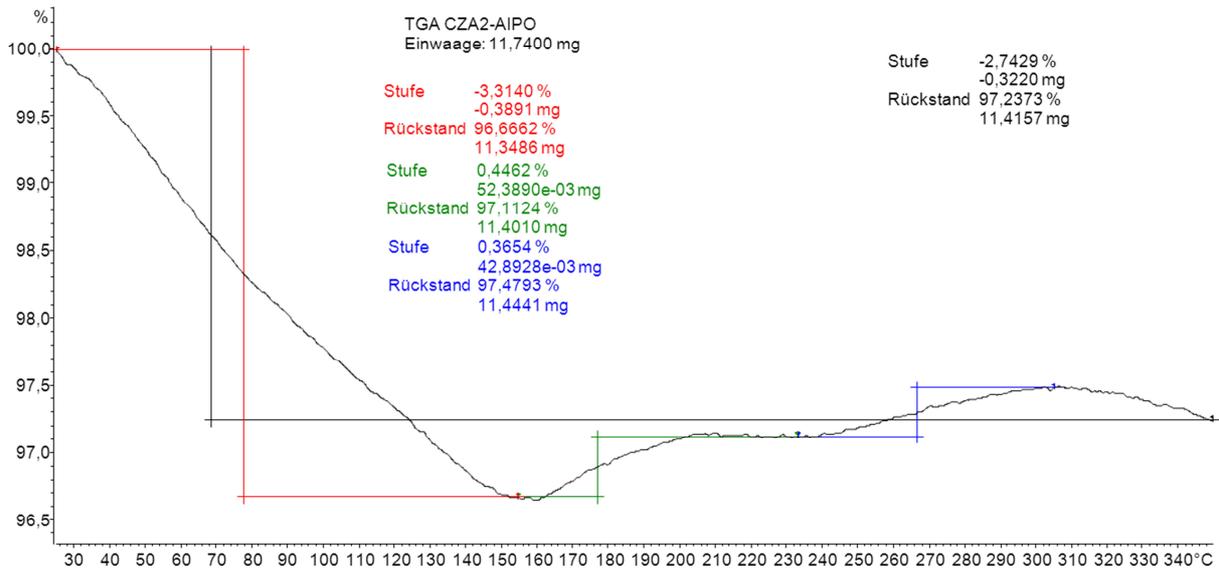


Abbildung 76: TGA-Kurve des CZA2-AIPO nach beendeter Reaktion.

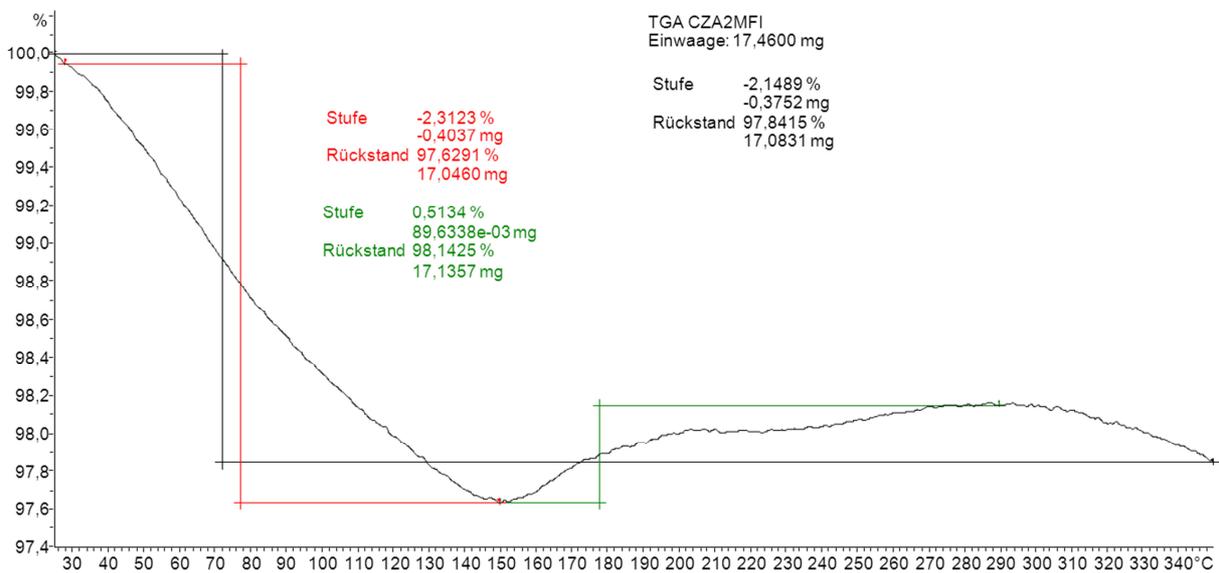


Abbildung 77: TGA-Kurve des CZA2-MFI400 nach beendeter Reaktion.

