

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## Sachbericht zum Verwendungsnachweis

**Förderkennzeichen: 03SF056600**

Verbundvorhaben NAMOSYN



Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe

**Zuwendungsempfänger: Ruhr-Universität Bochum – Lehrstuhl für Technische Chemie**



**Laufzeit des Vorhabens: 04/2019-09/2022**

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren

## **Verbundvorhaben NAMOSYN: Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe**

Sachberichte zum Verwendungsnachweis - Teil I: Kurzbericht

Ausführende Stelle: Ruhr-Universität Bochum – Lehrstuhl für Technische Chemie (LTC)

Förderkennzeichen: 03SF056600

Forschungscluster: FC 1B

Unterarbeitspaket 2.4: Wasserfreier Formaldehyd durch Methanol-Dehydrierung

### **Ursprüngliche Aufgabenstellung und wissenschaftliche und technische Ausgangspunkte**

Die Herstellung von wasserfreiem Formaldehyd durch die endotherme Dehydrierung von Methanol ist einerseits sehr vielversprechend, aber andererseits reaktionstechnisch herausfordernd, da Formaldehyd unter den Reaktionsbedingungen (700-900°C) thermodynamisch instabil ist. Daher sind ein modernes Reaktorkonzept und ein leistungsfähiges Katalysatorsystem nötig, um Reaktions- und Raumgeschwindigkeiten aufeinander abzustimmen. Bisherige Arbeiten stützen sich auf Natriumdampf als quasi-homogenen Katalysator. Durch die thermodynamische Instabilität von Formaldehyd bei Temperaturen oberhalb von 700°C (Zerfall zu CO und H<sub>2</sub>) ist eine kurze Verweilzeit und eine rasche Kühlung (*Quenching*) notwendig. Eine weitere Schwierigkeit bei dem Prozess mit Natriumdampf ist die Rückgewinnung des Katalysators, weswegen auch heterogene Katalysatoren in Frage kommen, z.B. geträgerte Silberkatalysatoren. Angesichts der hohen Reaktionstemperatur ist ein Entwicklungsziel die Vermeidung des Sinterns des Katalysators. Mit großporigen basischen und hochtemperaturstabilen Oxiden sollte sich die Dehydrierung katalysieren lassen, sodass sich dann in einem *Quench*-Reaktor der gebildete Formaldehyd abfangen und weiter zu Oxygenaten umsetzen lässt. Die entsprechenden Aufgaben der RUB-LTC wurden dementsprechend definiert in den folgenden Arbeitspaketen:

#### *AP1B-2.4.1 Literaturrecherche zur Methanol-Dehydrierung zu Formaldehyd*

- Identifikation des letzten Standes der Technik bezüglich Katalysatoren.

#### *AP1B-2.4.2 Katalysatorsynthese*

- Entwicklung und Optimierung der Katalysatoren hinsichtlich der Prozessanforderungen und der anspruchsvollen Reaktionsbedingungen:
  - ✓ Hohe Selektivität zu Formaldehyd bei hohem Umsatz und einer ausreichender Langzeitstabilität bei hohen Temperaturen.

#### *AP1B-2.4.3 Reaktorentwicklung und Katalysatortests*

- Umbau des bestehenden Dehydrier-Reaktors zum Ermöglichen hoher Strömungsgeschwindigkeiten und die Kopplung mit einer leistungsfähigen *Quench*-Vorrichtung.
- Erweiterung der Online-Analytik mit einem Prozessgas-FTIR-Spektrometer mit beheizter Gasmesszelle zur schnellen Online-Detektion von Methanol und Formaldehyd.

#### *AP1B-2.4.4 Katalysatorcharakterisierung*

- XRD, IR- und Raman Spektroskopie, Physisorption, Chemisorption und temperaturprogrammierte Methoden.
- Bestimmung/Identifizierung der Anzahl/Art der aktiven Zentren und deren zeitliche Änderung.

#### *AP1B-2.4.5 In-situ-Charakterisierung*

- *In-situ*-Charakterisierungen zur Bestimmung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen.

## Ablauf des Vorhabens

Als erstes wurde eine bestehende Anlage für die Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd umgebaut. Dieses beinhaltete u.a. das Design und eine Optimierung des Quarz-Reaktors, die Installation eines neuen Beheizungssystems der Anlage, das Konzipieren und Installieren einer neuen Vorrichtung zur Dosierung des Methanols, Einbau zusätzlicher neuer pneumatisch angetriebener Ventile und einer Probenschleife für Pulsversuche, Anpassung und Leck-Testen der Verrohrung. Außerdem wurde eine LabVIEW-Umgebung konstruiert zum Ermöglichen der Steuerung der Anlage vom PC aus, insbesondere für die Einstellung der Temperatur und die Position der pneumatischen Ventile. Zusätzlich wurde die Analytik ausgebaut mit einem Online-FTIR-Spektrometer zur schnellen Quantifizierung der Produkte. Dazu wurde das Spektrometer kalibriert für alle potentiell möglichen Produkte. Ebenso wurde die Methanol-Dosierung kalibriert. Die Validierung der neugebauten Anlage für die Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd beinhaltete Test-Messungen mit aus der Literatur bekannten Katalysatoren ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Ag) und den Vergleich der Ergebnisse mit den Literaturwerten bezgl. Aktivität und Selektivität. Als zweites wurden parallel dazu die Katalysatoren für die ersten katalytischen Untersuchungen auf Literatur-Basis hergestellt. Insbesondere wurde die Literaturrecherche mit dem Fokus auf die heterogenen Einzelatom-Katalysatoren (*single-atom catalysts*, SACs) durchgeführt und eine Auswahl an vielversprechenden SACs getroffen. Mittels temperatur-programmierter Versuche wurde die Aktivität der Katalysatoren bestimmt und die besten Materialien identifiziert. Auf diese Weise wurde ungeträgertes  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  entdeckt. Zur besseren Ausnutzung der aktiven Komponente wurde  $\text{GaO}_x$  auf einen kostengünstigen Träger ( $\text{SiO}_2$ ) aufgebracht, wobei die Beladung variiert wurde. Diese verschiedenen Galliumoxid-basierten Katalysatoren wurden in Langzeitexperimenten ausführlich untersucht, um die optimalen Bedingungen und Vorbehandlungen für eine hohe Performance und das Ausmaß der Desaktivierung zu bestimmen. Die Anwendung der zyklischen oxidativen Regeneration für geträgertes und Volumen- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  war dabei sehr erfolgreich. Schließlich wurde die Wirkung der Kaliumdotierung auf die katalytische Aktivität von  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nachgewiesen. Die Katalysatoren wurden gründlich charakterisiert mit den in den Arbeitspaketen 2.4.4 und 2.4.5 erwähnten Methoden. Das ursprünglich geplante Quenching des Produktstroms mit kaltem Methanol war nicht notwendig, da die entwickelten Katalysatoren schon bei relativ niedriger Temperatur ( $550^\circ\text{C}$ ) sehr aktiv und selektiv waren. Außerdem wurde die Zersetzung des Formaldehyds durch die erzielten geringen Verweilzeiten in der Hochtemperatur-Zone des Reaktors verhindert.

## Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Galliumoxid-basierte Katalysatoren haben sich als sehr aktiv und effizient für die nicht-oxidative Dehydrierung von Methanol erwiesen. Im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , das ein klassischer Katalysator für diese Reaktion ist, wurde mit ungeträgertem  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  eine mehr als doppelt so hohe Produktivität bei einer  $100^\circ\text{C}$  niedrigeren Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  erzielt. Darüber hinaus wurde gefunden, wie sich die Auswirkungen der Desaktivierung des Katalysators durch eine spezielle oxidative Behandlung rückgängig machen lassen. Mit einem zyklischen Regenerationsverfahren konnte eine stabile Fahrweise gewährleistet werden. Dabei wurde mit einem geträgerten Katalysator (25 wt% Ga/ $\text{SiO}_2$ ) der Nutzungsgrad der aktiven Komponente Gallium für die Formaldehyd-Bildung um etwa den Faktor 4 gesteigert im Vergleich zu reinem  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe zuständig für AP2.6 (Modifiziertes Silberkontakt-Verfahren zur Synthese von Formaldehyd (BASF, KIT-IKFT, Linde)): Diese Gruppe hat Katalysatoren der RUB getestet und dabei die Ergebnisse verifiziert.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## Sachbericht zum Verwendungsnachweis

**Förderkennzeichen: 03SF056600**

Verbundvorhaben NAMOSYN



Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe

**Zuwendungsempfänger: Ruhr-Universität Bochum – Lehrstuhl für Technische Chemie**



**Laufzeit des Vorhabens: 04/2019-09/2022**

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren

## **Verbundvorhaben NAMOSYN: Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe**

Sachberichte zum Verwendungsnachweis - Teil II: Eingehende Darstellung

Ausführende Stelle: Ruhr-Universität Bochum – Lehrstuhl für Technische Chemie (LTC)

Förderkennzeichen: 03SF056600

Forschungscluster: FC 1B

Unterarbeitspaket 2.4: Wasserfreier Formaldehyd durch Methanol-Dehydrierung

### **1. Aufbau der Anlage**

Als erstes wurde die Anlage für die Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd aufgebaut. Die Anlage (Abb. 1a) kann unter Normaldruck und mit einer Reaktortemperatur bis 1000 °C betrieben werden. Die Gaslinien, welche mit kalibrierten Massendurchflussreglern und Mischventilen ausgestattet sind, ermöglichen die Zufuhr von sechs verschiedenen Gasen. Für die Dosierung von flüssigem Methanol wurde eine Kombination aus einer Präzisionswaage, einer HPLC-Doppelkolbenpumpe und einem nachgeschalteten Verdampfer aus Quarzglas erfolgreich implementiert. Der Quarzrohrreaktor wird mithilfe des Rohrklappofens beheizt. Die zusätzlichen Ventile, die sich im Umlufttrockenschrank befinden, und das Hochleistungs-Prozessgas-FTIR-Spektrometer werden für die Durchführung der transienten kinetischen Untersuchungen der Katalysatoren verwendet. Außerdem wurde die Produktanalytik mit einem Gaschromatographen erweitert, welcher sowohl über einen Wärmeleitfähigkeits- als auch über einen Flammenionisationsdetektor verfügt und die Analyse von organische Produkten und von Wasserstoff ermöglicht.

Die Teile der Anlage, die sowohl vor als auch nach dem Reaktor mit gasförmigem Methanol und Formaldehyd in Kontakt kommen, werden auf 140 °C beheizt. Somit wird die Beheizung der Zu- und Ableitungen sowie der Schaltventile durch die Installation eines Umlufttrockenschanks und thermisch isolierte Gasleitungen mit Heizdrahtbeheizung erzielt. Die Analyse des Produktstromes an der Anlage erfolgt mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers. Das Spektrometer ist mit einer beheizten goldbeschichteten Gasmesszelle mit ZnSe-Fenstern sowie mit zwei Detektoren (DTGS- und MCT-A-Detektor) ausgestattet. Dadurch wird eine schnelle Online-Analyse von allen Komponenten des Produktstromes mit hoher Auflösung möglich. Die Standardeinstellungen für die Messung sind wie folgt:

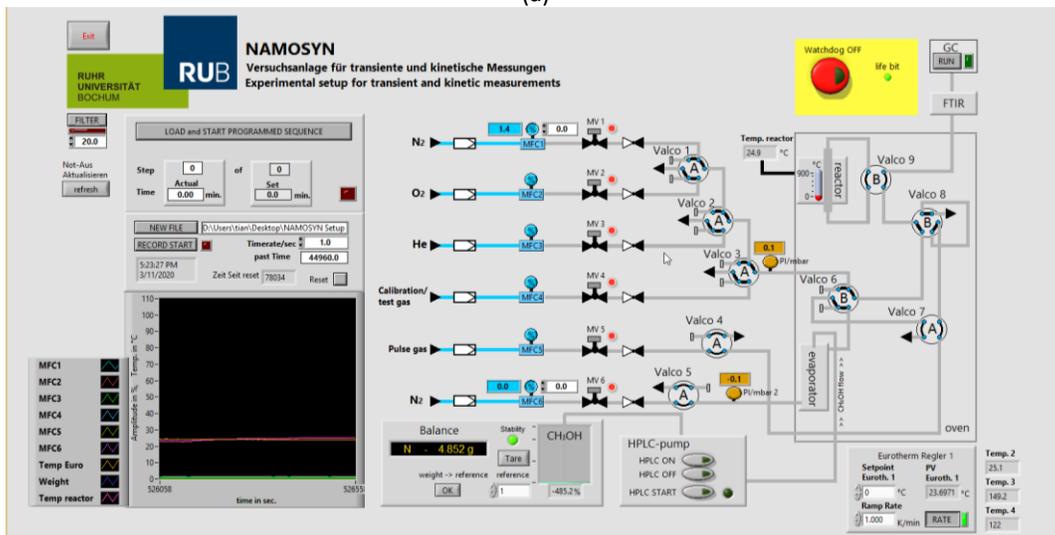
**DTGS-Detektor:** Messbereich 4800-650  $\text{cm}^{-1}$ , Auflösung 4  $\text{cm}^{-1}$ , Anzahl der Scans 25, Verstärkung 8, optische Geschwindigkeit 0,6329, Blende 230, Zeit für die Aufnahme des Spektrums 30 s.