## 9. ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

bzw.	Beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
Cu <sup>0</sup>	metallisches Kupfer
CZ	binäres Katalysatorsystem aus Cu/ZnO
CZA	ternäres Katalysatorsystem aus Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
d	Day
d.h.	Das heißt
dest.	Destilliert
DFT	Density functional theory
DME	Dimethylether
EA	Elementaranalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESI	Elektrosprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
et al.	et alii
ETBE	Ethyl-tert-butylether
etc.	et cetera
eV	Elektronenvolt

EXAFS	Extended X-Ray absorption fine structure
FID	Flammenionisationsdetektor
FSP	Flame-spray pyrolysis
FT	Fischer-Tropsch
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
Gew%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
h	Hour
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
kcal	Kilokalorien
KW	Kohlenwasserstoffe
l	Länge
LHV	Lower heating value
LPG	Liquefied petroleum gas
M	Molar
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
max.	Maximal

MeOH	Methanol
MFC	Mass Flow Controller
MTBE	Methyl-tert-butylether
MTG	Methanol-To-Gasoline
MTO	Methanol-To-Olefins
MTPY	Million tons per year
MTS	Methanol-To-Synfuel
Nml/min	Norm-Milliliter pro Minute
p	Druck
p <sub>0</sub>	Atmosphärendruck
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RTEM-HAADF	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie mit „High Angle Annular Dark Field“-Detektor
RWGSR	Reverse-Wassergas-Shift-Reaktion
S	Selektivität
Salen	N,N'-Ethylenbis(salicylimin)
S <sub>BET</sub>	Spezifische Oberfläche nach der BET-Methode
S <sub>Cu</sub>	Spezifische Kupferoberfläche
SMSI	Strong metal support interaction
STD	Synthesis Gas-To-DME
T	Temperatur

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Temperaturabhängige gravimetrische Analyse
$T_m$	Temperatur des Signals im TPR-Diagramm, bei welchem die maximale Reduktion stattfindet
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
VAFS	Vapour-fed aerosol flame synthesis
Vol%	Volumenprozent
WGSR	Wassergas-Shift-Reaktion
WHSV	Weight hourly space velocity
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XAS	Röntgenabsorbtionsspektroskopie
$X_{CO}$	CO-Umsatz
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
Å	Angström

$\Delta H$	freiwerdende Reaktionsenthalpie
$\lambda$	Wellenlänge
$\xi$	Anzahl der Kohlenstoffatome
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$2\theta$	Ablenkwinkel konstruktiver Interferenz
$\emptyset$	Durschnitt

## 10. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Globale DME Produktionskapazitäten; Daten aus (6).....	1
Abbildung 2: Weltweite DME Produktionsstätten; entnommen aus (6).....	2
Abbildung 3: Verwendung von Biomasse zur Herstellung von Biokraftstoffen (zur Publikation bei der Zeitschrift „Fuel Processing Technology“ eingereicht). .....	4
Abbildung 4: Verwendungsmöglichkeiten von Synthesegas (8). ....	7
Abbildung 5: Katalysatoren für die Hydroformylierung und die allgemeine Reaktionsgleichung. ....	9
Abbildung 6: Verwendungsmöglichkeiten von Methanol (2). ....	15
Abbildung 7: Mechanismus der Dehydratisierung von Methanol zu DME an $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nach (66).....	19
Abbildung 8: Mechanismus der Dehydratisierung von Methanol zu DME an einem Zeolithen nach (68). ....	20
Abbildung 9: Kurvenanpassung einer TPR-Kurve zur Quantifizierung der Signale. ....	43
Abbildung 10: Kurvenanpassung einer TPD-Kurve zur Quantifizierung der Signale. ....	44
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Cu <sub>2</sub> ZnIn <sub>6</sub> -Komplexes .....	52
Abbildung 12: Struktur des Kupfer(II)-{ $\mu$ -[[ $\alpha$ , $\alpha'$ -(ethylendinitrilo)di-o-kresolato] <sup>2-</sup> ]- dichlorozink. ....	53
Abbildung 13: Foto des FSP-Reaktors (links; aufgenommen von Marina Tepluchin) und der Flamme während der Synthese von CZA-FSP2 (rechts). ....	56

---

Abbildung 14: Kontinuierlich operierende Laboranlage (links) und Reaktor (rechts) für die DME-Direktsynthese.....	63
Abbildung 15: Fließschema der kontinuierlich operierenden Laboranlage. ....	64
Abbildung 16: TPR-Kurven der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und der Referenzsysteme. ....	70
Abbildung 17: TPD-Kurven der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des Zeolithen MFI400. ....	71
Abbildung 18: Pulverdiffraktogramme der Referenzsysteme und des sauren Trägers MFI400. Zuordnung der Signale:  CuO,  ZnO,  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,  Zeolith. ..	74
Abbildung 19: Pulverdiffraktogramme des CZA1 und der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren im reduzierten Zustand. Zuordnung der Signale:  CuO,  ZnO,  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,  Zeolith, * Cu.....	75
Abbildung 20: TEM- und HRTEM-Aufnahmen des Katalysators CZA-Z-OX.....	78
Abbildung 21: TPR-Kurven der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und der Referenzsysteme. ....	81
Abbildung 22: TPD-Kurven der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des sauren Trägers AA.....	83
Abbildung 23: Pulverdiffraktogramme der Referenzsysteme und des sauren Trägers AA. Zuordnung der Signale:  CuO,  ZnO,  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,  γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	85
Abbildung 24: Pulverdiffraktogramme des CZA1 und der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren im reduzierten Zustand. Zuordnung der Signale:  CuO,  ZnO,  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , * Cu.....	86
Abbildung 25: TPR-Kurven der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und der Referenzsysteme. ....	91

---

Abbildung 26: TPD-Kurven der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und des sauren Trägers AA. ....	92
Abbildung 27: Pulverdiffraktogramme der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA und CZ-A-KO. Zuordnung der Signale: $\blacklozenge$ CuO, $\blacktriangle$ ZnO, $\bullet$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	94
Abbildung 28: TPR-Kurven der bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, und der Referenzsysteme. ....	98
Abbildung 29: TPD-Kurven von CZ-A-SG und AA.....	99
Abbildung 30: Pulverdiffraktogramme der bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden. Zuordnung der Signale: $\blacklozenge$ CuO, $\blacktriangle$ ZnO, $\bullet$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Aluminiumsilikat bzw. SiO <sub>2</sub> .....	101
Abbildung 31: TPR-Kurven der FSP-Katalysatoren und der Referenzsysteme.....	104
Abbildung 32: TPD-Kurven der Katalysatoren AA, AA-FSP und CZA-FSP-BF. ....	105
Abbildung 33: Pulverdiffraktogramme der FSP-Katalysatoren und des sauren Trägers AA-FSP. Zuordnung der Signale: $\blacklozenge$ CuO, $\blacktriangle$ ZnO, $\bullet$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AA-FSP. ....	107
Abbildung 34: Pulverdiffraktogramme des CZA-FSP1 unter H <sub>2</sub> -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.....	109
Abbildung 35: XANES-Diagramme des CZA-FSP1 unter H <sub>2</sub> -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.....	110
Abbildung 36: XPS-Signale des CZA-FSP1; a) Cu2p <sub>3/2</sub> <sup>-</sup> und Cu2p <sub>1/2</sub> <sup>-</sup> -Peaks, b) Zn2p <sub>3/2</sub> <sup>-</sup> Peak, c) O1s-Peak und d) Zn3p <sub>1/2</sub> <sup>-</sup> , Zn3p <sub>3/2</sub> <sup>-</sup> , Cu3p- und Al2p-Peaks..	111
Abbildung 37: HRTEM-Aufnahmen des CZA-FSP1. ....	112