**MCT-A-Detektor:** Messbereich 4800-650  $\text{cm}^{-1}$ , Auflösung 1  $\text{cm}^{-1}$ , Anzahl der Scans 64, Verstärkung 1, optische Geschwindigkeit 3,1647, Blende 36, Zeit für die Aufnahme des Spektrums 80 s.

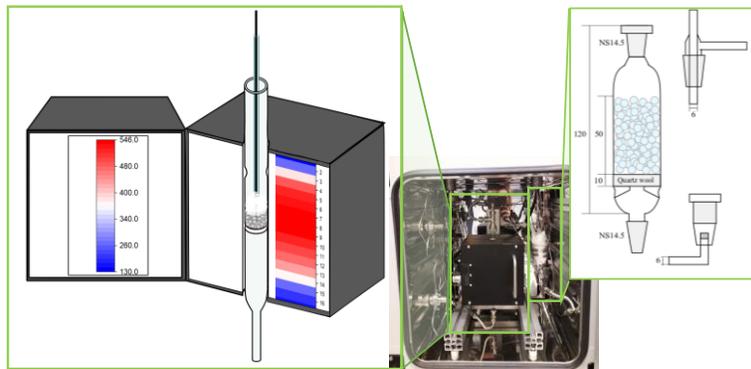
Eine komplette elektrische Verkabelung verknüpft die Anlage mit der LabVIEW-Software auf dem PC und ermöglicht die Steuerung der Anlage (Abb. 1b). Bei dem in der Anlage verwendeten Reaktor handelt es sich um einen sogenannten Festbett-Quarzrohrreaktor (Abb. 1c). Um eine präzise und konstante Positionierung des Katalysators zu ermöglichen, ist eine Quarzglasfritte im Inneren des Reaktors eingeschmolzen. Darauf befindet sich das Katalysatorbett, welches mit einem Quarzwollepfropfen abgedeckt wird. Eine kleine Verengung des Reaktordurchmessers nach dem Quarzwollepfropfen schützt vor dessen Verschiebung. Die Temperatur wird direkt im Katalysatorbett mit Hilfe eines Thermoelements gemessen, das sich in einer Hülse aus Quarz befindet um eine mögliche Kontamination der Proben sowie die Blindaktivität des Thermoelements auszuschließen. Ein Temperaturprofil über die Gesamtlänge des Ofens wurde gemessen ( $\text{N}_2$ -Fluss 50  $\text{NmL}/\text{min}$ ). Beim Soll-Wert des Ofens von 550°C betrug die erreichte Temperatur in der Mitte der Schüttung 546 °C.



(a)



(b)



(c)

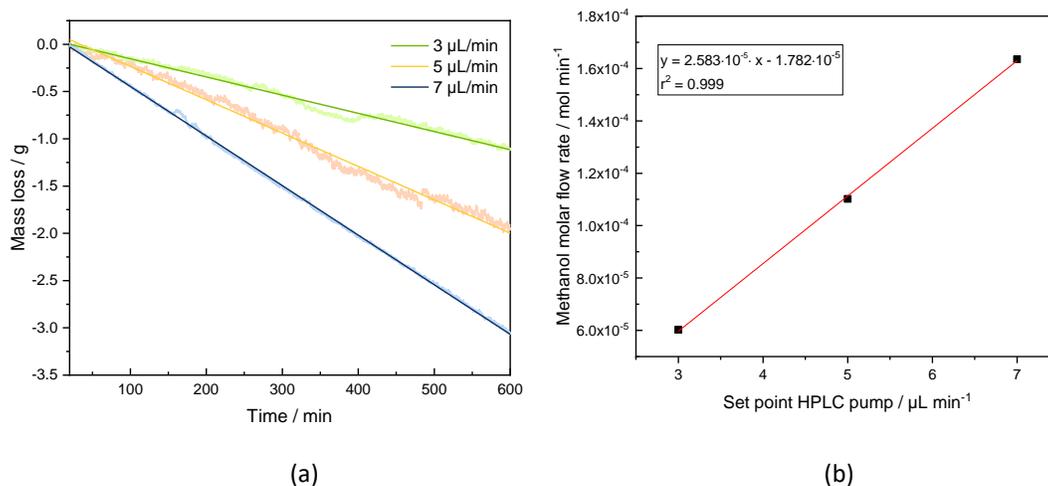
**Abbildung 1.** Aufbau der Fluss-Anlage für die Dehydrierung von Methanol: a) Foto der Anlage; b) LabVIEW-Oberfläche zur Steuerung der Anlage; c) Links: Schematische Darstellung des Festbett-Quarzrohrreaktors einschließlich des bei 550 °C aufgezeichneten Temperaturprofils des Reaktorofens ( $50 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$ ); rechts: Schematische Darstellung des Methanol-Verdampfers aus Quarz.

**Konfiguration des Reaktors:** Festbett-Quarzrohrreaktor,  $L_{\text{gesamt}} = 280 \text{ mm}$ ,  $L_{\text{beheizt}} = 160 \text{ mm}$ ,  $L_{\text{isotherm. Zone}} = 15 \text{ mm}$ , ID = 9 mm, AD = 12 mm; Bestimmung der Temperatur im Katalysatorbett mit dem Thermoelement, der mit einer Hülse aus Quarz (AD = 3 mm, ID = 0.6 mm) geschützt ist. Der Katalysator befindet sich zwischen zwei Pfropfen Quarzwolle

(Carl Roth GmbH). Konstante Position der Katalysatorschüttung im Reaktor wird durch eine eingeschmolzene Quarzglas-Fritte gewährleistet (stromaufwärts des Katalysatorbetts).

**Methanol-Dosierung:** Vor dem Versuch wird Methanol (VWR, HPLC-rein) durch das Spülen mit Helium entgast und mit einer HPLC-Pumpe (LC-20AD, Shimadzu) in den Verdampfer aus Quarz ( $T_{\text{evaporator}} = 140\text{ °C}$ ) geleitet. Die Menge des zu-dosierten Methanols wird mit Hilfe einer Präzisionswaage (Cubis MSE, Sartorius) kontrolliert.

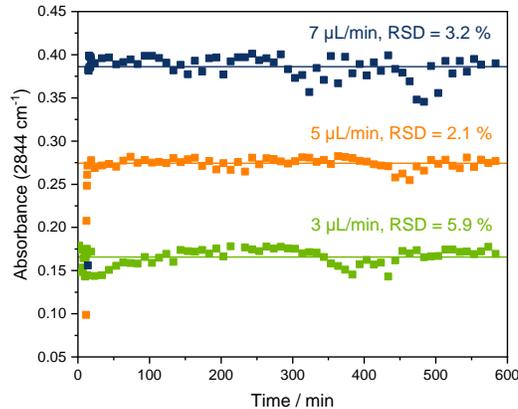
Anschließend an den Aufbau wurde die Kalibrierung der Analytik durchgeführt. Dazu wurde zuerst die genaue vom Verdampfer dosierte Menge des flüssigen Methanols als Funktion der Zeit bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Massenströme des flüssigen Methanols bei verschiedenen eingestellten Pumpgeschwindigkeiten der HPLC-Pumpe (LC-20AD, Shimadzu) mit Hilfe einer Präzisionswaage zeitabhängig gemessen (Abb. 2; Einstellungen sind typisch für Langzeitversuche).



**Abbildung 2.** Die Ergebnisse der Tests der Methanol-Dosierung: a) Der von der Waage aufgezeichnete Massenverlust des Methanol-Behälters bei verschiedenen Pumpgeschwindigkeiten des flüssigen Methanols; b) Ergebnisse der Kalibrierung der HPLC-Pumpe.

Zusätzlich wurden die Stabilität und Präzision des gasförmigen Methanol-Stroms mit Hilfe des FTIR-Spektrometers analysiert. Dazu wurden bei verschiedenen Einstellwerten der HPLC-Pumpe FTIR-Spektren aufgezeichnet. Während der Analyse wurden die Intensitäten der Absorptionsbande bei  $2844\text{ cm}^{-1}$  (charakteristisch für C-H Streckschwingungen) bestimmt. Wie in Abb. 3 gezeigt wurden keine signifikanten Schwankungen während 10 h Methanol-Verdampfung beobachtet. Die geschätzte maximale relative Standardabweichung beträgt 5,9 %, was die Eignung des installierten Systems zur Methanol-Dosierung für die geplanten Katalysatortests hervorhebt.

Zum Zweck der Untersuchung der Katalysatoren für die Dehydrierung von Methanol wurde das FTIR-Spektrometer für die folgenden Komponenten kalibriert: Methanol (MeOH), Formaldehyd (FA,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Dimethylether (DME), Methylformiat (MF) und Dimethoxymethan (DMM). Die quantitative Analyse basiert auf der Anwendung der Kalibrierungstechnik der kleinsten Quadrate (engl. *Classical Least Squares, CLS*), die auf der Auswertung der Fläche in den ausgewählten Bereichen der aufgenommenen Proben- und Kalibrierspektren beruht. Mittels GC wurden zusätzlich  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  quantifiziert.



**Abbildung 3.** Stabilität des Methanolgasstromes bei der Anwendung der HPLC-Pumpe und des Verdampfers

## 2. Bestimmung der experimentellen Bedingungen für die Dehydrierung von Methanol und erste Blindmessungen an der Anlage

Ein wichtiges Problem bei der Untersuchung der endothermen Methanol-Dehydrierung ist der Verlust von Formaldehyd durch thermische Zersetzung bei hohen Temperaturen,. Außerdem zersetzt sich auch Methanol bei Temperaturen über 500 °C nach dem folgenden zweistufigen Mechanismus<sup>1</sup>:



Um die am besten geeignete experimentelle Bedingungen, bei denen die thermische Zersetzung des Formaldehyds an der Anlage keine entscheidende Rolle spielt, zu bestimmen, wurde eine methanolische Lösung mit 45 Gew.-% Formaldehyd (FA/MeOH) verdampft und bei 650 °C mit unterschiedlichen Verweilzeiten durch den mit 2 g SiC (Alfa Aesar, 46 grit) gefüllten Reaktor geleitet.

Bei der höchsten Verweilzeit (niedrigste Dosier-Rate von 7 µL·min<sup>-1</sup> Formaldehydlösung in einen Strom von 100 NmL·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>) wurde der höchste Gehalt an CO im Produktstrom nachgewiesen. Dabei wurde auch die höchste Menge an zersetztem Formaldehyd beobachtet, i.e. 7,4 % von der zudosierten Menge. Eine kürzere Verweilzeit im Reaktor reduziert die beobachtete Zersetzung des Formaldehyds, was auch den Angaben der Literatur entspricht.<sup>2</sup>

Daher wurde für die weiteren Experimente der für die aktuelle Anlage-Konfiguration höchstmögliche Strom des Trägergases von 300 NmL·min<sup>-1</sup> als optimaler Wert für die Standard-Untersuchung der Katalysatoren gewählt. In diesem Fall beträgt sowohl die Formaldehyd- als auch die Methanol-Menge im Produktstrom mehr als 99 % der zugeführten Menge.

Zusätzlich wurde ein Blindversuch durchgeführt, in dem reines Methanol (15 µL·min<sup>-1</sup>, flüssig) im Trägergas (300 NmL·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>, 99.999%) bei 550, 650 und 750 °C durch den Reaktor geleitet wurde. Der Molenbruch von Methanol im Strom beträgt 2.5 Mol%. Für den Versuch wurde der Reaktor mit 2 g SiC gefüllt. Erst bei Temperaturen ab 650 °C findet eine detektierbare Methanol-Zersetzung statt, wobei die Methanol-Konzentration im Ausgangs-Strom bei einer Reaktortemperatur von 750 °C auf 91,7 % des Eingangs-Werts abnimmt. Um bei den weiteren Versuchen den Blindumsatz von Methanol zu vermeiden, wurde dementsprechend 650 °C als die Grenztemperatur für die Versuche in der Anlage eingehalten.

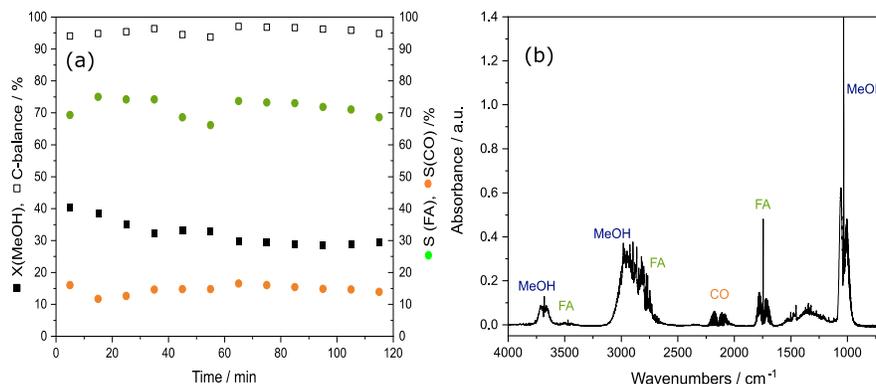
<sup>1</sup> E.Jones, G.G.Fowle, *J.Appl.Chem.* **1953**, 3(5), 206-213

<sup>2</sup> L.E.Aneke, J.J.J.den Riddle, P.J. van den Berg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1981**, 100 (6), 236-240

### 3. Validierung der Analytik der Anlage: Untersuchung der katalytischen Aktivität des Referenzkatalysators $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Um die Funktionsweise der Anlage unter den oben genannten Bedingungen der Methanol-Dehydrierung weiter zu überprüfen, wurde die Aktivität von Natriumcarbonat als Katalysator mit bekannter Aktivität untersucht.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde durch Kalzinierung von 3 g  $\text{NaHCO}_3$  (AppliChem) bei 250 °C in synthetischer Luft (20,5%  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , Air Liquide) (2 h, Heizrampe 2 °C·min<sup>-1</sup>) hergestellt. Für die Untersuchung des Katalysators wurden 149,6 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 450 mg SiC gemischt, beide in der Siebfraktion von 250-355 µm. Während des Versuches wurde der Reaktor mit einer Heizrampe von 5 °C·min<sup>-1</sup> im Fluss von 200 NmL·min<sup>-1</sup>  $\text{N}_2$  bei Atmosphärendruck auf 650 °C aufgeheizt. Danach wurde der Katalysator 2 Stunden lang bei 650 °C im Strom von 2,5 Mol-% MeOH in 300 NmL·min<sup>-1</sup>  $\text{N}_2$  gehalten. Die Zusammensetzung des Produktstroms wurde gemessen, wobei die FTIR-Spektren alle 80 s mit dem MCT-A-Detektor bei den oben beschriebenen Einstellungen gesammelt wurden.

Abb. 4a zeigt die Ergebnisse der Untersuchung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Im Produktstrom wurden außer dem zudosierten Methanol, Formaldehyd als ein Produkt der Dehydrierung und CO als ein mögliches Produkt der Formaldehydzerersetzung, welche in Anwesenheit des Katalysators zunimmt, nachgewiesen. Die Selektivitäten zu Formaldehyd und CO ändern sich nicht stark während des Versuches und weisen Werte von  $S_{\text{FA}} = 66\text{-}74\%$  und  $S_{\text{CO}} = 12\text{-}16\%$  auf. Die berechnete Werte für die C-Bilanz liegen im Bereich von 94-98%. Das restliche C kann Kohlenstoff-Ablagerungen auf der Oberfläche des Katalysators zugewiesen werden. Abb. 4b zeigt ein typisches FTIR-Spektrum.



**Abbildung 4.** Ergebnisse der Untersuchung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 650 °C, 2,5 Mol-% MeOH in 300 NmL·min<sup>-1</sup>  $\text{N}_2$ : (a) Umsatz von MeOH, C-Bilanz und die Selektivitäten zu FA und CO in Abhängigkeit von der Laufzeit; (b) Aufgenommenes FTIR-Spektrum nach 85 min.

Tabelle 1 vergleicht die Ergebnisse dieser Studie mit Literaturangaben<sup>3,4</sup> und zeigt, dass trotz Unterschiede in der Versuchsdurchführung die an unserer neu gebauten Anlage gemessenen Werte mit der Literatur gut übereinstimmen. Bei einer der publizierten Studien<sup>4</sup> wurde auch Methan als ein Nebenprodukt detektiert, was aber bei unserem Versuch nicht beobachtet wurde. Das Entstehen von Methan kann z.B. an der höheren Verweilzeit aufgrund der geringeren Flussrate des in dieser Studie verwendeten Trägergases liegen. Methan sowie Formaldehyd werden als Produkte der homogenen katalysatorinitiierten Radikalkettenreaktion betrachtet.<sup>4</sup>

**Tabelle 1:** Vergleich der Ergebnisse der Untersuchung der Aktivität von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter den Bedingungen der Methanol-Dehydrierung mit Literaturdaten

<sup>3</sup> A.Grünert, PhD Thesis „Synthesis of Oxymethylene Ethers“, Ruhr-Universität Bochum, 2019

<sup>4</sup> S.Su, M.R.Prairie, A.Renken, *Appl.Catal. A.* 1991, 91, 131-142

Quelle	Reaktionsbedingungen	Laufzeit, min	X(MeOH), %	S(FA), %	S(CO), %	S(CH <sub>4</sub> ), %
Diese Arbeit	m(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) = 149.6 mg, 250-355 μm in 450 mg SiC; Quarzrohrreaktor, ID=9 mm; T=650 °C, β=5 °C·min <sup>-1</sup> , Atmosphärendruck; V̇(N <sub>2</sub> ) = 300 NmL·min <sup>-1</sup> , V̇(MeOH <sub>liquid</sub> ) = 15 μL·min <sup>-1</sup> , x(MeOH) = 2.5 mol%	15	38	75	11	-
		55	32	66	15	-
		105	29	71	16	-
[3]	m(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) = 500 mg, 200-300 μm in 1500 mg SiC; Edelstahlrohrreaktor mit dem inneren Quarzliner, ID=5 mm; T=650 °C, 5 bar; V̇(N <sub>2</sub> ) = 4 00 NmL·min <sup>-1</sup> , V̇(MeOH <sub>liquid</sub> ) = 28 μL·min <sup>-1</sup> x(MeOH) = 3.9 mol%	15	45	55	n.a.	-
		55	36	54	n.a.	-
		105	34	55	n.a.	-
[4]	m(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) = 800 mg, 40-80 μm Quarzrohrreaktor, ID=10 mm T = 690 °C, Atmosphärendruck V̇(Ar) = 196 NmL·min <sup>-1</sup> , x(MeOH)=4.7 mol%	n.a.	55	85	12	4

#### 4. Untersuchung der ersten Katalysator-Reihe

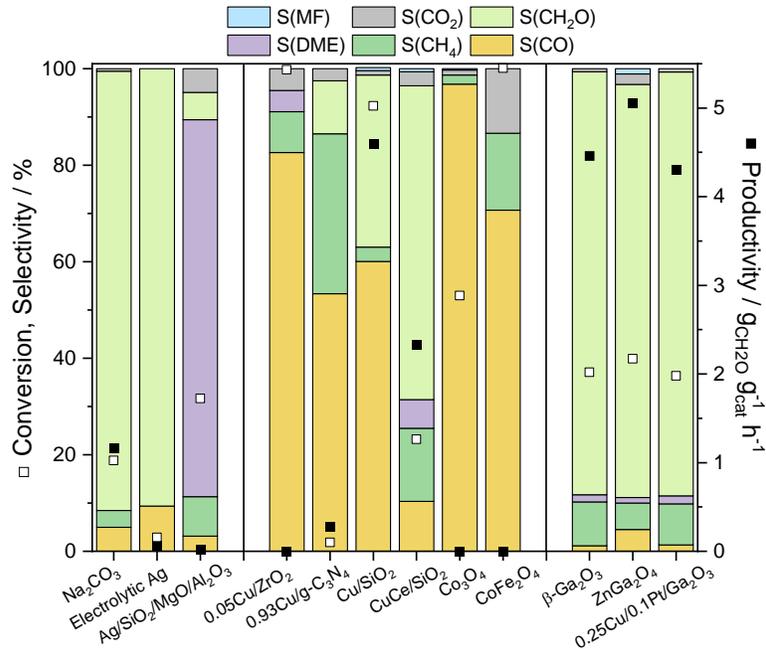
In der ersten Phase der Entwicklung der neuen katalytischen Systeme für die nicht-oxidative MeOH-Dehydrierung wurden auf Basis einer Literatur-Recherche ausgewählte Katalysatoren präpariert und unter den unten beschriebenen Reaktionsbedingungen untersucht. Darunter sind *kupferhaltige Katalysatoren* wie Einzelatom-Kupfer (0.93 Gew-% Cu) geträgert auf graphitischem Kohlenstoffnitride (0.93Cu/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), durch Photoabscheidung von Kupfer auf ZrO<sub>2</sub> hergestelltes Cu/ZrO<sub>2</sub> (0.05 Gew-% Cu), Cu/SiO<sub>2</sub> und CuCe/SiO<sub>2</sub>; *cobalthaltige Katalysatoren* wie reines Cobalt (II,III)-Oxid (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und Cobaltferrit (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); *galliumhaltige Katalysatoren* wie reines β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowohl auch ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer kleinen Menge an Cu und Pt (0.25Cu/0.1Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Diese Katalysatoren werden in der Literatur erwähnt als Dehydrier-Katalysatoren von Alkoholen und Alkanen. Um einen Vergleich mit den etablierten Katalysatoren für die MeOH-Dehydrierung zu ermöglichen, wurden auch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>5</sup> und Ag/SiO<sub>2</sub>/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>6</sup> unter den gleichen Reaktionsbedingungen getestet sowie reines Silber<sup>7</sup>, welches für die oxidative MeOH-Dehydrierung verwendet wird (Siehe Appendix für experimentelle Details). Abb. 5 stellt die Ergebnisse der Untersuchung bei 550 °C dar. Es wurde eine bemerkenswerte Performance von β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet, die nicht durch die Anwesenheit von Cu und Pt beeinflusst wurde. Eine höhere Produktivität (4.5 g<sub>FA</sub> g<sup>-1</sup><sub>cat</sub> h<sup>-1</sup>; T=550°C) im Vergleich mit dem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Referenzkatalysator (1.2 g<sub>FA</sub> g<sup>-1</sup><sub>cat</sub> h<sup>-1</sup>; T=650°C) kombiniert mit einer höheren Selektivität zu FA von 86 % zeichnen dieser Katalysator aus.

Die anderen getesteten Katalysatoren begünstigen unter den gewählten Reaktionsbedingungen die MeOH-Zersetzung zu CO und die Bildung von Nebenprodukten (Dimethylether (DME), Wasser und Methan) was sie für weitere Studien uninteressant macht. Im Gegensatz zu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konnten die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse für Ag/SiO<sub>2</sub>/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2</sup> (X<sub>MeOH</sub> = 100%, S<sub>FA</sub> = 100 %) unter unseren Reaktionsbedingungen nicht reproduziert werden. Außerdem wurde gezeigt, dass reines Silber nur in Anwesenheit von Sauerstoff für die FA-Produktion von MeOH verwendet werden kann (die ohne Zugabe von Sauerstoff erzielte Produktivität beträgt 0.06 g<sub>FA</sub> g<sup>-1</sup><sub>cat</sub> h<sup>-1</sup>). ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zeigte sich zwar auch aktiv für Formaldehyd-Bildung, war aber wesentlich instabiler als reines Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>5</sup> S. Su et al., *Appl. Catal. A-Gen.* **1992**, 91, 2, 131-142.

<sup>6</sup> L.-P. Ren et al., *ChemComm.* **2003**, 3030-3031

<sup>7</sup> A. Nagy et al., *J. Catal.* **1998**, 179, 548-558

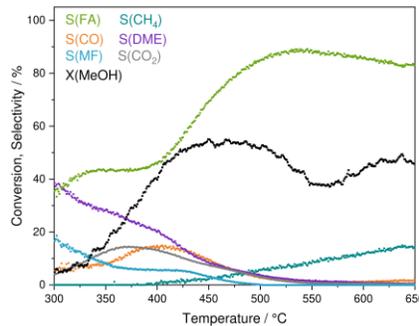


**Abbildung 5.** Vergleich der Aktivitäten der ausgewählten Katalysatoren während der temperaturprogrammierten MeOH-Dehydrierung: Produktivität und Selektivitäten zu FA und zu den anderen Produkten bei 550 °C ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 650 °C).

## 5. Die Dehydrierung von Methanol über $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

### Variation der Reaktionstemperatur: Heizrampen-Experiment

Um einen Überblick über die Aktivität von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  zu erhalten, wurden zunächst der MeOH-Umsatz und die Produktverteilung als Funktion der Reaktionstemperatur untersucht.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  hat die folgenden Eigenschaften:  $S_{\text{BET}} = 11 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{BJH}} = 0.046 \text{ cm}^3/\text{g}$ , keilförmige Micro- and Mesoporen (Hysterese des Typs H3). Wie Abb. 6 zeigt, steigt der MeOH-Umsatz ab 300 °C an und erreicht bei 450 °C ein erstes Maximum von 54 %.



**Abbildung 6.** MeOH-Umsatz und Selektivitäten zu den Produkten bei einer temperaturprogrammierten Reaktion über  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

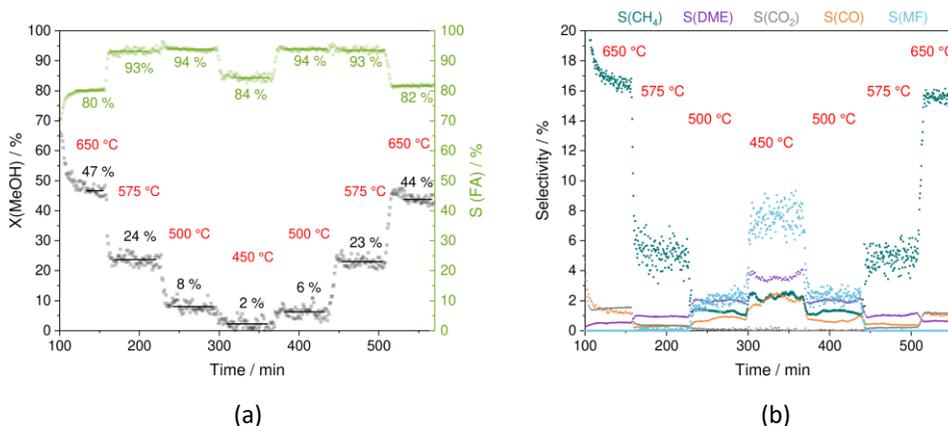
Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einer Verringerung des Umsatzes auf 38 % bei etwa 560 °C mit einer folgenden Steigerung ab 570 °C, wobei der MeOH-Umsatz beim zweiten lokalen Maximum 48 % bei 640 °C beträgt. Das während des Experiments detektierte Produktspektrum besteht aus FA,  $\text{CH}_4$ , CO,

CO<sub>2</sub>, MF, DME und H<sub>2</sub>O. Die Selektivität zu FA liegt bis 400 °C bei etwa 42 %, steigt aber mit zunehmender Temperatur an und erreicht bei 530 °C den Maximalwert von 88 %. Der Anteil der Nebenprodukte (MF, DME, CO, CO<sub>2</sub>) in dem Produktstrom sinkt bei den höheren Temperaturen. Im Gegensatz dazu nimmt die Selektivität zu CH<sub>4</sub> mit der Temperatur monoton zu bis 14 % bei 650°C.

### Variation der Reaktionstemperatur: Stufenexperiment

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter stationären Bedingungen sowie zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde ein Stufenexperiment durchgeführt, in dem die Temperatur zuerst schrittweise reduziert/angehalten und erhöht/angehalten wurde.

Aus Abb. 7a ist zu erkennen, dass die Erniedrigung der Temperatur zur Abnahme des MeOH-Umsatzes führt. Bei 650 °C beträgt der Umsatz 47 %, bei 450 °C nur 2 %. Die höchste Selektivität zu FA (93-94 %) wird im Temperaturbereich von 500-575 °C erzielt.



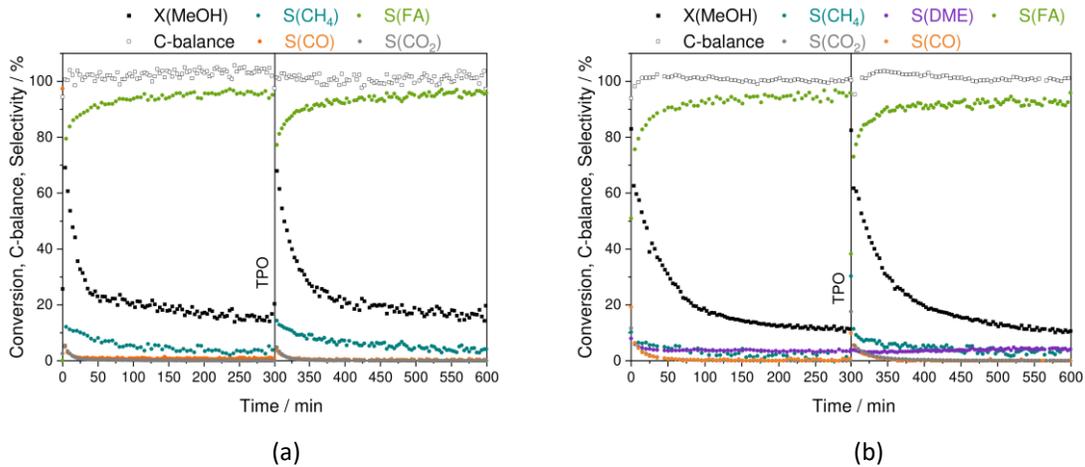
**Abbildung 7.** Katalytische Aktivität von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> während der schrittweisen Variation der Temperatur. (a) MeOH-Umsatz und Selektivität zu FA; (b) Selektivitäten zu den anderen Produkten.

Bei der Wiedereinstellung der Temperaturen ist nur eine geringe Katalysatordesaktivierung zu beobachten (relative Abnahme des Umsatzes im Bereich von 1-3 %). In Abb. 7b sind die Selektivitäten zu den Nebenprodukten aufgetragen. Bei den höheren Temperaturen wird die Bildung von CH<sub>4</sub> ( $S_{\text{CH}_4} = 17 \%$  bei 650 °C) bevorzugt und im Bereich geringerer Temperaturen die Bildung von MF ( $S_{\text{MF}} = 7 \%$ ), was auch den Ergebnissen des beschriebenen temperaturprogrammierten Experimentes entspricht.

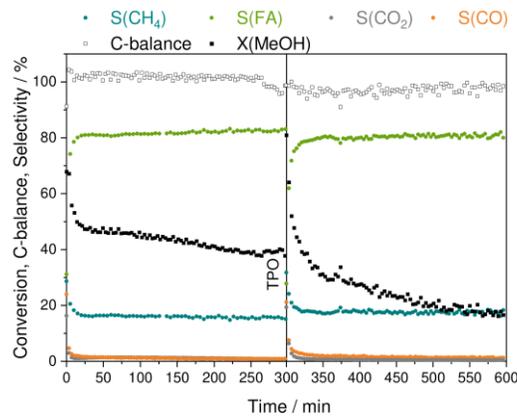
### Langzeitmessungen und Regeneration des Katalysators in einer oxidierenden Atmosphäre

Zur Bestimmung der Stabilität des Katalysators bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen sowie der möglichen Regeneration der Anfangsaktivität von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Verbrennung von Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysator-Oberfläche wurden die Messungen der katalytischen Aktivität für eine längere Zeit (5 h) mit abschließender Behandlung in einer O<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre durchgeführt (siehe Appendix für experimentellen Details). Abb. 8 stellt die Ergebnisse für die Reaktionen bei 500 °C und bei 550 °C dar. In beiden Fällen klingt die Aktivität des Katalysators im Laufe der Messung ab: Bei 500 °C sinkt der Umsatz von 61 % (nach 4 min "Time on Stream" (TOS)) auf 12 % (nach 5 h) ab, bei 550 °C in der gleichen Zeit - von 68 % auf 15 %. Die Selektivität zu FA ist nach 100 min höher als 90 % für die beiden Reaktionstemperaturen und wird nicht stark von der Abnahme des Umsatzes beeinflusst. Die ursprünglichen Werte des MeOH-Umsatzes konnten nach der Reoxidation wieder erreicht werden, was einer reversiblen Desaktivierung durch Kohlenstoffablagerungen entspricht. Im Vergleich zu den Ergebnissen bei den niedrigeren Temperaturen weist  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 650 °C zwar eine geringere Desaktivierung während der ersten 5 h TOS auf (der MeOH-Umsatz beträgt nach dieser Zeit 41 %),

allerdings konnte die Anfangsaktivität des Katalysators nach der Behandlung im Strom von O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> nicht erreicht werden. Wie Abb. 9 zeigt, ist der Katalysator nach dem TPO-Experiment einer noch stärkeren Desaktivierung unterworfen, was neben der Verkokung auf eine gravierende irreversible Desaktivierung hindeutet.



**Abbildung 8.** MeOH-Umsatz und Selektivitäten zu den Produkten bei der MeOH-Dehydrierung über  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und der Einfluss der Regeneration des Katalysators in 2,5 Mol-% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 60 NmL min<sup>-1</sup> (TPO). (a) Reaktionstemperatur 550 °C, 2,96 Mol-% MeOH in 300 NmL·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>; (b) Reaktionstemperatur 500 °C, 2,9 Mol-% MeOH in 300 NmL·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>.



**Abbildung 9.** MeOH-Umsatz und Selektivitäten zu den Produkten bei der MeOH-Dehydrierung über  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (Reaktionstemperatur 650 °C, 2,6 Mol-% MeOH in 300 NmL·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>) und der Einfluss der Behandlung des Katalysators in 2,5 Mol-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, 60 NmL min<sup>-1</sup> (TPO).

Um den Vergleich des Desaktivierungsverhaltens von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  bei den verschiedenen Temperaturen sowie mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Referenzkatalysator zu ermöglichen wurden Parameter wie der Gewichtsanteil an abgelagertem Kohlenstoff bezogen auf die Masse des Katalysators und die Selektivität zu Kohlenstoff bezogen auf die Menge des während des Versuches umgesetzten Methanols berechnet. Die Werte wurden durch Integration der Messkurven für CO und CO<sub>2</sub>, die während des TPO-Experiments aufgenommen wurden, bestimmt und sind in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2.** Gewichtsanteile  $w(\text{C})$  an abgelagertem Kohlenstoff, Selektivitäten  $S_{\text{tot}}(\text{C})$  zu Kohlenstoff und die Desaktivierungsgeschwindigkeiten  $r_d$  sowie MeOH-Umsätze und Selektivitäten zu FA während der MeOH-Dehydrierung.

Katalysator	<i>m</i> , mg	<i>T</i> , °C	X(MeOH), %	S(FA), %	w (C), %	S <sub>tot</sub> (C), %	<i>r<sub>d</sub></i> , h <sup>-1</sup>
β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	500	16	92	5.6	1.0	1.05
	50	550	20	95	7.0	1.3	1.05
	50	650	43	82	7.9	0.6	0.43
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	150	650	19	91	1.8	2.3	0.44

\* 150 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (S<sub>BET</sub> = 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) mit 450 mg SiC, bei 650 °C 2,5 Mol-% MeOH in 300 NmL min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>

Diesen Daten zufolge wird die Bildung von Kohlenstoffablagerungen durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt, was aus den höheren Gewichtsanteilen von Kohlenstoff nach höheren Reaktionstemperaturen gefolgert wird. Die Selektivität zu Kohlenstoff wird aber bei 650 °C wegen der oben beschriebenen Zunahme des MeOH-Umsatzes bei den höheren Temperaturen (Abb. 7a) am geringsten. Mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden im Vergleich zu β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trotz einer höheren Masse der getesteten Probe geringere Umsätze erzielt (ca. 20% bei 650 °C, nach 2 Stunden TOS), was zu einer höheren Selektivität zu Kohlenstoff führt.

Zusätzlich wurde die Desaktivierungsgeschwindigkeit innerhalb der zwei ersten Stunden der Reaktion berechnet. Eine schnellere Desaktivierung lässt sich für β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Reaktionstemperaturen von 500 °C und 550 °C im Vergleich beobachten. Die Desaktivierung von β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist innerhalb der ersten Stunden der Reaktion bei 650 °C weniger ausgeprägt. Dabei muss jedoch der bereits erwähnte Katalysatorverlust zusätzlich berücksichtigt werden als auch eine geringere Selektivität zu FA zu Gunsten von CH<sub>4</sub>. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zeigt während der ersten zwei Stunden TOS bei 650 °C eine vergleichbare Desaktivierungsgeschwindigkeit.

## 6. Synthese der geträgerten Ga-basierten Katalysatoren und deren Performance in der Dehydrierung von Methanol

Anschließend wurde eine neue Katalysator-Reihe hergestellt, wobei GaO<sub>x</sub> auf SiO<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Beladungen aufgebracht wurde. Die Herstellung aller Katalysatoren dieser Reihe (Tabelle 3) erfolgte über eine Nassimprägnierung mit anschließender Kalzinierung in strömender synthetischer Luft bei 700 °C (Heizrampe: 1 °C min<sup>-1</sup>; Temperaturhaltezeit: 2 h).

**Tabelle 3.** Bezeichnung der Katalysatoren der MMG-Reihe und die Ga-Beladung und umgerechnete theoretische Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beladung.

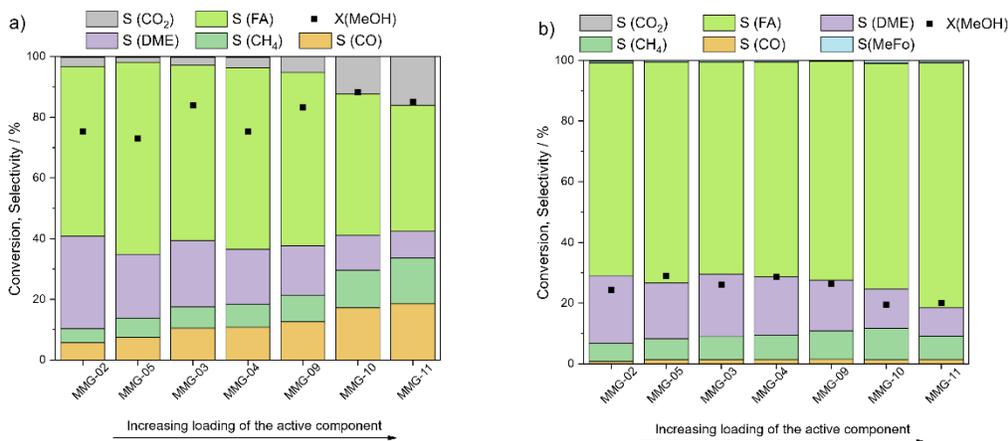
Probe	Ga, w%	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , w%
MMG-02: 4Ga/SiO <sub>2</sub>	4.0	5
MMG-05: 6Ga/SiO <sub>2</sub>	6.0	7.5
MMG-03: 8Ga/SiO <sub>2</sub>	8.3	10
MMG-04: 10Ga/SiO <sub>2</sub>	9.5	12.5
MMG-09: 16Ga/SiO <sub>2</sub>	16.5	20
MMG-10: 25Ga/SiO <sub>2</sub>	25.0	35
MMG-11: 36Ga/SiO <sub>2</sub>	35.9	50
MM012: β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77.9	100

Als Trägermaterial wurde pyrogenes SiO<sub>2</sub> (*fumed SiO<sub>2</sub>*, 0,007 μm; Sigma-Aldrich, CAS 1129455-52-5) verwendet. Die verwendeten Charakterisierungstechniken (XRD, Raman-Spektroskopie, Elektronenmikroskopie) belegen eine hohe gleichmäßige Verteilung der imprägnierten Komponente auf

dem Träger. Erst bei der höchsten Beladung (MMG-11) wurden größerer Agglomerate der aktiven Phase auf SiO<sub>2</sub> nachgewiesen.

### Langzeitmessungen

Die Aktivitäten der Katalysatoren der MMG-Reihe in der MeOH-Dehydrierung wurden bei 550 °C verglichen (siehe Appendix für Details). Abb. 10 stellt die erzielten Umsätze und Selektivitäten zu den kohlenstoffhaltigen Hauptprodukten nach 2 min TOS (a) und nach 5 h TOS (b) dar. Die genauen Werte sowie die berechnete Ausbeute (auch für Wasser und Wasserstoff) und Produktivitäten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Wie Abb. 10a zeigt, führt die Erhöhung des Anteils der aktiven Komponente tendenziell zur Steigerung des Anfangsumsatzes von Methanol von ca. 73-75 % (für MMG-02 und MMG-05) auf 85-88 % (für MMG-10 und MMG-11). Dabei wird die Selektivität zum Zielprodukt FA von der Zunahme des Umsatzes und der Änderung der Beladung beeinflusst, da die Anteile an CO (Produkt der Zersetzung von FA), CO<sub>2</sub> (*water gas shift reaction* oder Dampfreformierung von Methanol) und CH<sub>4</sub> (ein mögliches Produkt der Desoxygenierung/Disproportionierung von MeOH) auf Kosten von S<sub>FA</sub> (beträgt 56 % für MMG-02 und 42 % für MMG-11) zunehmen.



**Abbildung 10.** Vergleich der Aktivitäten von den Katalysatoren der MMG-Reihe für die MeOH-Dehydrierung bei 550 °C. (a) nach 2 min TOS; (b) nach 5 h TOS.

Darüber hinaus wird bei den niedrigeren Beladungen die Dehydratisierung von MeOH begünstigt, was auch die höhere Selektivität und Ausbeute an Dimethylether (DME) zur Folge hat ( $Y_{DME} \approx 31\%$  für MMG-02,  $Y_{DME} \approx 9\%$  für MMG-11). Die Änderung der Selektivität zu DME kann somit als ein Anzeichen der Änderung der Oberflächenazidität und des Bedeckungsgrades des Trägermaterials innerhalb der MMG-Reihe betrachtet werden. Aus Abb. 10b ist zu erkennen, dass die Produktverteilung nach 5 h TOS sich bei allen Katalysatoren ändert. Der Umsatz nimmt stark ab auf ca. 20-30 % und der oben besprochene Einfluss der Beladung auf den Umsatz wird nicht mehr beobachtet. Außerdem steigt die Selektivität zu FA für alle Proben, wobei Werte bis zu 80 % erreicht werden (MMG-11). Die Selektivität zu DME und CH<sub>4</sub> ist ähnlich wie nach 2 min TOS, wobei die Selektivitäts-Abhängigkeit zu DME als Funktion der Beladung noch immer zu beobachten ist. Die Selektivität zu CO und CO<sub>2</sub> ist für alle Proben < 2 % und damit wesentlich geringer als nach 2 min TOS. Außer den oben besprochenen Nebenprodukten wurden auch Methylformiat und die höheren Kohlenwasserstoffe wie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> im Produktstrom detektiert. Die Ausbeute an diesen Produkten bei den höchsten Umsätzen ist geringer als 0,5 % und sie werden im Bericht nicht weiter betrachtet.

**Tabelle 4.** Zusammenfassung der katalytischen Aktivitäten der Katalysatoren der MMG-Reihe bei der MeOH-Dehydrierung (550 °C) nach 2 min TOS und 5 h TOS (in Klammern).

Katalysator	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{p,BH}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	X, %	Selektivität, %					Ausbeute, %					Produktivität, $\text{g}_{\text{FA}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$		
				FA	DME	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	FA	DME	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>
SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	320	0,86	4,2 (0,9)	41 (52)	3 (11)	9 (22)	0 (0)	45 (11)	1,7 (0,4)	0,1 (0,1)	0,4 (0,2)	0,0 (0,0)	1,3 (0,1)	n,a	< 2,0	0,2 (0,0)
MM G-02	317	0,89	75,4 (24,3)	55,8 (70,0)	30,6 (22,1)	5,7 (0,8)	3,0 (0,1)	4,6 (5,9)	40,9 (17,3)	22,4 (5,2)	4,2 (0,2)	2,2 (0,0)	3,4 (1,4)	22,4 (9,3)	11,6 (1,9)	5,5 (2,4)
MM G-05	236	0,80	73,1 (28,9)	63,2 (72,8)	21,1 (18,4)	7,5 (1,3)	1,7 (0,1)	6,4 (6,9)	46,9 (23,6)	15,6 (6,0)	5,5 (0,4)	1,3 (0,0)	4,7 (2,3)	n,a	8,9 (1,9)	6,0 (3,0)
MM G-03	226	0,64	84,0 (26,1)	57,8 (69,8)	21,8 (20,6)	10,5 (1,3)	2,7 (0,1)	7,1 (7,7)	47,5 (20,2)	17,9 (6,0)	9,4 (0,4)	2,5 (0,0)	6,0 (2,4)	n,a (11,3)	11,8 (3,6)	6,3 (2,7)
MM G-04	208	0,75	75,3 (28,6)	59,9 (70,8)	18,1 (19,1)	10,8 (1,4)	3,4 (0,1)	7,5 (8,1)	45,0 (23,7)	13,7 (6,4)	8,1 (0,5)	2,6 (0,0)	5,7 (2,7)	22,6 (10,0)	7,5 (2,7)	5,7 (3,0)
MM G-09	180	0,64	83,2 (26,3)	57,1 (72,0)	16,2 (16,8)	12,7 (1,5)	5,2 (0,0)	8,7 (9,4)	46,3 (22,0)	13,9 (5,1)	12,4 (0,5)	5,3 (0,0)	7,5 (2,8)	n,a	5,8 (2,8)	5,9 (2,8)
MM G-10	125	0,29	88,4 (19,6)	46,3 (74,2)	11,6 (13,1)	17,2 (1,3)	12,3 (0,1)	12,1 (10,4)	40,6 (16,5)	10,1 (2,9)	15,0 (0,3)	10,8 (0,0)	10,9 (2,3)	n,a	< 2,0	5,3 (2,1)
MM G-11	90	0,19	85,1 (20,0)	41,5 (80,6)	8,8 (9,4)	18,5 (1,4)	16,1 (0,3)	15,1 (7,7)	37,6 (17,4)	7,5 (2,8)	13,8 (0,3)	12,4 (0,1)	12,3 (1,7)	n,a	< 2,0	4,8 (2,2)

<sup>a</sup> Mit Wasser gewaschen und kalziniert bei 700 °C, 2 h

<sup>b</sup> Bestimmung von Wasser unter der Konzentration von 0,05 mol-% (entspricht der Ausbeute von ca. 2 %) mit den angewendeten Einstellungen der Analytik nicht möglich

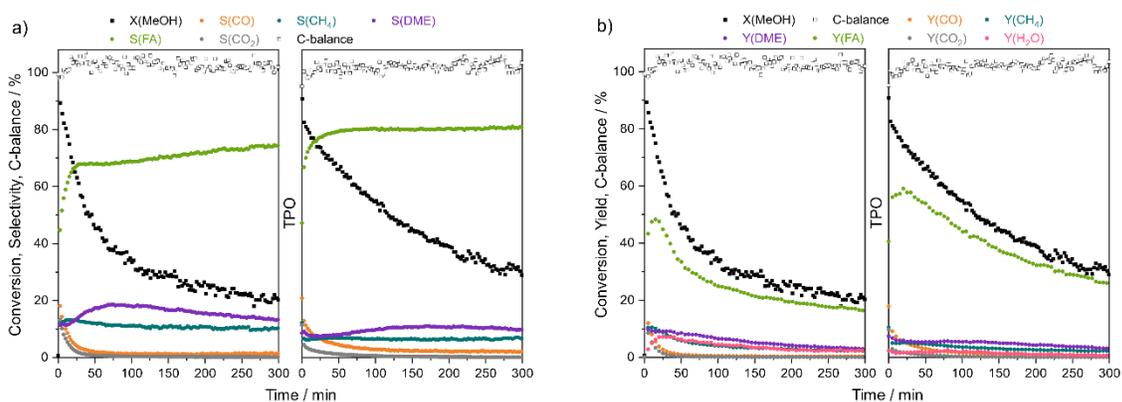
Es ist erwähnenswert, dass bei dem Versuch mit reinem SiO<sub>2</sub> der höchste erzielte Umsatz (nach 2 min TOS) geringer als 5 % war, wobei MeOH überwiegend zu FA und CH<sub>4</sub> (aufgrund der thermischen Zersetzung von MeOH<sup>8</sup>) umgewandelt wurde.

Zusammenfassend wurde die höchste Produktivität (ca. 6.0  $\text{g}_{\text{FA}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) und Ausbeute an FA (ca. 45-48 %) für die Katalysatoren MMG-05, MMG-03, MMG-04, MMG-09 nach 2 min TOS erzielt. Der Umsatz variiert dabei im Bereich von 73-83 %. Eine Verringerung des Anteils der aktiven Komponente führt zur einer Zunahme der Ausbeute an DME. Dagegen begünstigt eine Erhöhung der Beladung die Bildung von CH<sub>4</sub>, CO und CO<sub>2</sub>.

### Regeneration des Katalysators in einer oxidierenden Atmosphäre

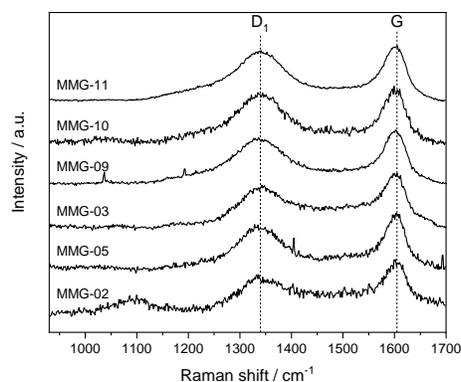
Wie bereits erwähnt, ändern sich die Aktivitäten der Katalysatoren der MMG-Reihe stark innerhalb der ersten 5 h der MeOH-Dehydrierung (siehe Abb. 10 und Tabelle 4.) Abb. 11 zeigt einen detaillierten Verlauf. Es ist zu erkennen, dass die Aktivität des Katalysators im Laufe der Messung abklingt: Der Umsatz sinkt von 88 % (nach 2 min TOS) auf 20 % (nach 5 h TOS) und die Ausbeute an FA nimmt ab von 41 % auf 17 %. Die höchste Ausbeute an CO und CO<sub>2</sub> wurde in den ersten 30 min detektiert. Die Ausbeuten an CH<sub>4</sub> und DME werden im Laufe des Experiments auch etwas geringer, die Selektivität zu diesen Produkten bleibt aber auf einem relativ konstanten Niveau ( $S_{\text{DME}} \approx 13\text{-}20\%$ ,  $S_{\text{CH}_4} \approx 10\text{-}12\%$ ).

<sup>8</sup> E.Jones, G.G.Fowlie, *J.Appl.Chem.* **1953**, 3(5), 206-213



**Abbildung 11.** MeOH-Dehydrierung mit dem Katalysator MMG-10 vor und nach der Regenerierung mittels TPO: (a) MeOH-Umsatz und Selektivitäten; (b) Ausbeute der Hauptprodukte.

Als mögliche Ursache der schnellen Desaktivierung wurde die Bildung von Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche des Katalysators vermutet, die mithilfe der Raman-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Abb. 12 zeigt die Raman-Spektren der Katalysatoren nach 5 h TOS. Alle Spektren weisen zwei charakteristische Banden von graphitischen Materialien auf, nämlich die D<sub>1</sub>-Bande bei ca. 1340 cm<sup>-1</sup> (entspricht den Schwingungen eines defekten Graphitgitters) und die G-Bande bei ca. 1605 cm<sup>-1</sup> (Schwingungen eines idealen Graphitgitters).<sup>9</sup>

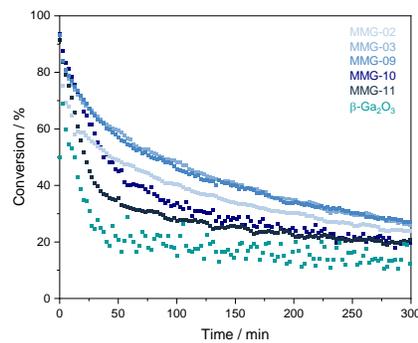


**Abbildung 12.** Raman-Spektren der Katalysatoren der MMG-Reihe nach 5 h TOS (normiert auf dem Maximum der G-Bande; für die Korrektur der Basislinie wurden die Werte bei 930, 1090, 1690 cm<sup>-1</sup> verwendet).

Die ursprünglichen Werte des MeOH-Umsatzes konnten nach der Durchführung der Reoxidation (TPO) wieder erreicht werden (siehe Abb. 11), was auf eine reversible Desaktivierung und eine wichtige Rolle der Kohlenstoffablagerungen hindeutet. Allerdings ist nach der Regenerierung die Ausbeute an FA im Durchschnitt höher als bei dem ersten Reaktionszyklus, was auf eine Dehydroxylierung der Oberfläche der untersuchten Katalysatoren mit der darauffolgenden Erhöhung der Anzahl von Ga Spezies, die koordinativ ungesättigt sind (so genannte *cus* Ga), hinweist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die anderen Katalysatoren der MMG-Reihe beobachtet. Wie Abb. 13 exemplarisch zeigt, sind die Katalysatoren mit höherer Beladung einer stärkeren Desaktivierung unterworfen (MMG-10 und MMG-11). Dieses könnte

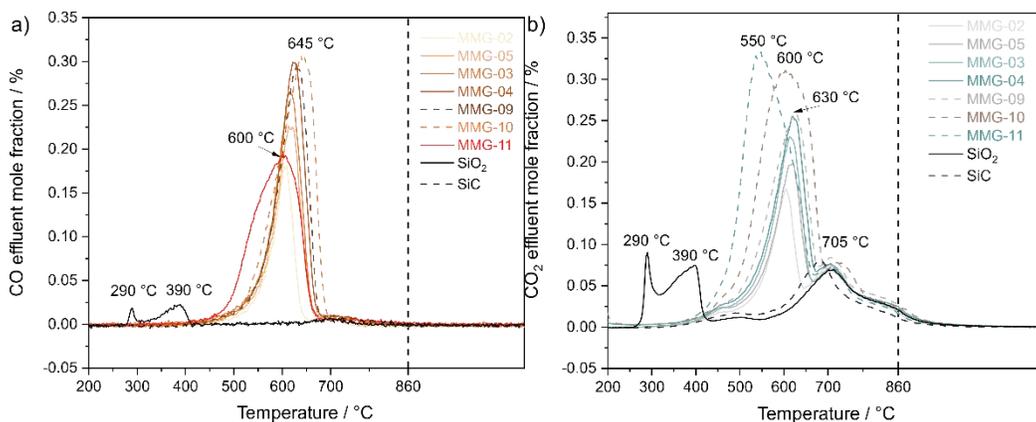
<sup>9</sup> A. Sadezky et al., *Carbon*. **2005**, 43, 1731-1742

z.B. auf die kleineren Oberflächen des Katalysators oder auf die von der Ga-Beladung abhängigen Unterschieden in der Struktur der aktiven Zentren zurückgeführt werden.



**Abbildung 13.** MeOH-Umsatz im Laufe der MeOH-Dehydrierung mit den Katalysatoren der MMG-Reihe. Die Werte des Umsatzes wurden auf dem höchsten Umsatz nach 2 min TOS normiert um den Vergleich zwischen den Katalysatoren zu ermöglichen.

Für die weitere Untersuchung der Verkokung der Katalysatoren wurden TPO-Profile nach 5 h TOS während MeOH-Dehydrierung gemessen. Abb. 14 zeigt die TPO-Profile für CO und CO<sub>2</sub>, welche als Produkte der partiellen und totalen Oxidation der Kohlenstoffablagerungen freigesetzt wurden.



**Abbildung 14.** Ergebnisse der TPO-Messungen mit Katalysatoren der MMG-Reihe und der Vergleich mit reinem SiC (Verdünnungsmaterial) und SiO<sub>2</sub> nach 5 h TOS während der MeOH-Dehydrierung bei 550 °C: (a) Molenbruch des freigesetzten CO; (b) Molenbruch des freigesetzten CO<sub>2</sub>.

Aus den TPO-Profilen ist eine Verschiebung des Maximums der CO- und CO<sub>2</sub>-Freisetzung zu höheren Temperaturen mit höherer Beladung sowie eine steigende Menge an freigesetzten Gasen mit steigender Beladung (bis zum Erreichen des Anteils der aktiven Komponenten des Katalysators MMG-10) zu erkennen. Die Verschiebung des Temperaturmaximums kann durch die Bildung von hoch geordneten Kohlenstoffablagerungen und/oder durch den geänderten Anteil von Wasserstoff in den Ablagerungen verursacht werden. Die berechneten Gewichtsanteile  $w(C)$  an abgelagertem Kohlenstoff (Tabelle 5) verdeutlichen, dass bei Erhöhung der Beladung eine größere Menge an Kohlenstoff gebildet wird (bis zu 11 % für MMG-10), was auch der Zunahme der Desaktivierungsgeschwindigkeit entspricht. Die Desaktivierungsgeschwindigkeit  $r_d$  ist am höchsten für Probe MMG-10. Diese Probe zeichnet sich durch die größte Menge an freigesetztem CO und CO<sub>2</sub> bei den höchsten Temperaturen im anschließenden TPO Experiment aus (siehe Tabelle 3 und Abb. 5), was auf die stärkste Verkokung hindeutet. Die Probe MMG-

11 wird in der ersten Stunde am schnellsten deaktiviert, der Umsatz für diesen Katalysator erreicht aber den mit den anderen Proben vergleichbaren Wert nach 5 h TOS.

**Tabelle 5.** Vergleich des Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren der MMG-Reihe während der MeOH-Dehydrierung (5 h TOS bei 550 °C) sowie die Ergebnisse der Auswertung der TPO-Experimente.

Katalysator	$r_d, \text{h}^{-1}$	Freigesetzte Menge, $\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$		$T_{\text{max}}, \text{°C}$		$w(\text{C}), \%$	$m(\text{C}), \text{g m}^{-2}$	$S_{\text{tot}}(\text{C}), \%$
		CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>			
MMG-02	0.45	1.2	2.8	609	604	4.8	0.2	0.2
MMG-05	0.38	1.8	3.2	613	618	6.0	0.3	0.3
MMG-03	0.56	2.2	3.6	615	615	7.0	0.3	0.3
MMG-04	0.41	2.4	4.0	621	619	7.7	0.4	0.4
MMG-09	0.55	2.6	4.6	630	630	8.6	0.5	0.5
MMG-10	0.69	3.2	6.4	645	604	11.5	0.9	0.5
MMG-11	0.63	2.4	6.0	601	548	10.1	1.1	0.7

Die Änderungen in den TPO-Profilen für CO und CO<sub>2</sub> zwischen den Proben MMG-10 und MMG-11 könnte als ein Anzeichen der Änderung der Struktur und Stabilität der Kohlenstoffablagerungen betrachtet werden. Letzteres wird möglicherweise durch Unterschiede in der Wechselwirkung mit dem Trägermaterial sowie eine bemerkenswerte Verringerung der Oberfläche der Katalysatoren bei steigender Beladung (siehe  $S_{\text{BET}}$ ; Tabelle 4) verursacht. Dieses wird dadurch bestätigt, dass die Kohlenstoff-Masse pro Oberflächen-Einheit ( $m(\text{C})$ ) sowie die Selektivität zu Kohlenstoff  $S_{\text{tot}}(\text{C})$  mit steigender Beladung monoton zunehmen. Den TPO-Daten zufolge können die Kohlenstoffablagerungen bis zur Temperatur von 700 °C verbrannt werden. Somit liegt die empfohlene Mindesttemperatur für die Regeneration bei ca. 645 °C. Die Intensität des CO<sub>2</sub>-Peaks bei ca. 705 °C bleibt sowohl für alle Katalysatoren als auch für reines SiC konstant und entspricht der Verbrennung der Kohlenstoffablagerungen entweder auf SiC, der Quarzwolle oder in den kälteren Zonen des Reaktors oberhalb des Katalysatorbetts. Zusätzlich weist reines SiO<sub>2</sub> die Bildung von Kohlenstoffablagerungen anderer Art auf, welche bis 450 °C vollständig verbrannt sind und während der TPO Versuche mit Katalysatoren der MMG-Reihe nicht beobachtet werden.

### **Einfluss der Vorbehandlung**

Untersucht wurde der Einfluss der Hochtemperatur-Vorbehandlung unter reduktiven und oxidativen Bedingungen auf die katalytische Aktivität von der Probe MMG-10, welche einer atomaren Ga-Beladung von 25 Gew.% entspricht. Diese ausgewählte Beladung kann theoretisch bei vollständiger Bedeckung des Trägermaterials zu einer Monolage führen (berechnet aus der theoretischen Dichte der Ga-Atome auf der (100) Oberfläche von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ <sup>10</sup>). Außerdem wurde mit diesem Katalysator aus der Ga-Beladungsreihe der höchste Umsatz bei der MeOH-Dehydrierung gemessen, wobei die untersuchten Beladungen im Bereich von 4 Gew.% bis 36 Gew.% Ga lagen.

Alternativ wurde nun der Katalysator vor der Reaktion wie folgt vorbehandelt:

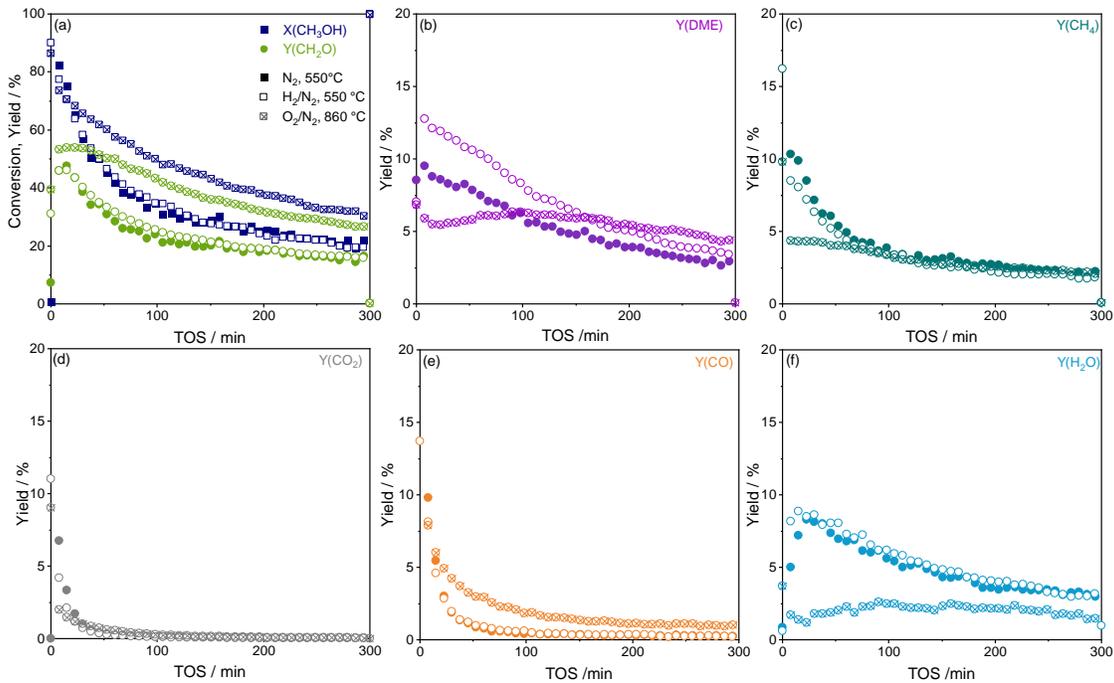
- Reduziert bei 550 °C: Der Katalysator wurde bei 550 °C für 1 h in 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (200 STP mL min<sup>-1</sup>) gehalten.
- Oxidiert bei 860 °C: Der Katalysator wurde in 2,5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (60 STP mL min<sup>-1</sup>) von 140 °C auf 860 °C aufgeheizt und 1 h gehalten.

Gemäß den in der Literatur<sup>11</sup> beschriebenen Messungen der elektrischen Impedanz für reines  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  führt eine Hochtemperatur-Behandlung zur Bildung von Sauerstofffehlstellen und Gitterdefekten, wobei

<sup>10</sup> Y.Pan et al, *J.Phys.Chem.C* **2011**, 115, 10140-10146

<sup>11</sup> W.Jochum et al. *J.Catal* **2008**, 256, 268-277

in inerte und sogar O<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre Anzeichen für die Bildung von Sauerstofffehlstellen beobachtet wurden. Als ein Grund dafür wurde die direkte Desorption des Oberflächensauerstoffs oberhalb von 400 °C genannt. In Anwesenheit von H<sub>2</sub> erfolgt die Reduktion des Gittersauerstoffs bereits bei 280 °C zusammen mit der Bildung der Ga-H-Spezies sowie der koordinativ ungesättigten Ga-Zentren (cus Ga) auf der Oberfläche. Es lässt sich vermuten, dass die ausgewählte Vorbehandlung (oxidativ oder reduktiv) die Natur der aktiven Zentren des geträgerten und/oder Volumen-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beeinflussen wird. Den Ergebnissen unserer Studien zufolge (Abb. 15; Tabelle 6) führte die erwartete höhere Konzentration der Ga-H-Spezies nach der Behandlung mit 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> zu einer hohen Ausbeute an DME während der ersten 150 min TOS.



**Abbildung 15.** Einfluss der reduktiven und oxidativen Vorbehandlungen von MMG-10: (a) MeOH-Umsatz und FA (CH<sub>2</sub>O)-Ausbeute, (b) DME-Ausbeute, (c) CH<sub>4</sub>-Ausbeute, (d) CO<sub>2</sub>-Ausbeute, (e) CO-Ausbeute, (f) H<sub>2</sub>O-Ausbeute.

Dies ist möglicherweise auf die daraus resultierende höhere Anzahl an Brønsted-Säure-Zentren zurückzuführen, welche die Dehydratisierung von MeOH zu DME katalysieren. Während der ersten 70 min TOS nahm auch die Ausbeute an CH<sub>4</sub> ab im Vergleich zur Probe ohne Vorbehandlung. Gleichzeitig wurden keine signifikanten Änderungen des Umsatzes von MeOH oder der Ausbeute an FA beobachtet.

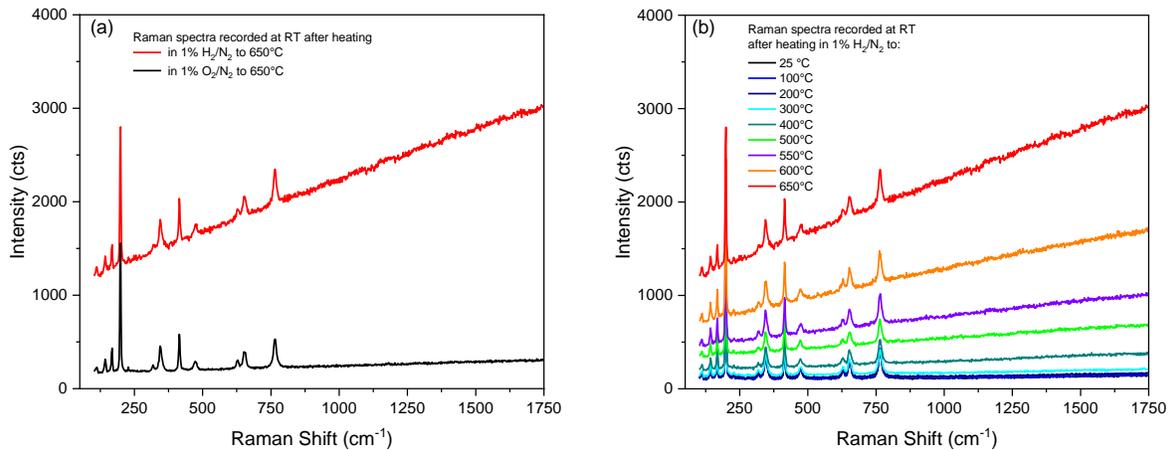
**Tabelle 6.** Vergleich der katalytischen Aktivität von MMG-10 bei der MeOH-Dehydrierung (550 °C) nach 60 min TOS.

Atmosphäre	T, °C	X, %	Y(FA), %	Y(DME), %	Y(CH <sub>4</sub> ), %	Y(CO), %	Y(CO <sub>2</sub> ), %
N <sub>2</sub>	550	42	31	8	5	1	~0.5
5% H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	550	44	32	10	5	1	~0.5
2,5% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	860	58	50	6	4	3	~0.5

Wenn entweder ein frischer (Abb. 15) oder ein verbrauchter Katalysator (Abb. 11) in 2,5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei Temperaturen bis zu 860 °C (TPO) behandelt wurde, wurde über die gesamte Zeit der Messung eine höhere Ausbeute an FA bei höherem Umsatz beobachtet. Außerdem wurde die Bildung von DME und CH<sub>4</sub> während der ersten 150 min TOS nach dieser Vorbehandlung verringert. Diese Beobachtung lässt sich mit der oben genannten Dehydroxylierung der Oberfläche erklären. Die möglichen Änderungen in der Struktur

des reinen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der H<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre (wie z.B. die Bildung von cus Ga-Zentren und Sauerstofffehlstellen) wurde mittels *In-situ*-Raman-Spektroskopie untersucht.

Abb. 16 zeigt, dass die Behandlung in 1% H<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen (ab 500°C) zu einer Verschiebung der Basislinie der Spektren führt. In der Raman-Spektroskopie sind solche Änderungen der Basislinie im Allgemeinen auf das Auftreten von Fluoreszenz/Lumineszenz zurückzuführen.



**Abbildung 16.** Raman-Spektren von (a) Vergleich der Spektren nach der Vorbehandlung in 1% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> und in 1% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; (b) Änderung in den Spektren in 1% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur.

In unserer Studie steigt die Basislinie monoton mit zunehmendem Raman-Shift im Bereich von 100-1750 cm<sup>-1</sup>. Da die Anregung mithilfe eines grünen Lasers (532 nm) erfolgte, beträgt der entsprechende absolute Wellenlängenbereich 535-587 nm. Daraus lässt sich schließen, dass wir auf der niederenergetischen Flanke einer roten Fluoreszenzemission messen. Die Intensität dieser Emission nimmt mit der Temperatur zu. In der Literatur wird das Entstehen roter Lumineszenz in Verbindung mit Sauerstofffehlstellen<sup>12</sup> oder mit in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gelöstem Wasserstoff<sup>13</sup> gebracht. Wie Abb. 16a zeigt, kann die Lumineszenz durch die Behandlung des vorreduzierten Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 650 °C in 1% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> entfernt werden. Das weist erstens darauf hin, dass Volumenprozesse beteiligt sind, und zweitens, dass durch die Behandlung in der O<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre die entstehenden Sauerstofffehlstellen gefüllt werden (bzw. gelöster Wasserstoff entfernt wird). Die charakteristischen Banden des β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> änderten sich im Laufe der verschiedenen Behandlungen nicht.

## 7. Zyklisches Verfahren für die MeOH-Dehydrierung zu Formaldehyd

Die oben beschriebenen Ergebnisse für geträgertes und Volumen-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen, dass alle untersuchten Katalysatoren einer starken und schnellen Desaktivierung unterworfen sind. Frühere Studien (TPO- und Raman-Untersuchungen der gebrauchten Katalysatoren) haben gezeigt, dass die Verkokung als ein wichtiger Grund der Desaktivierung betrachtet werden kann. Als eine mögliche Lösung für den Verlust der Aktivität der MeOH-Dehydrierung wurde eine periodische Unterbrechung der Reaktion mit einer darauffolgenden Regenerierung des Katalysators im Strom von O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> zur Verbrennung der gebildeten Kohlenstoffablagerungen untersucht. Dieses Verfahren ermöglicht eine stabile katalytische Leistung, da die Verkokung periodisch rückgängig gemacht wird. Außerdem kann auf diese Weise der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf stark desaktivierende Katalysatoren untersucht werden und die Aktivitäten

<sup>12</sup> J. Yao et al. *Mater.Res.Express* **2019**, 6, 075913

<sup>13</sup>T.T. Huynh et al. *Phys. Rev. Materials* **2020**, 4, 085201

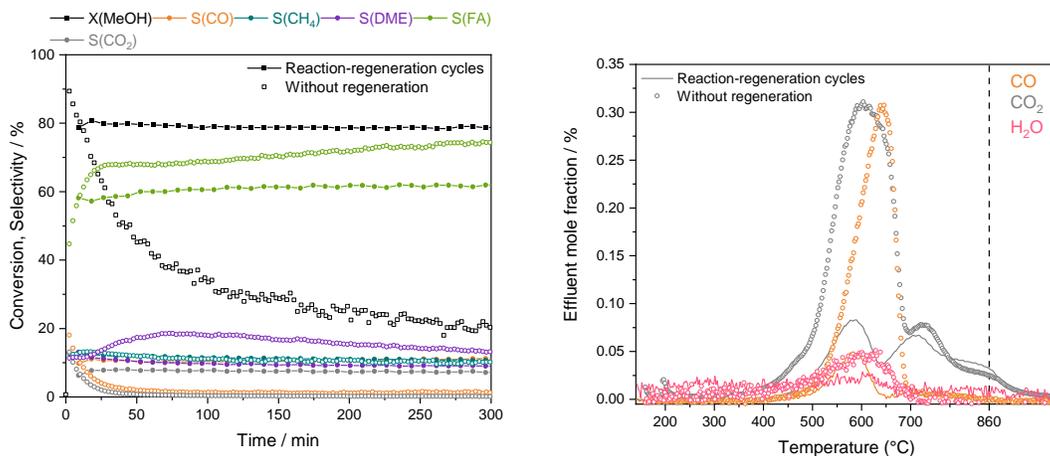
können verglichen werden. Der angewandte Ablauf der MeOH-Dehydrierung inklusive Regeneration besteht aus den folgenden 5 Schritten:

1. Reaktion: 10 min in 2,6 mol% MeOH/N<sub>2</sub> (300 STP mL min<sup>-1</sup>)
2. Spülung: 1,5 min in N<sub>2</sub> (200 STP mL min<sup>-1</sup>)
3. Regeneration: 1,5 min in 7,5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (100 STP mL min<sup>-1</sup>)
4. Spülung: 1,5 min in N<sub>2</sub> (200 STP mL min<sup>-1</sup>)
5. Reaktion: 4 min in 2,6 mol% MeOH/N<sub>2</sub> (300 STP mL min<sup>-1</sup>)

Die Dauer jedes Schrittes und die Konzentration der Reaktanten wurden variiert, um eine konstante katalytische Aktivität zu erreichen. Die folgenden Reaktionsbedingungen wurden untersucht:

Temperatur, °C	Verweilzeit-Variation
450	0.08 s: 15 μL min <sup>-1</sup> MeOH(liq.) in 300 STP mL min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub>
475	0.09 s: 13 μL min <sup>-1</sup> MeOH(liq.) in 260 STP mL min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub>
500	0.11 s: 11 μL min <sup>-1</sup> MeOH(liq.) in 240 STP mL min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub>
525	0.13 s: 9 μL min <sup>-1</sup> MeOH(liq.) in 180 STP mL min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub>
550	0.13 s: 9 μL min <sup>-1</sup> MeOH(liq.) in 180 STP mL min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub>

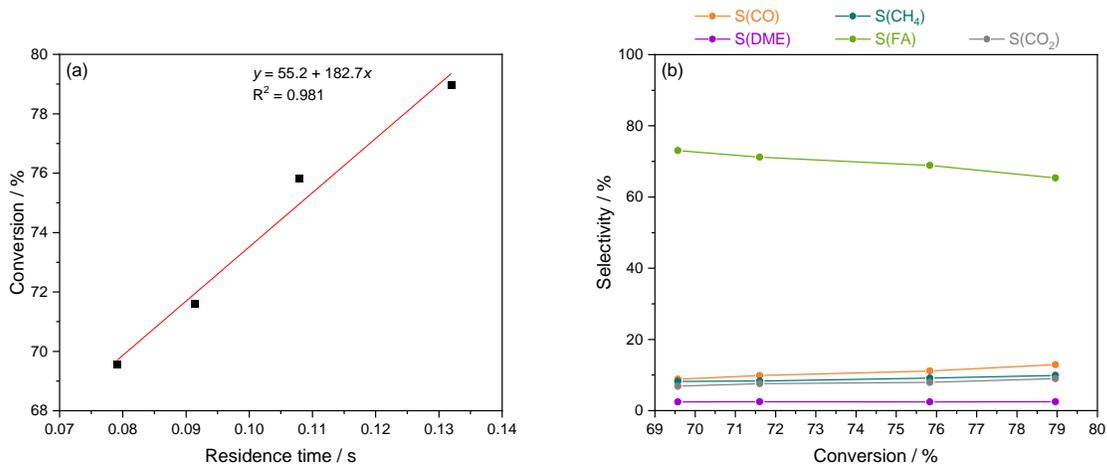
Abb. 17a vergleicht die MeOH-Umsätze und die Selektivitäten für MMG-10, welche während der MeOH-Dehydrierung bei 550 °C mit und ohne Regenerationszwischenritte erzielt wurden.



**Abbildung 17.** (a) Vergleich des MeOH-Umsatzes und der Selektivitäten zu FA, CO, CO<sub>2</sub>, DME und CH<sub>4</sub> bei der Durchführung der MeOH-Dehydrierung mit MMG-10 mit und ohne Regenerationszwischenritte und (b) darauf folgende TPO Experimente.

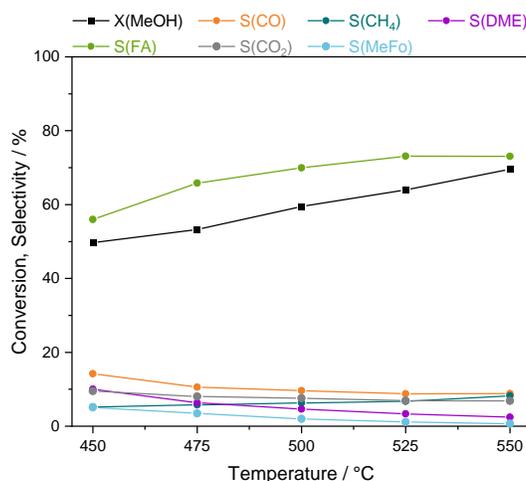
Erstens wurden mithilfe des gewählten Ablaufs der Reaktions-Regenerations-Zyklen ein stabiler Umsatz (79%) und stabile Produktselektivitäten ( $S(\text{FA})=62\%$ ,  $S(\text{DME})=10\%$ ,  $S(\text{CH}_4)=11\%$ ,  $S(\text{CO})=9\%$ ,  $S(\text{CO}_2)=8\%$ ) erreicht. Die durchschnittliche Selektivität zu FA und DME war während des Betriebs mit den Regenerationszwischenritten geringer, während eine höhere Selektivität zu CO und CO<sub>2</sub> beobachtet wurde. Die Werte entsprechen dabei den Selektivitäten am Anfang der Reaktion, die ohne Regeneration verlief. Die Selektivität zu CH<sub>4</sub> blieb unverändert für die beiden untersuchten Betriebsmodi. Die nach 300 min des Betriebes aufgenommenen TPO-Profile der gebrauchten Katalysatoren (Abb. 17b) belegen eine erfolgreiche Verringerung der gebildeten Kohlenstoffablagerungen durch die Regenerationszwischenritte. Die detektierten Mengen an CO und CO<sub>2</sub>, welche als Produkte der partiellen und totalen Oxidation der Kohlenstoffablagerungen freigesetzt wurden, sind acht bis neun Mal niedriger als die entsprechende Menge nach der Reaktion ohne Regenerationszwischenritte. Darüber hinaus wurde keine signifikante Verschiebung der Temperatur-Maxima der CO-, CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Profile beobachtet.

Da wir mit dem gewählten Verfahren eine stabile Aktivität des Katalysators erreichen konnten, wurde auch eine Variation der Reaktionsparameter wie Verweilzeit und Temperatur durchgeführt. Zunächst werden die Ergebnisse für Volumen- $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  vorgestellt. Wie aus Abb. 18 zu erkennen ist, steigt der Umsatz wie erwartet mit zunehmender Verweilzeit an. Dementsprechend nahm der Umsatz von 69,6% auf 79,0% zu, wenn die Verweilzeit von 0,08 s auf 0,13 s erhöht wurde. Gleichzeitig wurde die Produktverteilung durch die Änderung des Umsatzes beeinflusst, wie Abb. 18b zeigt.



**Abbildung 18.** Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit auf die katalytische Aktivität von Volumen- $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bei der MeOH-Dehydrierung bei 550 °C mit Regenerationszwischenritten: (a) Änderung des Umsatzes als Funktion der Verweilzeit; (b) Aus der Variation der Verweilzeit resultierender Zusammenhang zwischen Umsatz und Produktselektivitäten.

Während die Erhöhung des Umsatzes von 69,6% auf 79,0% zur Abnahme der Selektivität zu FA von 73,1% auf 65,4% führte, stiegen die Selektivitäten zu CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> von 8,8% auf 12,9%, von 6,8% auf 9,0% bzw. von 8,2% auf 9,2%. Die Selektivität zu DME blieb unverändert bei ca. 2,4 %. Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass die kürzeren Verweilzeiten für die Herstellung von FA mit  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  vorzuziehen sind. Abb. 19 stellt den MeOH-Umsatz und die Produktselektivitäten als Funktion der Temperatur dar.



**Abbildung 19.** Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die katalytische Aktivität von Volumen- $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bei der MeOH-Dehydrierung (550 °C) mit Regenerationszwischenritten.

Bei höheren Temperaturen wurden sowohl höhere Umsätze als auch höhere Formaldehyd-Selektivitäten erzielt. Bei einer Zunahme der Temperatur von 450 °C auf 550 °C stieg der Umsatz von 49,7 % auf 69,7 % und die Selektivität zu FA von 60,0 % auf 73,0 %, was auf den endothermen Charakter der Reaktion der MeOH-Dehydrierung zurückzuführen ist. Dementsprechend verringern sich die CO-, CO<sub>2</sub>-, DME- und MeFo-Selektivitäten, die bei 450 °C ihre maximalen Werte erreicht haben. Mit steigender Temperatur nahm allerdings auch die Selektivität zu CH<sub>4</sub> geringfügig zu. Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass der Temperaturbereich von 525-550 °C für die Herstellung von FA unter den verwendeten Reaktionsbedingungen (zyklisches Verfahren) vorzuziehen ist.

- **Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

1. FTIR Spektrometer ThermoFisher mit einer beheizten Gasmesszelle: Seite 1, 2 (Abb. 1a & 1b); €54.630,45
2. Gaschromatographen/Zubehör; Agilent: Seite 2 (Abb. 1a & 1b); €19.048,89
3. Waage; VWR; Seite 1, 2 (Abb. 1b), 3; €7.723,10
4. Kolben-Pumpe für MeOH Dosierung; Shimadzu: Seite 1, 2 (Abb. 1b), Seite 3; €4760,00
5. Heizschrank mit Bohrungen; Faust: Seite 1, 2 (Abb. 1a & 1c); €4.019,19
6. Klapp-Ofen für Reaktor; HTM Reetz: Seite 2 (Abb. 1c); €2.969,05
7. Spülgasgenerator für FTIR Spektrometer; Lammertz: siehe pos 1; €2.913,12

- **Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten**

Die Thematik ist höchstrelevant aus sowohl wirtschaftlicher als auch ökologischer Sicht, da mittels Methanol-Dehydrierung zwei äußerst wichtige Stoffe für die Gesellschaft, nämlich Formaldehyd (Plattformchemikalie) und Wasserstoff (Energiequelle ohne CO<sub>2</sub>-Emissionen) industriell großtechnisch hergestellt werden können.

- **Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses und konkrete Planungen für die nähere Zukunft**

Die Ergebnisse liefern eine ausgezeichnete Grundlage für weitere Forschungsarbeiten mit hohem Potential für die industrielle Anwendung. Die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme ist geplant und ein entsprechenden DFG Antrag wurde eingereicht.

- **Simultaner Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Die Anwendung von Gallium-basierten Katalysatoren für die Methanol Dehydrierung ist neu und bisher einzigartig. Deswegen gibt es keinen Vergleich mit simultanem Fortschritt bei anderen Stellen.

- **Erfolge und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses**

Merko, M.; Busser, G. W.; Muhler, M. Non-oxidative Dehydrogenation of Methanol to Formaldehyde over Bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ChemCatChem 2022. DOI: 10.1002/cctc.202200258.

Merko, M.; Delsing, S; Busser, G.W.; Muhler, M. Non-oxidative Dehydrogenation of Methanol to Formaldehyde over supported Ga-based catalysts; to be published.

Merko, M.; Busser, G.W.; Muhler, M. Cyclic Regeneration of Ga-based catalysts for the Non-oxidative Dehydrogenation of Methanol to Formaldehyde; to be published.

## Appendix

### Definitionen

Die katalytischen Eigenschaften (Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Kohlenstoffbilanz (C-Bilanz)) wurden wie folgt bestimmt ( $y_i$  – der Molenbruch der Komponente  $i$ ,  $N(C)_i$  – die Anzahl der Kohlenstoffatome im Produkt  $i$ ):

$$X(\text{MeOH}) = \frac{y(\text{MeOH})_{in} - y(\text{MeOH})_{out}}{y(\text{MeOH})_{in}} \times 100\%,$$

$$S(i) = \frac{N(C)_i \times y(i)}{\sum_i N(C)_i \times y(i)} \times 100\%,$$

$$Y(i) = \frac{y(i)}{y(\text{MeOH})_{in}} \times \frac{N(C)_i}{1} \times 100\%,$$

$$Y(\text{H}_2) = \frac{y(\text{H}_2)}{y(\text{MeOH})_{in}} \times \frac{1}{2} \times 100\%,$$

$$Y(\text{H}_2\text{O}) = \frac{y(\text{H}_2\text{O})}{y(\text{MeOH})_{in}} \times 100\%,$$

$$C - \text{Balance} = \frac{y(\text{MeOH})_{out} + \sum_i N(C)_i \times y(i)}{y(\text{MeOH})_{in}} \times 100\%.$$

Für die Bestimmung der Desaktivierungsgeschwindigkeit  $r_d$  wurde folgende Formel angewendet ( $X_{start}$ : der Umsatz nach 2 min „Time on Stream“ (TOS),  $X_{end}$ : Umsatz nach 5 h TOS,  $t$  - Reaktionsdauer) [14]:

$$r_d = \frac{\ln\left(\frac{1 - X_{end}}{X_{end}}\right) - \ln\left(\frac{1 - X_{start}}{X_{start}}\right)}{t}$$

C-Bilanzen liegen für alle im Bericht vorgestellten Katalysatoren im Rahmen von 95-105 %. Für die Proben, für welche die Bestimmung der Konzentrationen von  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Produktstrom nachweisbar war, liegt die O-Bilanz im Bereich von 92-104 % und die H-Bilanz im Bereich von 94-102 %.

### MeOH Dehydrierung: Standard Versuche

#### Temperatur programmierte Versuche

Für den Versuch wurden 50 mg Katalysator (Siebfraktion 250-355  $\mu\text{m}$ ) mit 450 mg SiC gemischt. Während des Experiments wurde der Reaktor mit einer Heizrampe von 2  $^\circ\text{C min}^{-1}$  im Fluss von 2,5 Mol-% MeOH in 300  $\text{NmL min}^{-1}$   $\text{N}_2$  von 140  $^\circ\text{C}$  auf 650  $^\circ\text{C}$  bei Atmosphärendruck aufgeheizt.

#### Stufen Versuch

Für den Versuch wurden 50 mg Katalysator mit 450 mg SiC gemischt. Zu Beginn wurde der Reaktor mit einer Heizrampe von 5  $^\circ\text{C min}^{-1}$  im Strom von 200  $\text{NmL min}^{-1}$   $\text{N}_2$  auf 650  $^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde ein Strom von 2,6 Mol-% MeOH in 300  $\text{NmL min}^{-1}$   $\text{N}_2$  eingestellt und eine Stunde gehalten. Weiter wurde die Temperatur stufenweise auf 575  $^\circ\text{C}$ , 500  $^\circ\text{C}$  und 450  $^\circ\text{C}$  reduziert und danach wieder in den gleichen Schritten auf 650  $^\circ\text{C}$  erhöht. Jede Temperatur wurde ebenfalls 1 Stunde gehalten.

---

<sup>14</sup> J.J.H.B. Sattler et al., *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10613–10653

### **Langzeit Versuch inklusive Regenerierung (TPO)**

Für den Versuch wurden 50 mg Katalysator mit 450 mg SiC gemischt. Während des Experiments wurde der Reaktor mit einer Heizrampe von  $5\text{ °C min}^{-1}$  im Strom von  $200\text{ NmL min}^{-1}\text{ N}_2$  auf  $500\text{ °C}$ ,  $550\text{ °C}$  oder  $650\text{ °C}$  aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde 2,6-2,9 Mol-% MeOH in  $300\text{ NmL min}^{-1}\text{ N}_2$  zudosiert und diese Reaktionsbedingungen wurden für 5 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen auf  $140\text{ °C}$  im Strom von  $\text{N}_2$  wurde eine temperatur-programmierte Oxidation (TPO) durchgeführt, in dem die Temperatur von  $140\text{ °C}$  auf  $880\text{ °C}$  mit der Heizrampe von  $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  im Strom von 2,5 Mol-%  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $60\text{ NmL min}^{-1}$  erhöht wurde. Anschließend wurde der erste Reaktionsschritt (Heizen bis zur gleichen Temperatur) wiederholt.

Die für die Charakterisierung und den Vergleich der Verkokung der Katalysatoren angewendeten typischen Kennzahlen (Deskriptoren) wie der Gewichtsanteil  $w(\text{C})$  an abgelagertem Kohlenstoff, die Masse von Kohlenstoff  $m(\text{C})$  bezogen auf die Oberfläche des Katalysators, und die Selektivität  $S_{\text{tot}}(\text{C})$  zu Kohlenstoff wurden wie folgt berechnet:

$$w(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m(\text{cat})} \times 100\%,$$

$$m(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m(\text{cat}) \times S_{\text{BET}}},$$

$$S_{\text{tot}}(\text{C}) = \frac{n_{\text{tot}}(\text{C})}{n_{\text{tot}}(\text{MeOH})_{\text{conv}}} \cdot 100\%.$$