---

Abbildung 38: TPR-Kurven des CZA2 und MM700. ....	114
Abbildung 39: NH <sub>3</sub> -TPD-Kurven der sauren Katalysatoren AA, SiAl, AIPO und MFI400. .....	115
Abbildung 40: FTIR-Spektren von adsorbiertem Pyridin an AA, SiAl, AIPO und MFI400 bei 150 °C.....	116
Abbildung 41: Pulverdiffraktogramme der Katalysatoren MM700 und CZA2. Zuordnung der Signale:  CuO,  ZnO,  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	118
Abbildung 42: Pulverdiffraktogramme der sauren Katalysatoren AA, SiAl, AIPO und MFI400. Zuordnung der Signale:  γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,  SiO <sub>2</sub> ,  MFI400. ....	119
Abbildung 43: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme nach 14 h Standzeit. Legende:  CO-Umsatz,  DME-Selektivität,  CO <sub>2</sub> - Selektivität,  Methanol-Selektivität,  Kohlenwasserstoff-Selektivität. .....	121
Abbildung 44: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme nach 14 h Standzeit. Legende:  CO-Umsatz,  DME-Selektivität,  CO <sub>2</sub> - Selektivität,  Methanol-Selektivität,  Kohlenwasserstoff-Selektivität. .....	125
Abbildung 45: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die Katalysatoren CZ-A-IM, CZ- A-SA und CZ-A-KO sowie MM700-A nach 3 h Standzeit. Legende:  CO-Umsatz,  DME-Selektivität,  CO <sub>2</sub> -Selektivität,  Methanol- Selektivität,  Kohlenwasserstoff-Selektivität. ....	128

Abbildung 46: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die Sol-Gel- und Hydrothermal-synthetisierten Katalysatoren sowie MM700-A und CZA-A nach 3 h Standzeit. Legende: ■ CO-Umsatz, ■ DME-Selektivität, ■ CO <sub>2</sub> -Selektivität, ■ Methanol-Selektivität, ■ Kohlenwasserstoff-Selektivität. .....	131
Abbildung 47: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die FSP-Katalysatoren sowie MM700-A nach 14 h Standzeit. Legende: ■ CO-Umsatz, ■ DME-Selektivität, ■ CO <sub>2</sub> -Selektivität, ■ Methanol-Selektivität, ■ Kohlenwasserstoff-Selektivität.....	135
Abbildung 48: Katalytische Aktivität der Katalysatoren CZA-FSP1 und MM700-A über einen Zeitraum von 72 h.....	136
Abbildung 49: Langzeitstudie zur katalytischen Aktivität des MM700-A. Nach 552 h und 1002 h wurde jeweils eine Passivierung und Regenerierung durchgeführt. .....	138
Abbildung 50: CO-Umsatz des Katalysators CZA2 im Gemisch mit AA, SiAl, AIPO und MFI400 über einen Zeitraum von 192 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode I. ....	140
Abbildung 51: DME- und CO <sub>2</sub> -Selektivitäten des Katalysators CZA2 im Gemisch mit AA, SiAl, AIPO und MFI400 über einen Zeitraum von 192 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode I. ....	141
Abbildung 52: Methanol-Selektivität des Katalysators CZA2 im Gemisch mit AA, SiAl, AIPO und MFI400 über einen Zeitraum von 192 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode I. ....	142

- Abbildung 53: Kohlenwasserstoff-Selektivität des Katalysators CZA2 im Gemisch mit AA, SiAl, AlPO und MFI400 über einen Zeitraum von 192 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode I. .... 143
- Abbildung 54: CO-Umsatz und DME-Selektivität des Katalysators CZA2 in Kombination mit MFI400 über einen Zeitraum von 156 h. Nach 120 h erfolgte eine Regenerierung nach Methode III. .... 144
- Abbildung 55: Gegenüberstellung von  $S_{\text{BET}}$  und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende:  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400;  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis und im Gemisch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf  $\text{SiO}_2$ -Basis. .... 148
- Abbildung 56: Gegenüberstellung von Gesamtporenvolumen und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende:  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400;  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis und im Gemisch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf  $\text{SiO}_2$ -Basis. .... 150
- Abbildung 57: Gegenüberstellung von Kupferoberfläche und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende:  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400;  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis und im Gemisch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf  $\text{SiO}_2$ -Basis (da hier über die  $\text{N}_2\text{O}$ -Puls-Chemisorption sehr kleine Werte für die Metalldispersion erhalten wurden, wurde  $S_{\text{Cu}}$  auf  $1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Metall}}$  gesetzt);  $\blacklozenge$  Katalysator CZA-FSP-BF. .... 151
- Abbildung 58: Gegenüberstellung von Kristallitgröße und CO-Umsatz nach 3 h Standzeit. Legende:  $\blacklozenge$  Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch

mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis und im Gemisch mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ◆ Katalysator CZA-FSP-BF. Da für die $\text{SiO}_2$ -basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Kristallitgröße erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt. Weiterhin wurden für CZA-Z-IP und CZA-A-IP die Kristallitgrößen verwendet, die mithilfe der Scherrer- Gleichung berechnet wurden.....	152
Abbildung 59: Gegenüberstellung von Reduktionstemperatur und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis und im Gemisch mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ◆ Katalysatoren auf $\text{SiO}_2$ -Basis. .....	153
Abbildung 60: Gegenüberstellung von Gesamtazidität und CO-Umsatz nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis und im Gemisch mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Da für die $\text{SiO}_2$ -basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Azidität erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt.....	154
Abbildung 61: Gegenüberstellung von schwacher Azidität und CO-Umsatz nach 3 h Standzeit. Legende: ◆ Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400; ◆ Katalysatoren auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis und im Gemisch mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Da für die $\text{SiO}_2$ -basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Azidität erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt.....	155

- Abbildung 62: Gegenüberstellung von Gesamtazidität und DME-Selektivität nach 3 h Standzeit. Legende:  Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400;  Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da für die SiO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Azidität erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt..... 156
- Abbildung 63: Gegenüberstellung von schwacher Azidität und DME-Selektivität nach 3 h Standzeit. Legende:  Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400;  Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da für die SiO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren und für CZ-A-SG keine verlässlichen Werte für die Azidität erhalten wurden, sind diese nicht gezeigt..... 157
- Abbildung 64: Gegenüberstellung von DME-Selektivität und CO-Umsatz für alle getesteten Katalysatoren nach 3 h Standzeit. Legende:  Katalysatoren auf MFI400-Basis und im Gemisch mit MFI400;  Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis und im Gemisch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub>-Basis. .... 158
- Abbildung 65: Pulverdiffraktogramme der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Zuordnung der Signale:  CuO,  ZnO,  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  Zeolith. .... 178
- Abbildung 66: Pulverdiffraktogramme der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren im kalzinierten Zustand. Zuordnung der Signale:  CuO,  ZnO,  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .... 179

---

Abbildung 67: Pulverdiffraktogramme des CZA2 mit den sauren Katalysatoren AA, SiAl, AIPO und MFI 400 nach beendeter Reaktion. Zuordnung der Signale: $\blacklozenge$ CuO, $\blacktriangle$ ZnO, $\bullet$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\blacksquare$ Zeolith, * Cu.....	180
Abbildung 68: RTEM-HAADF-Aufnahme des CZA-Z-OX und die dazugehörigen EDX-Linienprofile für L1, L2 und L3 (Cu K $\alpha$ , Zn K $\alpha$ , Al K $\alpha$ ). .....	181
Abbildung 69: RTEM-HAADF-Aufnahme des CZA-FSP1 und die dazugehörigen EDX-Linienprofile für L1, L2 und L3 (Cu K $\alpha$ , Zn K $\alpha$ , Al K $\alpha$ ). .....	182
Abbildung 70: FTIR-Spektren über die Desorption von adsorbiertem Pyridin an AA bei 150-400 °C. ....	183
Abbildung 71: FTIR-Spektren über die Desorption von adsorbiertem Pyridin an SiAl bei 150-400 °C. ....	183
Abbildung 72: FTIR-Spektren über die Desorption von adsorbiertem Pyridin an AIPO bei 150-400 °C. ....	184
Abbildung 73: FTIR-Spektren über die Desorption von adsorbiertem Pyridin an MFI400 bei 150-350 °C. ....	184
Abbildung 74: TGA-Kurve des CZA2-AA nach beendeter Reaktion. ....	185
Abbildung 75: TGA-Kurven des CZA2-SiAl nach beendeter Reaktion. ....	185
Abbildung 76: TGA-Kurve des CZA2-AIPO nach beendeter Reaktion. ....	186
Abbildung 77: TGA-Kurve des CZA2-MFI400 nach beendeter Reaktion.....	186

## 11. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Verfahren zur Herstellung von Methanol (9) .....	11
Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von DME (3) .....	16
Tabelle 3: Vergleich zwischen DME und anderen Kraftstoffen (7).....	21
Tabelle 4: Verwendete Chemikalien .....	41
Tabelle 5: Übersicht über hergestellte Katalysatoren und deren Zusammensetzung ....	57
Tabelle 6: XRD-Phasen der verwendeten Katalysatoren.....	58
Tabelle 7: Methode I zur Katalysatorpassivierung und -regenerierung.....	66
Tabelle 8: Methode II zur Katalysatorpassivierung und -regenerierung.....	66
Tabelle 9: Methode III zur Katalysatorpassivierung und -regenerierung.....	66
Tabelle 10: Zusammensetzung der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und der Referenzsysteme.....	68
Tabelle 11: Ergebnisse der N <sub>2</sub> -Physisorption für die zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme .....	68
Tabelle 12: NH <sub>3</sub> -Aufnahme der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des Zeolithen MFI400.....	72
Tabelle 13: Mittels Scherrer-Gleichung ermittelte Kristallitgrößen des Cu <sup>0</sup> der zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des CZA1 .....	76
Tabelle 14: Ergebnisse der N <sub>2</sub> O-Puls-Chemisorption für die zeolithbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme .....	76
Tabelle 15: Zusammensetzung der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und der Referenzsysteme.....	79

Tabelle 16: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption für die aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme ..... 80

Tabelle 17: NH<sub>3</sub>-Aufnahme der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des sauren Trägers AA..... 83

Tabelle 18: Mittels Scherrer-Gleichung ermittelte Kristallitgrößen des Cu<sup>0</sup> der aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und des CZA1 ..... 87

Tabelle 19: Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption für die aluminiumoxidbasierten bifunktionalen Katalysatoren und ihre Referenzsysteme ..... 87

Tabelle 20: Zusammensetzung der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und der Referenzsysteme ..... 89

Tabelle 21: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption für die bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und ihre Referenzsysteme ..... 90

Tabelle 22: NH<sub>3</sub>-Aufnahme der bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und des sauren Trägers AA..... 93

Tabelle 23: Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Puls-Chemisorption für die bifunktionalen Katalysatoren CZ-A-IM, CZ-A-SA, CZ-A-KO und ihre Referenzsysteme ..... 95

Tabelle 24: Zusammensetzung der bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, und der Referenzsysteme..... 96

Tabelle 25: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption für die bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, und ihre Referenzsysteme ..... 97

Tabelle 26: NH<sub>3</sub>-Aufnahme des sauren Katalysators AA und des Katalysators CZ-A-SG ..... 99

Tabelle 27: Ergebnisse der N <sub>2</sub> O-Puls-Chemisorption für die bifunktionalen Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Methode bzw. über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, und ihre Referenzsysteme ....	102
Tabelle 28: Zusammensetzung von CZA-FSP1, CZA-FSP2, CZA-FSP-BF und der Referenzsysteme.....	103
Tabelle 29: Ergebnisse der N <sub>2</sub> -Physisorption für die FSP-Katalysatoren und ihre Referenzsysteme.....	103
Tabelle 30: NH <sub>3</sub> -Aufnahme der Katalysatoren AA, AA-FSP und CZA-FSP-BF .....	105
Tabelle 31: Ergebnisse der N <sub>2</sub> O-Puls-Chemisorption für die FSP-Katalysatoren und ihre Referenzsysteme.....	108
Tabelle 32: Ergebnisse der N <sub>2</sub> -Physisorption für MM700, CZA2 und für die sauren Katalysatoren.....	113
Tabelle 33: NH <sub>3</sub> -Aufnahme der sauren Katalysatoren AA, SiAl, AlPO und MFI400 ....	115
Tabelle 34: Quantitative Auswertung der Pyridin-Adsorption für AA, SiAl, AlPO und MFI400 bei 150 °C.....	117
Tabelle 35: Ergebnisse der N <sub>2</sub> O-Puls-Chemisorption für die Katalysatoren MM700 und CZA2 .....	120
Tabelle 36: BET- und Cu <sup>0</sup> -Oberfläche der Katalysatoren vor der Reaktion .....	145
Tabelle 37: BET- und Cu <sup>0</sup> -Oberfläche der Katalysatoren nach der Reaktion .....	145
Tabelle 38: Ventilschaltung am GC während der Messung.....	177

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Katalysatorsynthese und -optimierung für die DME-Direktsynthese aus CO-reichem

Synthesegas

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht<sup>1)</sup> an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: \_\_\_\_\_

Hochschule und Jahr: \_\_\_\_\_

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: \_\_\_\_\_

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

\_\_\_\_\_  
Ort und Datum

\_\_\_\_\_  
Unterschrift

<sup>1)</sup> Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung.