

# Untersuchung und Entwicklung von Katalysatoren zur Beeinflussung der Reaktionswege für die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr.-rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

**Nils Ortner**

geboren am 28. Januar 1994 in Reinbek, Deutschland

Rostock, 2023

## **Gutachter**

### 1. Gutachter:

Prof. Dr. habil. Evgenii V. Kondratenko

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

### 2. Gutachter:

Prof. Dr. Seidel-Morgenstern

Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme

**Jahr der Einreichung: 2023**

**Jahr der Verteidigung: 2023**

Die vorliegende Arbeit wurde am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT) an der Universität Rostock im Forschungsbereich „Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik“ (Leiter Dr. David Linke) unter der Betreuung von Prof. Dr. Evgenii V. Kondratenko (Leiter der Themengruppe „Reaktionsmechanismen“) angefertigt. Die Durchführung der experimentellen Arbeiten fand von Januar 2019 bis August 2021 am LIKAT in Rostock statt.

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet. Die aus den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Nils Ortner

Rostock, den 09.03.2023

## Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Professor Dr. Evgenii V. Kondratenko für die Möglichkeit, diese Forschungsarbeit durchführen zu können. Außerdem danke ich ihm für die die großartige fachliche Unterstützung und die zahlreichen und hilfreichen Diskussionen und Anregungen während des gesamten Prozesses der Arbeit, wodurch meine Motivation stets aufrechterhalten wurde.

Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. David Linke für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe „Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik“ und bei Dr. Uwe Rodemerck, Dr. Martin Fait sowie Axel Radtke für die Hilfe bei technischen Fragestellungen.

Bei Dr. Sebastian Wohlrab, Dr. Hesham Mena und Dr. Udo Armbruster bedanke ich mich sehr für die fruchtbare Projektzusammenarbeit und die wissenschaftlichen Diskussionen. Dr. Dan Zhao danke ich für ihre sehr große fachliche Unterstützung und Zuarbeit, die die Qualität meiner wissenschaftlichen Veröffentlichungen auf ein deutlich höheres Niveau gehoben haben.

Ich danke zudem den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des LIKAT, ohne deren durchgeführte Messungen und fachlichen Expertisen diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre: Dr. Henrik Lund und Kathleen Schubert für die XRD-Messungen, Dr. Stephan Bartling für die XPS-Messungen, Anja Simmula für die ICP-Messungen, Reinhard Eckelt für die BET-Messungen und Jana Weiß für die IR-Messungen.

Zudem gilt mein großer Dank meinen Kolleginnen und Kollegen, die während meiner aktiven Zeit am LIKAT zu der produktiven und freundschaftlichen Atmosphäre beigetragen haben, in der ich meine Arbeit anfertigen durfte: Dr. Andrey Skrypnik Igor Kaplin, Andreas Schröder, Anna Zanina, Denis Makhmutov, Dr. Shanlei Han, Dr. Anna Perechodjuk, Thanh Nguyen, Dr. Martin Holena, Sebastian Smyczek, Qiyang Zhang, Karin Buchholz, Yuming Li, Dr. Tatiana Otroshchenko, Dr. Vita Kondratenko, Duc Truong, Dr. Qingxin Yang, Laura Krauß, Aleksandr Fedorov, Dr. Mariana Armbruster und Dr. Zeynep Aydin.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Wiebke, meinen Freunden und meiner Familie, insbesondere Nicole, Oliver, Jasmin, Angelika und Hartmut. Sie alle haben fortlaufend an mich gedacht, mich unterstützt und motiviert.

Bei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Kurzfassung

Die seit der industriellen Revolution massiv ansteigende Emission des relevantesten klimaschädlichen Treibhausgases Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) sorgt dafür, dass die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Erdatmosphäre heute höher als in den letzten hunderttausenden Jahren ist. Eine Strategie zum Aufhalten dieses Trends ist die Umwandlung von  $\text{CO}_2$  in nützliche Chemikalien. Dadurch wird  $\text{CO}_2$  zu einer Ressource und der anthropogene Kohlenstoffkreislauf könnte geschlossen werden. Eine dieser Chemikalien ist Methanol. Üblicherweise wird es aus Synthesegas, also einem Gasgemisch aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ , durch die Hydrierung von  $\text{CO}$  oder von aus dem  $\text{CO}$  entstehendem  $\text{CO}_2$  hergestellt. Die Hydrierung funktioniert jedoch auch, wenn  $\text{CO}_2$  direkt als Edukt eingesetzt wird. Der letztgenannte Ausgangsstoff ist aus umweltfreundlicher Sicht zu bevorzugen, da Synthesegas in einem energieaufwendigen Dampfreformierungsprozess aus fossilem Methan gewonnen wird. Üblicherweise werden Cu-basierte Katalysatoren für die Hydrierung von  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$  zu Methanol verwendet. Es ist auch bekannt, dass das  $\text{CO}_2$  während der Reaktion mit  $\text{H}_2$  an diesen Katalysatoren hauptsächlich auf zwei Wegen umgewandelt wird: Einerseits über Formiat als Intermediat direkt zu Methanol und andererseits über die Umwandlung zu  $\text{CO}$  via „Reverse Water Gas Shift“ („RWGS“) Reaktion, welches anschließend zu Methanol hydriert wird. Das mechanistische Verständnis der ablaufenden Reaktionspfade und deren Abhängigkeiten von den physikochemischen Katalysatoreigenschaften sind entscheidende Faktoren für die gezielte Katalysatorentwicklung zur effizienten  $\text{CO}_2$ -Hydrierung. Das Ziel dieser Arbeit ist es, physikochemische Faktoren und Reaktionsbedingungen zu ermitteln, welche die Reaktionspfade und den Reaktionsmechanismus derart beeinflussen, dass hohe Methanol-Selektivitäten und -Bildungsgeschwindigkeiten erreicht werden. Zu diesem Zweck wurden die einzelnen Reaktionspfade der Produktbildung und deren Geschwindigkeiten bei der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung an standardmäßigen Cu-basierten Katalysatoren durch katalytische Tests identifiziert. Durch Dotierung der Katalysatoren mit unterschiedlichen Metalloxidspezies (Oxide von La, Y, Ti oder In) und durch Änderung der Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Eduktgemischs) wurden in der Reaktion Geschwindigkeitsunterschiede der einzelnen Pfade zueinander erzeugt. Diese Unterschiede wurden mit den Ergebnissen durchgeführter physikalisch-chemischer Analysen in Verbindung gebracht. Außerdem wurden durch die statistische Auswertung von Literaturdaten mittels katalytischer Informatik Parameter identifiziert, deren Anpassung zu Katalysatoren mit hoher Methanol-Selektivität

und -Bildungsgeschwindigkeit führen. In den folgenden Absätzen werden die einzelnen Strategien und Analysen detaillierter beschrieben.

Für geträgerte CuZn/ZrO<sub>2</sub> Katalysatoren wurden die Einflüsse verschiedener Promotoren im ZrO<sub>2</sub>-Träger (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder TiO<sub>2</sub>-Dotierung) und in der aktiven CuZn-Spezies (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dotierung) auf den CO<sub>2</sub>-Umsatz, die Methanol-Selektivität und -Bildungsgeschwindigkeit untersucht. Aus katalytischen Tests wurden Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten für CO und Methanol abgeleitet und aus diesen ein allgemeines Reaktionsschema der Produktbildung erstellt. Dieses beinhaltet die CO<sub>2</sub>-Umwandlung zu CO, die CO<sub>2</sub>-Umwandlung zu Methanol und die konsekutive Zersetzung von Methanol zu CO. Außerdem wurden durch die katalytischen Messungen die Bildungsgeschwindigkeiten von Methanol an den unterschiedlichen Katalysatoren miteinander verglichen. Durch temperaturprogrammierte Katalysatorreduktion mit H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR) wurden die Maße der Oberflächen-Reduzierbarkeiten und CuO<sub>x</sub>-Dispersionen der Katalysatoren bestimmt und eine positive Korrelation zwischen der Methanol-Bildungsgeschwindigkeit und der CuO<sub>x</sub>-Dispersion festgestellt. Die Dispersion wird durch die Dotierung des ZrO<sub>2</sub>-Trägers mit TiO<sub>2</sub> erhöht. Außerdem wurde eine positive Korrelation zwischen einer hohen Methanolsekktivität und einer großen Anzahl stark basischer Zentren, welche durch temperaturprogrammierte Desorption von CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD) quantifiziert wurden, abgeleitet. Diese Anzahl wird durch die Dotierung des Trägers mit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhöht. Außerdem kann die Dotierung der aktiven CuZn-Spezies mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Zersetzung von Methanol zu CO verhindern.

Die Methanolsekktivität eines industrierelevanten CuZnAlO<sub>x</sub>-Bulkkatalysators wurde bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Variation von Temperatur, Druck und H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis) durch Änderung der Raumgeschwindigkeit ausführlich über einen weiten CO<sub>2</sub>-Umsatz-Bereich getestet, um die idealen Bedingungen für die Reaktion an diesem Katalysator zu identifizieren. Dabei wurde beobachtet, dass die Selektivität mit steigendem Umsatz zunächst fällt und ab Erreichen eines Minimums wieder steigt. Durch Zersetzungstests von Methanol am gleichen Katalysator konnte dieses Verhalten erklärt werden: Es wurde festgestellt, dass die Zersetzung an anderen aktiven Zentren als die Methanolbildung stattfindet. Diese Zersetzungscentren neigen bei höherer Methanol/Wasser-Konzentration zur Sättigung, wodurch diese unerwünschte Reaktion unterbunden wird, während die Methanolsynthese weiterläuft. Unter optimierten industrierelevanten Bedingungen wurde eine Methanolsekktivität von 93 % bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 18,9 % erreicht. Durch die Aufklärung der Existenz zweier unabhängiger Zentren zur Bildung bzw. Zersetzung von



Methanol wurde ein möglicher neuer Fokus bei der Entwicklung von Katalysatoren für die Methanol-Synthese durch  $\text{CO}_2$ -Hydrierung aufgedeckt. Dieser Fokus zielt auf die Identifizierung und die dadurch mögliche Vermeidung der Methanolzersetzungsstellen während der Katalysatorsynthese.

Des Weiteren wurde eine Katalysator-Datenbank aus Literaturdaten mit Parametern zu Reaktionsbedingungen und Katalysatorzusammensetzungen erstellt. Diese Daten wurden durch die statistische Methode der Regressionsbäume analysiert, um bislang unerkannte Informationen zur Katalysatorsynthese aus der Masse der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu ziehen. Nach diesen Analysen wurden  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiTiO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgAlO}_x$  und  $\text{AlCeO}_x$  als die besten Trägermaterialien für geträgerte Katalysatoren in Bezug auf Aktivität und Methanolsekktivität herausgestellt.  $\text{ZrO}_2$  ist nach dieser Analyse außerdem statistisch gesehen der beste Promotor für Bulkkatalysatoren.

## Abstract

The massive increase in emissions of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), the most relevant greenhouse gas, since the industrial revolution resulted in the highest  $\text{CO}_2$  concentration in the earth's atmosphere today in comparison to the last few hundreds of thousands of years. One strategy to stop this trend is to convert  $\text{CO}_2$  into useful and valuable chemicals. This turns  $\text{CO}_2$  into a resource and could close the anthropogenic carbon cycle. One of these chemicals is methanol. It is usually produced from syngas, which is a gas mixture of  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ , by hydrogenating  $\text{CO}$  or  $\text{CO}_2$  produced from the  $\text{CO}$ . However, hydrogenation also works when  $\text{CO}_2$  is used directly as a reactant. The latter feedstock is preferable from an environmental point of view, since syngas is obtained from fossil methane in an energy-intensive steam reforming process. Usually, Cu-based catalysts are used for the hydrogenation of  $\text{CO}$  or  $\text{CO}_2$  to methanol. It is also known that during the reaction with  $\text{H}_2$  over these catalysts,  $\text{CO}_2$  is converted mainly in two ways: One is directly to methanol via formate as an intermediate and the other is via  $\text{CO}_2$  conversion to  $\text{CO}$  by the "reverse water gas shift" ("RWGS") reaction, which is subsequently hydrogenated to methanol. Mechanistic understanding of the reaction pathways taking place and their dependencies on physicochemical catalyst properties are crucial factors for targeted catalyst development for efficient  $\text{CO}_2$  hydrogenation. The aim of this work is to identify physicochemical factors and reaction conditions that influence the reaction pathways and reaction mechanism in such a way that high methanol selectivity and formation rates are achieved. To this end, the individual reaction pathways of product formation and their rates during  $\text{CO}_2$  hydrogenation over standard Cu-based catalysts were identified by catalytic tests. By doping the catalysts with different metal oxide species (oxides of La, Y, Ti, or In) and by changing the reaction conditions (pressure, temperature or composition of the reactant mixture), rate differences of the individual pathways with respect to each other were generated in the reaction. These differences were related to the results of performed physicochemical analyses. In addition, statistical analysis of literature data using catalysis informatics was used to identify parameters leading to catalysts with high methanol selectivity and formation rate. The following paragraphs describe each strategy and analysis in more detail.

For supported CuZn/ $\text{ZrO}_2$  catalysts, the influences of different promoters in the  $\text{ZrO}_2$  support ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , or  $\text{TiO}_2$  doping) and in the active CuZn species ( $\text{In}_2\text{O}_3$  doping) on  $\text{CO}_2$  conversion, methanol selectivity, and formation rate were investigated. Selectivity-conversion dependencies for  $\text{CO}$  and methanol were derived from catalytic tests, and from these a general reaction scheme of product formation was established. That includes  $\text{CO}_2$  conversion to  $\text{CO}$ ,

CO<sub>2</sub> conversion to methanol and the consecutive decomposition of methanol to CO. In addition, the catalytic tests were used to compare the methanol formation rates of over the different catalysts. Temperature-programmed catalyst reduction with H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR) was used to determine the extent of surface reducibilities and the CuO<sub>x</sub> dispersions of the catalysts, and a positive correlation was found between the methanol formation rate and CuO<sub>x</sub> dispersion. The latter value is increased by doping the ZrO<sub>2</sub> support with TiO<sub>2</sub>. In addition, a positive correlation was derived between a high methanol selectivity and a large number of strongly basic sites quantified by temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD). The number of strongly basic sites is increased by doping the support with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In addition, doping the CuZn active species with In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can prevent the decomposition of methanol to CO.

The methanol selectivity of an industrially relevant CuZnAlO<sub>x</sub> bulk catalyst was extensively tested at different reaction conditions (varying temperature, pressure and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio) by changing the space velocity over a wide CO<sub>2</sub> conversion range to identify the ideal conditions for the reaction over this catalyst. It was observed that the selectivity initially drops with increasing conversion and then increases once a minimum is reached. Decomposition tests of methanol over the same catalyst explained this behavior: Decomposition was found to occur at active sites other than methanol formation. These decomposition sites tend to saturate at higher methanol/water concentrations, preventing this undesired reaction while methanol synthesis continues. Under optimized industrially relevant conditions, a methanol selectivity of 93% was achieved with a CO<sub>2</sub> conversion of 18.9%. By elucidating the existence of two independent sites for the formation or decomposition of methanol, a possible new focus in the development of catalysts for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation was revealed. This focus aims at the identification and thereby possible avoidance of methanol decomposition sites during catalyst synthesis.

Furthermore, a catalyst database was created from literature data with parameters of reaction conditions and catalyst compositions. These data were analyzed by the statistical method of regression trees to get previously unrecognized information on catalyst synthesis from the bulk of scientific publications. According to these analyses, CeO<sub>2</sub>, SiTiO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgAlO<sub>x</sub>, and AlCeO<sub>x</sub> were found to be the best catalyst supporting materials in terms of activity and methanol selectivity. ZrO<sub>2</sub> is statistically the best promoter for bulk catalysts according to this analysis.

# Inhaltsverzeichnis

I.	Liste der Abkürzungen .....	XIII
1	Einleitung .....	1
1.1	Klimawandel und CO <sub>2</sub> -Emission .....	1
1.2	Heterogen katalysierte Hydrierung von CO <sub>2</sub> .....	2
1.2.1	CO <sub>2</sub> -Hydrierung zu Ameisensäure .....	3
1.2.2	CO <sub>2</sub> -Hydrierung zu Methan.....	5
1.2.3	CO <sub>2</sub> -Hydrierung zu leichten Olefinen .....	8
1.3	Methanol .....	13
1.3.1	Erzeugung von Methanol.....	14
1.4	Katalytische Informatik .....	22
2	Motivation und Zielstellung .....	25
2.1	Zielstellung .....	25
2.2	Strategie .....	26
3	Methoden und Geräte .....	28
3.1	Katalysatorpräparation .....	28
3.2	Katalytische Tests .....	29
3.3	Berechnung der segmentalen Reaktionsgeschwindigkeiten .....	33
3.4	Berechnung des Beitrags der sekundären Methanol-Transformation.....	33
3.5	Physikalisch-chemische Charakterisierungen.....	35
3.6	Mathematischer Ansatz der statistischen Datenanalyse.....	37
4	Ergebnisse und Diskussion.....	39
4.1	Einfluss der Dopanten La-, Ti-, Y- oder In-Oxiden für geträgerte CuZn/ZrO <sub>2</sub> -Katalysatoren auf die CO <sub>2</sub> -Hydrierung zu Methanol .....	39
4.1.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften der In-CuZn/MZrO <sub>x</sub> (M= La, Y, Ti) Katalysatoren .....	39

4.1.2	Performancetests der In-CuZn/MZrO <sub>x</sub> (M= La, Y, Ti) Katalysatoren.....	41
4.1.3	Basische und Redoxeigenschaften der CuZnIn <sub>y</sub> /MZrO <sub>x</sub> (M= La, Y, Ti) Katalysatoren und Einflüsse auf die Katalysatorperformance .....	45
4.1.4	Zusammenfassung zum Einfluss der Dopanten La-, Ti-, Y- oder In-Oxiden für geträgerte CuZn/ZrO <sub>2</sub> -Katalysatoren auf die CO <sub>2</sub> -Hydrierung zu Methanol .....	52
4.2	Kinetische Untersuchungen am CuZnAlO <sub>x</sub> -Bulk-Katalysator .....	54
4.2.1	Katalysatorscreening .....	54
4.2.2	Kinetische und mechanistische Untersuchungen zur Produktbildung .....	56
4.2.3	Verhinderung der CH <sub>3</sub> OH-Zersetzung zu CO.....	65
4.2.4	Zusammenfassung zu den kinetischen Untersuchungen am CuZnAlO <sub>x</sub> -Bulk-Katalysator .....	78
4.3	Katalytische Informatik .....	80
4.3.1	Regressionsbaumanalyse .....	82
4.3.2	Klassische Mittelwertanalyse .....	88
4.3.3	Zusammenfassung zur katalytischen Informatik .....	90
5	Zusammenfassung .....	92
6	Ausblick .....	94
II.	Literaturverzeichnis .....	i
Anhang	.....	xiii

## I. Liste der Abkürzungen

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Usage
CNT	Carbon Nano Tubes
CZA	CuZnAlO <sub>x</sub>
DBU	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en
DFT	Density Functional Theory
DME	Dimethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform Spectroscopy
FID	Flammenionisationsdetektor
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl-tert-Butylether
MTG	Methanol To Gasoline
MTO	Methanol To Olefins
MOF	Metal Organic Framework
RWGS	Reverse Water Gas Shift
SMSI	Strong Metal Support Interaction
TOS	Time On Stream
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
WGS	Water Gas Shift
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	X-Ray Diffraction
XPS	X-Ray Photoelectron spectroscopy

# 1 Einleitung

## 1.1 Klimawandel und CO<sub>2</sub>-Emission

Das weltweite Energie- und Wärmeerzeugungssystem basiert auch heute noch immer zum größten Teil auf der Verbrennung fossiler Energieträger wie Erdöl, Erdgas und Kohle. Die Erzeugung von Energie und Wärme ist daher der Sektor, der im Jahr 2018 global mit 42% für den höchsten CO<sub>2</sub>-Ausstoß verantwortlich ist, gefolgt von den Emissionen im Transportwesen (25%) und in der Produktionsindustrie (19%).[1] Im gleichen Jahr wurden etwa 33 Gigatonnen (Gt) CO<sub>2</sub> emittiert und die Konzentration von atmosphärischem CO<sub>2</sub> betrug ca. 410 ppm, verglichen mit ca. 280 ppm vor der industriellen Revolution in der Mitte des 18. Jahrhunderts.[2] Wie in Abbildung 1a dargestellt ist, liegt die CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre heute auf dem höchsten Wert seit über 800.000 Jahren. Außerdem ist nachgewiesen, dass die CO<sub>2</sub>-Emission mit einer Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre korreliert (Abbildung 1b). Bei CO<sub>2</sub> handelt es sich mit 76% um das bedeutendste anthropogene Treibhausgas[3], welches maßgeblich zur Erderwärmung beiträgt und damit Hitzewellen, Dürren und das Ansteigen des Meeresspiegels vorantreibt. In Abbildung 1c ist zu sehen, wie sich die Temperaturanomalien (die Abweichungen der jährlichen Temperatur von langjährigen Temperatur-Mittelwerten) über die letzten 140 Jahre geändert haben. Hier ist der eindeutige Trend zu erkennen, dass die Temperaturanomalien in Richtung höherer Werte stetig zunehmen.

Eine drastische Emissionsreduzierung von CO<sub>2</sub>, am besten auf netto null, also ohne weiteren Konzentrationsanstieg in der Atmosphäre, ist essenziell dafür, die Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur auf maximal 1.5-2°C gegenüber der vorindustriellen Zeit zu begrenzen. Dieses internationale Ziel der Mitgliedstaaten der Vereinten Nationen (UN) sieht das Pariser Klimaabkommen seit 2015 vor.[4]

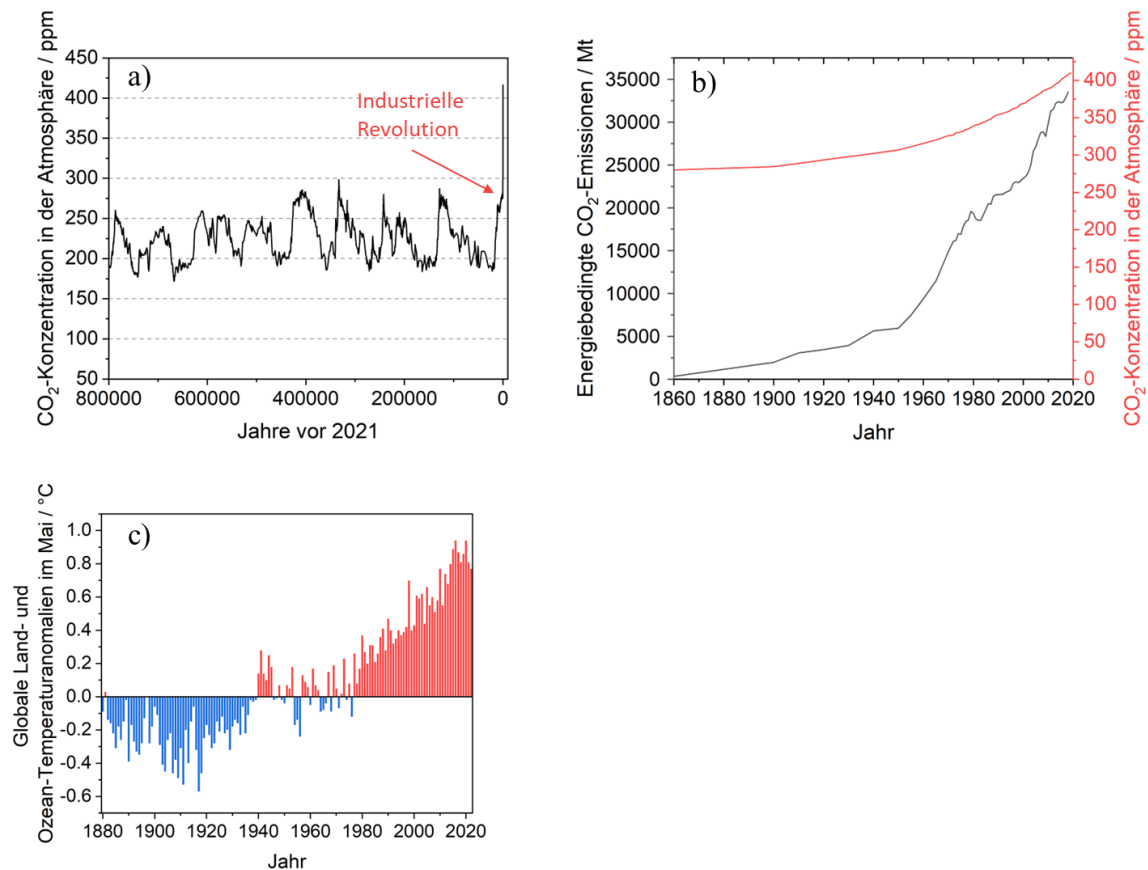


Abbildung 1: (a) Der globale Durchschnittswert der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre über die letzten 800.000 Jahre. (b) Die CO<sub>2</sub>-Emissionen durch Energieerzeugung und die globale CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre seit 1860. (c) Globale zusammengefasste Land- und Ozean-Temperaturanomalien seit 1880. Quelle: Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases (noaa.gov).[5]

## 1.2 Heterogen katalysierte Hydrierung von CO<sub>2</sub>

Ein vielversprechender strategischer Baustein zur CO<sub>2</sub>-Emissionsreduktion sind Carbon Capture Technologien. Dadurch kann CO<sub>2</sub> aus der Luft eingefangen werden. Wird dieses Gas anschließend komprimiert oder als superkritisches CO<sub>2</sub> abtransportiert und unterirdisch gespeichert, spricht man von Carbon Capture & Storage (CCS). Wird es hingegen weiterverwendet und beispielsweise mit H<sub>2</sub> zu industriell wertvollen Produkten umgewandelt, spricht man von Carbon Capture & Utilization (CCU). Zu diesen Produkten zählen beispielsweise Ameisensäure, Methan, leichte Olefine, CO, Flüssigbrennstoffe und Methanol.[6]

CO<sub>2</sub> ist als Produkt vollständiger Verbrennung organischer Stoffe mit einer freien Gibbs-Energie von  $\Delta G_{298}^0 = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Bildung der C-O-Bindung ein thermodynamisch sehr stabiles Molekül. Aus diesem Grund wird für eine Reaktion mit CO<sub>2</sub> ein Molekül mit einer



höheren freien Gibbs-Energie wie zum Beispiel  $H_2$  benötigt. Wird „grüner“, also nachhaltig, zum Beispiel durch Wasserelektrolyse mit erneuerbaren Energien, wie Windenergie, Wasserkraft, oder Solarenergie, gewonnener Wasserstoff verwendet, sind die Türen geöffnet für eine  $CO_2$ -neutrale Wirtschaft unabhängig von fossilen Brennstoffen.[7]

### 1.2.1 $CO_2$ -Hydrierung zu Ameisensäure

Ameisensäure ( $HCOOH$ ) wird hauptsächlich in der Leder- und Gerbereiindustrie, sowie zur Bereitung von Silagen und Zusatz für Tierfuttermittel verwendet.[8] Außerdem besteht ein wichtiges Anwendungspotential als Brennstoff für Direktameisensäurebrennstoffzellen (direct formic acid fuel cell, DFAC), eine der effizientesten zurzeit in Entwicklung befindlichen Brennstoffzellen mit einer theoretisch höheren Effizienz als die Direktmethanolbrennstoffzelle.[9]

Üblicherweise wird Ameisensäure aus Methanol und  $CO$  hergestellt:



Ein Problem bei der Ameisensäuresynthese nach den Gleichungen 1 und 2 ist die notwendige zusätzliche Extraktion des gewünschten Produkts aus der Reaktionsmischung. Dieser Schritt entfällt bei der Herstellung von Ameisensäure durch die direkte Hydrierung von  $CO_2$  (Gleichung 3).



Diese Reaktion ist allerdings mit einer freien Standard-Gibbsenergie von  $32,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  aufgrund des stabilen  $CO_2$ -Moleküls thermodynamisch ungünstig.[6] Mit basischen Verbindungen wie  $NaOH$ ,  $NaHCO_3$ , Imidazol, Chinolin und anderen heterozyklischen Stickstoffverbindungen kann das gewünschte Produkt durch die Bildung von Format-Salzen gefangen werden (Gleichung 4). Diese Reaktion läuft aus thermodynamischer Sicht freiwillig ab, erfordert aber die Separation der Ameisensäure von diesem Format-Basen-Komplex in einem zusätzlichen Schritt durch Zugabe einer Säure[10, 11]



Da  $CO_2$  als Lewis-Säure fungiert, muss es durch eine Base oder durch einen Elektronendonator aktiviert werden. Mehrheitlich werden bislang für diese Reaktion homogene Katalysatoren verwendet, da sie höhere Aktivitäten als heterogene Katalysatoren erreichen.[12]

### **1.2.1.1 Übergangsmetallbasierte homogene Katalysatoren**

Eine Reihe von Phosphinkomplexen mit Fe-, Co-, Ni-, Ru- und Ir-Kationen in Lösungen aus Alkoholen und Aminen wurden als Katalysatoren für die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure untersucht. Darunter zeigt [RuH<sub>2</sub>](PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in Benzol und Wasser mit Anwesenheit von Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) eine besonders hohe Ameisensäure-Ausbeute bei 50 bar und Raumtemperatur.[13, 14] Mit der Verwendung von superkritischem CO<sub>2</sub> kann die Aktivität von Ru-Phosphinkomplexen erhöht werden.[15] Vielversprechende katalytische Ergebnisse wurden auch mit unedlen Übergangsmetallen, ebenfalls mit Phosphinliganden erzielt. So wurde beispielsweise ein NiCl<sub>2</sub>(dppe)-Katalysator (dppe= Cy<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub>) entwickelt, der in Anwesenheit von DBU (1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en) und DMSO (Dimethylsulfoxid) bei hohem Druck von 200 bar und T= 50 °C zum Einsatz kommt.[16]

### **1.2.1.2 Heterogene Katalysatoren**

Obwohl für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Ameisensäure hauptsächlich homogene Katalysatoren zum Einsatz kommen, wird auch an heterogenen Katalysatoren geforscht, weil diese Katalysatorgruppe durch die leichtere Handhabbarkeit, einfachere Separation, hohe Stabilitäten und bessere Recycelbarkeit für Produktionen im großen Maßstab geeigneter ist.[12] Dabei handelt es sich hauptsächlich um Edelmetallkatalysatoren.

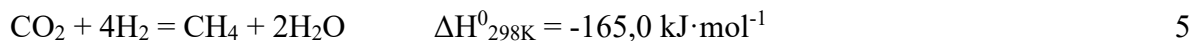
So werden HCOOH/Net<sub>3</sub>-Addukte an Au/TiO<sub>2</sub> aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> in Anwesenheit von Triethylamin gebildet. Durch ihre thermische Zersetzung kann die reine Ameisensäure gewonnen werden.[17] Auch Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt Aktivität für die Produktion von Ameisensäure und anderen Formatverbindungen.[18] Pd als weiteres Edelmetall wird ebenfalls als aktive Katalysatorkomponente verwendet. Als Trägermaterial ist graphitisches Kohlenstoffnitrit (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) geeignet, deren reichhaltig vorhandene freien Elektronenpaare die Notwendigkeit basischer Lösungen entfallen lassen. Die Partikelgröße von geträgerten Pd-Spezies im Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Katalysator spielt eine wichtige Rolle. Durch die Halbierung der Partikelgröße von 7,2 auf 3,4 nm kann die TOF (turnover frequency, d.h. die Anzahl der gebildeten HCOOH-Moleküle pro Anzahl der Pd-Atome und pro Sekunde) durch mehr aktive Grenzflächen zwischen den Pd-Partikeln und dem Träger verdoppelt werden.[19] PdNi-Legierungen zeigen höhere Aktivität als monometallisches Pd. Dies ist zurückzuführen auf die Kombination des elektronenreichen Pd, auf dessen Oberfläche H<sub>2</sub> dissoziativ adsorbiert wird, und des elektronenarmen Ni, auf dessen Oberfläche die Sauerstoffatome von CO<sub>2</sub> gut adsorbiert werden können.[20] Über aktive Katalysatoren mit Ru als isolierte „single atoms“ (Einzelatome), die

auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21] oder auf LDH (Layered double hydroxide)[22] abgeschieden wurden, wird ebenfalls berichtet. Bei der letztgenannten Stoffklasse handelt es sich um Strukturen aus geschichteten Kationen, Hydroxidationen ( $\text{OH}^-$ ) und anderen Anionen oder neutralen Molekülen.

Allgemein befinden sich zum aktuellen Zeitpunkt speziell die heterogenen Katalysatoren für die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Ameisensäure noch auf dem Stand, dass deren Reaktionsraten nicht ausreichen, um wirtschaftlich sinnvoll genutzt zu werden.[6]

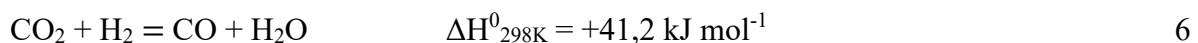
### 1.2.2 $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methan

Die Methanisierung von  $\text{CO}_2$  wird über die Sabatier-Reaktion (Gleichung 5) durchgeführt, die im Jahr 1902 von dem französischen Chemiker Paul Sabatier beschrieben wurde und ihm im Jahr 1912 den Nobelpreis in Chemie einbrachte.[23]



In der heutigen Zeit erlebt die Sabatier-Reaktion einen erneuten Aufschwung, weil das Konzept „power to gas“ (PtG), also die Speicherung überschüssiger Energie aus Wind- oder Solarkraftwerken in Form von Brennstoffen ein wichtiger Baustein einer nachhaltigen Energiewirtschaft ist. Die Umwandlung von nachhaltig gewonnenem „grünem“  $\text{H}_2$  in  $\text{CH}_4$  ist sinnvoll, weil  $\text{CH}_4$  als chemischer Energiespeicher gegenüber  $\text{H}_2$  die Vorteile einer einfacheren und kostengünstigeren Lagerung und Transport über bereits vorhandene Infrastruktur, sowie eine höhere Energiedichte hat.[23]

Die Sabatier-Reaktion (Gleichung 5) ist stark exotherm. Bei höheren Temperaturen erhöht sich in dieser zwar der  $\text{CO}_2$ -Umsatz, die parallel stattfindende „Reverse Water Gas Shift“ (RWGS) Reaktion (Gleichung 6) wird durch höhere Temperaturen jedoch auch gefördert, wodurch die Selektivität zu  $\text{CO}$  erhöht und zu  $\text{CH}_4$  verringert wird.[6]



Die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methan verläuft hauptsächlich über zwei Reaktionswege: (i) die Format-Route, bei der Formatspezies als Intermediat auftreten, und (ii) die Carbonyl-Route via RWGS und anschließender  $\text{CO}$ -Hydrierung. [24] Der ablaufende Reaktionsweg hängt stark vom gewählten Katalysator ab.

### 1.2.2.1 Katalysatoren

Eine Reihe effektiver Übergangsmetallbasierten Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägermaterialien existiert für die Methanisierung von CO<sub>2</sub>. Viele Katalysatoren weisen bezüglich der katalytischen Aktivität eine hohe Struktursensitivität, d.h. Abhängigkeit von den Metallpartikelgrößen auf. Beispielsweise zeigt sich für Rh/TiO<sub>2</sub> eine graduelle Zunahme der Aktivität mit zunehmender Rh-Partikelgröße. Dieser Effekt erreicht allerdings eine Sättigung bei Partikelgrößen >7 nm. Es wurde gezeigt, dass kleinere Rh-Partikel stärkere Bindungen zu CO-Intermediaten als größere Rh-Partikel haben, wodurch sich die scheinbaren Aktivierungsenergien erhöhen.[25] Ein Zusammenhang zwischen wachsender Metallclustergröße, die durch steigende Metallbeladung variiert wurde, und der CH<sub>4</sub>-Selektivität wurde außerdem für Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren beobachtet. Demnach resultieren geringe Ru-Beladungen von 0,1 wt% in einer höheren CO-Selektivität, was im Zusammenhang mit den hoch dispergierten Ru-Nanoclustern steht. Bei höheren Beladungen von bis zu 5 wt% erhöht sich dagegen die Selektivität zu CH<sub>4</sub> durch zunehmende Bildung von 3D-Metallclustern.[26] Ähnliche Zusammenhänge, hauptsächlich zwischen Partikelgrößen und der Katalysatoraktivität, wurden auch bei Katalysatoren mit unedlen Metallen festgestellt. Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit geringen Ni-Beladungen von 0,5 wt% weisen eine höhere Aktivität zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung auf als diejenigen mit hoher Beladung (10 wt%). Allerdings führen die kleinen Ni-Partikelgrößen bei geringerer Beladung durch die geringe H<sub>2</sub>-Abdeckung zur schnellen Bildung von CO aus dem Formiat(*m*-HCOO)-Intermediat und damit zu einer hohen CO-Selektivität. Hohe Ni-Beladungen und somit größere Ni-Partikel schieben die Selektivität in Richtung von CH<sub>4</sub>. Dies resultiert aus mehr aktiven Zentren zur H<sub>2</sub>-Adsorption, die die Hydrierung von Formiat zu Methan ermöglichen.[27] Auch bei Co als unedles Metall wurde eine Zunahme der katalytischen Aktivität mit größeren Partikeln beobachtet. Die Selektivität zu CO und CH<sub>4</sub> wurde nicht signifikant beeinflusst.[28]

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Performance der Katalysatoren sind starke Metall-Träger-Wechselwirkungen (strong metal support interactions, SMSI), welche durch Tests von Proben mit unterschiedlichen Trägermaterialien aber gleichen aktiven Komponenten untersucht wurden. Beispielsweise zeigt sich bei der Gegenüberstellung von Ru-Katalysatoren, die auf CeO<sub>2</sub> oder  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basieren, dass der Umsatz von CO<sub>2</sub> an Ru/CeO<sub>2</sub> gegenüber Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei gleichen Temperaturen stark erhöht ist und die Reaktion bei deutlich geringerer Temperatur startet (125 °C gegenüber 250 °C). Dies ist zurückzuführen auf Unterschiede in den Reaktionswegen. An Ru/CeO<sub>2</sub> wird CO<sub>2</sub> durch Ce<sup>3+</sup>-Zentren aktiviert. Dieses aktivierte CO<sub>2</sub>

reagiert bei relativ geringen Temperaturen von ca. 100 °C mit den Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche zu Format, welches zu Methanol umgesetzt wird. Dieses wird weiter zu CH<sub>4</sub> hydriert. An Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird hingegen nicht die Formatroute, sondern die Carbonylrouten beobachtet.[29] Eine Abhängigkeit des Reaktionswegs von dem Trägermaterial zeigt sich auch bei anderen Katalysatoren. So gibt es beispielsweise große Unterschiede bezüglich der Selektivität in Abhängigkeit davon, welche TiO<sub>2</sub>-Kristallphasen in Co/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren vorliegen. Die beiden tetragonalen TiO<sub>2</sub>-Modifikationen sind Rutil mit der Raumgruppe P4<sub>2</sub>/mnm und Anatas mit der Raumgruppe I4<sub>1</sub>/amd.[30] Co/Rutil-Katalysatoren produzieren aus CO<sub>2</sub> selektiv CH<sub>4</sub>, während an Co/Anatas CO als Hauptprodukt entsteht. DRIFTS-Analysen zeigten, dass die Reaktion an Co/Rutil über die Formatroute abläuft, während am Co/Anatas-Katalysator die Desorption von adsorbiertem CO anstatt seine Umwandlung zu CH<sub>4</sub> stattfindet.[31]

Promotoren können den Katalysatoren hinzugefügt werden, um die Aktivität und die Selektivität zu gewünschten Produkten bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung zu erhöhen. Zum Beispiel erhöht die Zugabe des Edelmetalls Pt in Co/MCF-17-Katalysatoren die Aktivität der CH<sub>4</sub>-Produktion um ein Vielfaches. Es zeigte sich, dass bei Anwesenheit von PtCo-Nanopartikeln auf der MCF-17-Oberfläche die Wasserstoffmoleküle auf der Pt-Oberfläche dissoziierten und über einen H<sub>2</sub>-Spillovereffekt die Reduktion der CoO<sub>x</sub>-Spezies zum Metall beschleunigten. Durch diese starke Erhöhung der Anzahl der aktiven Zentren wurde auch die Aktivität erhöht.[32] Mit Ru dotiertes Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> benötigt eine geringere Reaktionstemperatur als das reine Material, weil durch die Dotierung Oberfläche die neue aktive Phase (Co<sub>0,95</sub>Ru<sub>0,05</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entsteht, die einen hohen CO<sub>2</sub>-Umsatz und eine hohe CH<sub>4</sub>-Selektivität zeigt.[33] Die Selektivität an PdMg/SiO<sub>2</sub> verschiebt sich von CO zu CH<sub>4</sub>, wenn Mg als basischer Promotor hinzugefügt wird, weil die Adsorption des sauren elektrophilen CO<sub>2</sub> erleichtert wird.[34] Die Oberflächenbasizität und damit die katalytische Aktivität kann auch durch Dotierung mit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zum Beispiel in NiMgAlO<sub>x</sub>, erhöht werden. Die Anzahl basischer Zentren auf der Oberfläche dieses Katalysators wird durch die Dotierung nahezu verdoppelt. Außerdem wird die Wechselwirkung der NiO<sub>x</sub>-Spezies mit der Trägermatrix geschwächt, wodurch die Reduzierbarkeit der NiO<sub>x</sub>-Spezies zur aktiven metallischen Phase erhöht wird. Diese erleichterte Bildung der aktiven Phase wirkt sich ebenfalls günstig auf die Aktivität der Methanbildung aus[35]

In neuerer Zeit werden Tandemkatalysatoren mit mehreren chemischen Phasen entwickelt. Der Carbonyl-Reaktionsweg besteht aus zwei sequenziellen Reaktionen: Zuerst die RWGS-Reaktion, also die Dissoziation von CO<sub>2</sub> zu CO durch die Bildung von Carboxylatspezies

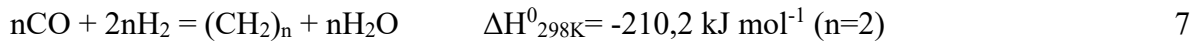
(HOCO), und die anschließende CO-Methanisierung. Durch die Synthese labyrinthförmiger Co-haltiger ZIF-67@Pt@mSiO<sub>2</sub>-Strukturen, welche als Nanoreaktoren bezeichnet werden, wurde eine hohe CO<sub>2</sub>-Methanisierungsaktivität erzielt, indem die Zersetzung von CO<sub>2</sub> zu CO via RWGS-Reaktion zunächst an den Pt-Zentren und die anschließende CO-Methanisierung an den räumlich naheliegenden Co-Zentren erfolgt. Durch seine spezielle Morphologie besitzt der Katalysator eine hohe Oberfläche (700-800 m<sup>2</sup>/g). Dadurch kann eine größere Gasmenge an der Oberfläche adsorbiert werden und die Morphologie ermöglicht einen effektiven Diffusionsweg zum CO-Transport mit kurzen Transportwegen.[36]

### 1.2.3 CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu leichten Olefinen

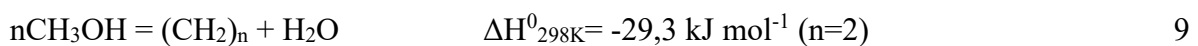
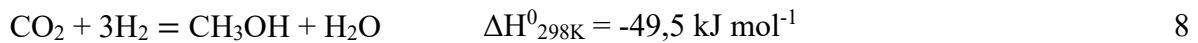
Leichte Olefine, also kurzkettige C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Olefine, sind wichtige Schlüsselbausteine in der weltweiten chemischen Industrie. Ethylen und Propylen machen mit einer Kapazität von 240 Millionen Tonnen im Jahr 2016 einen großen Teil der weltweit produzierten organischen Chemikalien aus und die globale Nachfrage nach leichten Olefinen verzeichnet einen jährlichen Zuwachs von 3,5 % wegen steigender Bevölkerungszahlen und sich verbessernden Lebensstandards. Damit werden die Produktionskapazitäten von Ethylen und Propylen auf 385 bzw. 133 Millionen Tonnen im Jahr 2030 geschätzt.[37] Die leichten Olefine sind ständige Begleiter im Alltag in Form von Grundbausteinen für die Herstellung vieler Kunststoffe, Kosmetika, Lösungsmittel und Synthesekautschuk.[6] Herkömmlicherweise werden leichte Olefine durch Fluid Catalytic Cracking (FCC) oder Steam Cracking von verschiedenen Erdölfraktionen hergestellt. Steam Cracking bezeichnet die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen wie Naphtha und Flüssiggas oder kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wie Ethan und Propan in Anwesenheit von Wasserdampf.[37] Allerdings ist Steam Cracking einer der energieaufwendigsten Prozesse in der petrochemischen Industrie und emittiert eine große Menge von CO<sub>2</sub>. [38] FCC bezeichnet die Umwandlung von hochmolekularen Erdölfraktionen mit hohen Siedepunkten in Benzin und leichte Olefine, hauptsächlich an Zeolith-Katalysatoren. Auch während dieses Prozesses werden große Mengen an CO<sub>2</sub> emittiert.[39] Aus diesem Grund hat sich die katalytische Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu leichten Olefinen als ökologische Alternative zu einem viel erforschten Feld entwickelt.

In der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu leichten Olefinen gibt es zwei wesentliche Reaktionspfade: (i) die CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese (CO<sub>2</sub>-FTS) und (ii) der Methanol-vermittelte Pfad.[40]

Die CO<sub>2</sub>-FTS besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen: Die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO via RWGS-Reaktion (Gleichung 6) und anschließend die klassische Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) (Gleichung 7)



Der Methanol-vermittelte Reaktionsweg verläuft ebenfalls über zwei aufeinanderfolgende Reaktionen: Zuerst erfolgt die Synthese von CO<sub>2</sub> zu Methanol (Gleichung 8), gefolgt von einem Methanol-zu-Olefinen Prozess (Methanol to Olefins, MTO) (Gleichung 9).



### 1.2.3.1 Katalysatoren

Bei der Katalysatorwahl für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu leichten Olefinen ist darauf zu achten, dass es eine Konkurrenz von möglichen ebenfalls zwischen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> ablaufenden Reaktionen gibt, beispielsweise zu Dimethylether (DME), Ameisensäure oder Methan. Die Anwesenheit von zu viel adsorbierten Wasserstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche würde so beispielsweise zu einer übermäßigen Hydrierung von CO<sub>2</sub> und damit zur Methanisierung (Gleichung 5) führen. Ein Defizit von adsorbierten Wasserstoffspezies hingegen verringert die Effizienz der Hydrierung und den CO<sub>2</sub>-Umsatz.[40] Die fundamental wichtigen Schritte für diese Reaktion sind die effektive Spaltung der C-O-Bindungen und Bildung von C-C-Bindungen.[41]

Für die CO<sub>2</sub>-FTS-Route wurden vor allem Fe-basierte Katalysatoren intensiv erforscht, weil diese relativ hohe Aktivität sowohl für die RWGS-Reaktion als auch für die FTS bieten. Zudem ist Eisenoxid ein günstiges Material.[42] Die anfänglich vorhandene Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase wird während der Reaktion von dem Wasserstoff im Reaktionsgas zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder einer Mischung aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Fe reduziert. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist die aktive Komponente für die RWGS-Reaktion und die aktiven Spezies für den zweiten Schritt (FTS) sind Eisencarbide. Die letztgenannten Spezies entstehen aus der Reaktion von Fe mit chemisorbiertem Kohlenstoff, der aus dem Zerfall von adsorbiertem \*CO<sub>2</sub> zu \*CO und schließlich zu \*C entsteht. [43]

Oxide der Alkalimetalle, insbesondere Na und K, sind sehr effektive Promotoren für Eisenkatalysatoren und erhöhen die Selektivität zu C<sub>2+</sub>-Produkten (Produkte mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen), während die Selektivität zu Methan verringert wird.[44] Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Präsenz von Na<sub>2</sub>O oder K<sub>2</sub>O als starke Elektronendonoren die

Oberflächenbasizität erhöhen und dadurch die Adsorption von  $\text{CO}_2$  als saures, elektronenakzeptierendes Molekül auf den Fe-Spezies erleichtern und die  $\text{H}_2$ -Affinität verringern. Das C/H-Verhältnis auf der Katalysatoroberfläche wird dadurch erhöht und die Selektivität zu leichten Olefinen wird erhöht, weil die weitere Hydrierung zu Paraffinen sowie die  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Methanisierung verhindert wird.[43, 45-47] Eine weitere Funktion der Alkalimetall-Promotoren ist es, durch eine höhere Negativladung der Oberfläche die Bildung von Fe-Carbiden (hauptsächlich  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ), der aktiven Phase für die FTS, zu erleichtern und dadurch die Anzahl der aktiven Zentren zu erhöhen.[48, 49] Nicht nur die FTS sondern auch die RWGS-Reaktion kann durch Alkalimetallzugabe beeinflusst werden. Eine K-Dotierung von Fe-basierten Katalysatoren erhöht zusätzlich zur FTS-Geschwindigkeit auch die Geschwindigkeit der RWGS-Reaktion, indem das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in der aktiven  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Phase erhöht wird, weil Alkalimetalle im Verhältnis zu Eisen als Reduktionsmittel fungieren und dadurch die Reduzierbarkeit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erhöhen.[50] MnO ist ebenfalls ein hilfreicher Promotor für Fe-basierte Katalysatoren, der die Reduzierbarkeit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erhöht, indem die Sauerstoffatome des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durch einen Spillover-Mechanismus spontan in die Sauerstoffstellen des MnO wandern. Eine hohe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Reduzierbarkeit ist wichtig für die Bildung der Fe-Carbidspezies, welche durch die Carbonisierung von metallischem  $\alpha\text{-Fe}$  entstehen, und in größerer Anzahl die Olefinselektivität erhöhen.[51] Mn verhindert durch räumliche Hinderung zudem das Kettenwachstum der kurzkettigen Alkylintermediate auf der Katalysatoroberfläche in der FTS.[51] Der Einsatz von Co-basierten Katalysatoren wäre ebenfalls denkbar für die  $\text{CO}_2$ -FTS-Route, da sowohl Fe- als auch Co-basierte Katalysatoren hervorragende Aktivitäten in der klassischen FTS, d.h. die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO, zeigen. Durch den Ersatz von CO durch  $\text{CO}_2$  als Kohlenstoffquelle entsteht jedoch selektiv Methan an Co-basierten Katalysatoren. Dies ist auf die unterschiedlichen Adsorptionsstärken von CO und  $\text{CO}_2$  auf verschiedenen Katalysatoroberflächen zurückzuführen, die für ein hohes H/C-Verhältnis auf der Co-Oberfläche sorgen, was die Methanisierung begünstigt.[52] Cu eignet sich für die Bildung eines bimetalischen Katalysators mit Fe durch Bildung einer CuFe-Legierung. Eine These der Autoren ist, dass an Cu als aktive Phase über die dort effizient ablaufende RWGS-Reaktion CO produziert wird, während das Fe als aktives Zentrum für das C-C-Kettenwachstum fungiert, wodurch es zu einer höheren Selektivität zu  $\text{C}_{2+}$ -Produkten kommt. Der Olefinanteil in diesem Katalysator kann mit K-Zugabe stark erhöht werden kann.[53] Eine weiterführende Erklärung für den positiven Effekt von Cu ist, dass DFT-Berechnungen zufolge die Hydrierung von adsorbiertem  $\text{CH}_2^*$  auf



der Oberfläche der CuFe-Legierung eine höhere Barriere als die C-C-Bindungsbildung aufweist.[54]

Neben der Aktivkomponente spielt das Trägermaterial eine entscheidende Rolle für die Erhöhung der Selektivität zu den leichten Olefinen. Verbreitet sind beispielsweise kohlenstoffbasierte Träger wie Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nano Tubes, CNT) oder Graphenoxid, die eine hohe spezifische Oberfläche und eine gute Haltbarkeit gegenüber Feuchtigkeit bzw. Wasser, das während der Reaktion entsteht, haben. Außerdem können FeO<sub>x</sub>-Nanopartikel wegen der schwachen Metall-Träger-Wechselwirkung leicht auf der Oberfläche reduziert werden.[55, 56] Kohlenstoffbasierte Katalysatoren mit speziellen Strukturen, in deren Matrix Alkalimetalle wie K eingebaut werden, zeigen besonders hohe Aktivitäten und Selektivitäten zu leichten Olefinen, beispielsweise metallorganische Gerüstverbindungen (Metal Organic Frameworks, MOF)[57] oder Graphen mit Honigwabenstrukturen (Honeycomb Structured Graphene, HSG).[58] Unter den Metalloxiden ist ZrO<sub>2</sub> als Trägermaterial aufgrund der hohen Oberflächenbasizität, welche die CO<sub>2</sub>-Adsorption begünstigt, hervorzuheben. Ähnliches gilt für CeO<sub>2</sub>, das über Redox Eigenschaften verfügt, welche die Reduktion der Fe-Oxide und deren Umwandlung zur aktiven Fe-Carbid-Phase erleichtern.[59]

Die Forschung zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu leichten Olefinen über den Methanol-vermittelten Pfad zielt vor allem auf bifunktionelle Tandemkatalysatoren, die auf der Kombination einer Metalloxidkomponente mit einem Zeolith basieren. In dem Zeolithgitter werden die leichten Olefine aus Methanol synthetisiert, welches zuvor an der Metalloxidkomponente entsteht. Die Entwicklungen bei der direkten CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol werden im Abschnitt 1.3 ausführlich diskutiert. Ein erster Tandemkatalysator der genannten Art bestand aus einem physikalischen Gemisch von ZnO-ZrO<sub>2</sub> und einem Zn-modifizierten SAPO-34 Zeolith.[60] Bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 12,6 % lag die Selektivität zu leichten Olefinen unter den Kohlenwasserstoffprodukten bei über 80 %. Durch in situ DRIFTS-Analysen wurde während der Reaktion die Präsenz von CH<sub>x</sub>O nachgewiesen, was zeigte, dass zunächst die Methanolsynthese, vermutlich am ZnO-ZrO<sub>2</sub>-Katalysator, erfolgte, während die C-C-Bindungen an den sauren Zentren des Zeoliths gebildet werden.[60] Der SAPO-34-Zeolith kann zur Synthese leichter Olefine auch erfolgreich mit anderen für die Methanolsynthese bekannten Katalysatoren kombiniert werden, so zum Beispiel mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Hierbei kann unter den Kohlenwasserstoffprodukten ebenfalls eine Olefin-Selektivität von 80% erreicht werden.[61] Dieser Wert wird mit ca. 86% noch übertroffen von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SAPO-34.[62] In diesem Katalysator aktivieren Sauerstoffstellen auf der Zn-Ga-O-Oberfläche das CO<sub>2</sub>, um

ein Methoxid-Intermediat zu bilden, das mit den sauren Zentren des SAPO-34 zu leichten Olefinen reagiert. Die Möglichkeiten, besonders hohe Selektivitäten zu leichten Olefinen im Vergleich zu den anderen Kohlenwasserstoffen zu erzielen, ist ein Vorteil der Tandemkatalysatoren, welche die Methanol-vermittelte Route verfolgen, gegenüber den Fe-basierten Katalysatoren, welche die CO<sub>2</sub>-FTS-Route verfolgen. Ein Nachteil ist die besonders bei höheren Temperaturen stark auftretende RWGS-Reaktion. Aus diesem Grund müssen Katalysatoren entwickelt werden, die diese gezielt unterdrücken. Auf diesem Feld werden bereits Fortschritte gemacht. Während für andere bifunktionelle Katalysatoren typischerweise eine CO-Selektivität von etwa 50 % beobachtet wird, gelang es beispielsweise, mit einem Zn<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>/H-RUB-13 Katalysatorsystem, ein Wert von S(CO)= 26,5 % bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 30,1 % zu erreichen.[63]

### ***1.2.3.2 CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Flüssigbrennstoff via CO<sub>2</sub>-FTS***

Fossile Flüssigbrennstoffe wie Benzin, Diesel und Flugzeugtreibstoff stellen trotz schnell voranschreitenden alternativen Technologien wie Elektroantriebe oder Brennstoffzellen den mit Abstand größten Anteil der weltweiten Energieversorgung für den globalen Transportsektor dar. Das genutzte Volumen dieser Treibstoffe steigt seit Jahrzehnten und machten im Jahr 2017 29% der gesamten US-Amerikanischen CO<sub>2</sub>-Emissionen aus.[6] Auch in den nächsten Jahrzehnten werden diese Brennstoffe eine wichtige Rolle für energieintensive Transportarten wie in Flugzeugen spielen. Aus diesem Grund ist das Potential zur Einsparung von CO<sub>2</sub>-Emissionen im Transportsektor enorm, indem diese fossilen Kraftstoffe durch synthetische Kraftstoffe, so genannte E-Fuels, aus CO<sub>2</sub> ersetzt werden.

Die Bestandteile flüssiger Kraftstoffe, also schwere, langkettige Kohlenwasserstoffe, können gut mit der klassischen FTS mit CO hergestellt werden, während die Herstellung durch CO<sub>2</sub>-Hydrierung eine größere Herausforderung darstellt und dadurch Gegenstand intensiver Forschung ist, da über die typische Fe-basierte CO<sub>2</sub>-FTS hauptsächlich Methan und gasförmige Kohlenwasserstoffe entstehen. Die Synthese langkettiger Kohlenwasserstoffe aus CO<sub>2</sub> ist eine Abfolge der RWGS-Reaktion (Gleichung 6), gefolgt von der FTS (Gleichung 7) und der Isomerisierung der kurzkettigen Produkte.[6] Das Produktspektrum in der FTS ist der Anderson-Schulz-Flory (ASF) Verteilung unterworfen, die die Verteilung der Kettenlänge der produzierten Kohlenwasserstoffe anhand des Parameters der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  beschreibt.[64, 65] Für die selektive Herstellung von Benzin, Diesel oder Flugzeugtreibstoff muss ein Weg gefunden werden, die ASF-Verteilung

zu überwinden, um das Produktspektrum gezielt zu beeinflussen, ohne es nur von einer statistischen Verteilung abhängig zu machen. Eine Strategie dazu ist der Einsatz mehrstufiger Reaktorsysteme. So gelingt es beispielsweise durch das sofortige Entfernen des Wassers aus der RWGS-Reaktion in einem zweistufigen Reaktorsystem, die Ausbeute flüssiger Kohlenwasserstoffe an einem Co-dotierten Fe-basierten Katalysator zu erhöhen.[66]

#### 1.2.3.2.1 Katalysatoren

Der Nachteil der mehrstufigen Reaktorsysteme ist der hohe Energieaufwand, den das Abkühlen des Reaktors zur Wasserentfernung und die anschließende Erwärmung für die nachfolgende FTS mit sich bringt. Daher gibt es Bestrebungen, Katalysatoren zu entwickeln, die die erforderlichen Reaktionsschritte simultan in einem einstufigen Reaktor katalysieren. Beispielsweise wurde an K-dotierten CoCu/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren eine hohe C<sub>5+</sub>-Selektivität von 35,1% erreicht.[67] Multifunktionale Hybridkatalysatoren zeigten ebenfalls Erfolge in diesem Bereich. Mikroporöse Zeolithe mit sauren Zentren können die Oligomerisierung, Aromatisierung und Isomerisation von leichten Kohlenwasserstoffen katalysieren und daher mit der Fe-basierten CO<sub>2</sub>-Hydrierung kombiniert werden. Zum Beispiel konnten an Na-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HZSM-5 bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 22% eine Selektivität von 78% zu Benzin (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) erreicht werden.[68] Durch die Wahl der individuellen Eigenschaften der Katalysatoren wie Zeolithtyp, Porenstruktur, Acidität und Entfernung zwischen Fe-Katalysatoren und Zeolithen kann das Produktspektrum gezielt bezüglich der gewünschten Kettenlängen und Struktur der Kohlenwasserstoffe beeinflusst werden.[68-75]

### 1.3 Methanol

Methanol ist mit 80-90 Millionen produzierten Tonnen im Jahr 2018 eine der meisthergestellten organischen Chemikalien und die wachsende Nachfrage wird auf 110 Millionen Tonnen im Jahr 2023 geschätzt.[76] Methanol wird außerordentlich vielfältig verwendet, beispielsweise als Ausgangsstoff für die Synthese zahlreicher Chemikalien, unter anderem Dimethylether (DME), Methylchlorid, Formaldehyd, Essigsäure oder Methyl-*tert*-butylether (MTBE). Letztgenannter Stoff wird als Antiklopfmittel in Treibstoffen eingesetzt.[77] Durch die damit erreichte höhere Klopfestigkeit werden Selbstentzündungen in Ottomotoren verhindert, welche den Wirkungsgrad des Motors verringern würden. Ein weiterer wichtiger Verarbeitungszweck ist das Methanol-to-Olefins (MTO)-Verfahren. Dabei werden kurzkettige Olefine durch den Umsatz von Methanol an ZSM-5-Zeolith-Katalysatoren gewonnen. Durch Änderung der Prozessbedingungen und der Katalysatorzusammensetzung

kann das Produktspektrum variiert und Ottokraftstoffe gewonnen werden (dann MTG, Methanol-to-Gasoline, genannt).[78] Außerdem wird Methanol für die Umesterung pflanzlicher Öle zur Herstellung von Biodiesel eingesetzt[79], Motortreibstoffen als Brennstoff zugesetzt und kann auch in reiner Form als Kraftstoff dienen.[80] In Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie dient Methanol entweder als Wasserstofflieferant[81] oder kann in Direktmethanolbrennstoffzellen ohne Umwandlung zu Wasserstoff direkt genutzt werden.[82]

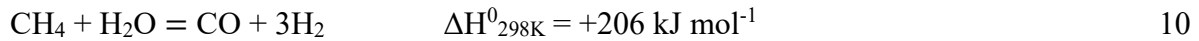
### **1.3.1 Erzeugung von Methanol**

Die kommerzielle Produktion von Methanol wurde bereits in den 1920er Jahren von der Badischen Anilin und Soda Fabrik (BASF) aus Synthesegas mit ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren bei T= 300-400°C und P= 25-30 bar durchgeführt. Bei Synthesegas handelt es sich um ein Gasgemisch aus CO und H<sub>2</sub>. In den 1960er Jahren wurde die Synthese von der Firma Imperial Chemical Industries (ICI) weiterentwickelt und erstmals CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysatoren (CZA) verwendet.[2] Diese heterogenen Katalysatoren werden bis heute eingesetzt und erlauben eine höhere Effizienz bei mildereren Reaktionsbedingungen von T= 220-250 °C und P= 10-30 bar.[83]

#### ***1.3.1.1 Methanolsynthese aus Synthesegas***

Zur Herstellung von Methanol wird heutzutage hauptsächlich Synthesegas in der stöchiometrischen Menge H<sub>2</sub>/CO=2/1 verwendet.[84] Geringere Mengen CO<sub>2</sub> (2-8%) werden zum Gemisch hinzugegeben und dienen dazu, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen.[2] Der Mechanismus hinter der resultierenden Aktivitätserhöhung und Verminderung der scheinbaren Aktivierungsenergie[85] ist nicht vollständig geklärt, aber Experimente mit isotopenmarkiertem CO geben Hinweise darauf, dass CO<sub>2</sub> das hauptsächlich reagierende Edukt ist, während CO als Reduktionsmittel die Sauerstoffatome der Katalysatoroberfläche aufnimmt und als CO<sub>2</sub>-Quelle dient.[86] Wasser ist ein Nebenprodukt der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> und hat einen negativen Effekt auf den Katalysator und dadurch einen inhibierenden Effekt bezüglich der Aktivität auf die Reaktion, indem es Cu und ZnO sintern und katalytisch aktives Cu oxidieren lässt.[87] Die Zugabe von CO<sub>2</sub> als Oxidationsmittel sorgt außerdem dafür, dass die Oberfläche teilweise oxidiert bleibt und es nicht zu einer Überreduktion von ZnO kommt.[88-90]

Synthesegas wird heute üblicherweise aus fossilen Quellen gewonnen. Die großtechnisch bedeutendste Möglichkeit ist die Dampfreformierung von Erdgas beziehungsweise dessen Hauptkomponente Methan. Dabei entsteht Synthesegas aus der Umsetzung mit Wasserdampf[91]:



Bei Gleichung 10 handelt es sich um eine stark endotherme Reaktion. Das führt dazu, dass für die Herstellung von Synthesegas große Mengen Energie nötig sind, was ökonomisch und ökologisch von Nachteil ist. Außerdem ist eine Trennung von CO und H<sub>2</sub> nötig, um das richtige stöchiometrische Verhältnis im Synthesegas für die Methanolsynthese (Gleichung 11) zu erreichen. Dieser Trennprozess sorgt für einen zusätzlichen Mehraufwand, z.B. durch Membranen oder technische Trennverfahren wie „Pressure Swing Adsorption“ oder „kryogene Destillation“.[78]

### ***1.3.1.2 Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub> und Methanolwirtschaft***

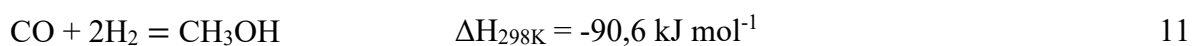
Aus umweltfreundlicher Perspektive ist die Methanolsynthese durch Hydrierung von CO<sub>2</sub> gegenüber des synthesesgas-basierten Prozesses zu bevorzugen, weil es eine vielversprechende Strategie zum Schließen des anthropogenen Kohlenstoffkreislaufs ist[92]. Durch Carbon Capture Technologien kann CO<sub>2</sub> aus der Luft und insbesondere aus den Abgasen CO<sub>2</sub>-versursachender Quellen extrahiert werden. Dazu wurden und werden diverse voranschreitende Techniken entwickelt, die hauptsächlich auf physikalischer Absorption, Adsorption oder Membrantechnologien beruhen.[93] Dieses eingefangene CO<sub>2</sub> kann mit Wasserstoff zu Methanol umgesetzt werden. Sofern die für den Prozess aufgebrauchte Energie (für Druckaufbau, Destillation der Produkte etc.) aus erneuerbaren Quellen stammt und mit der Verwendung von „grünem“ Wasserstoff (also Wasserstoff, der ohne fossile Energieträger, z.B. durch Wasserelektrolyse mit Hilfe regenerativer Energiequellen, gewonnen wird) ist es möglich, für den ganzen Prozess eine negative Kohlenstoffbilanz zu erreichen. Dies bedeutet, dass Methanol nicht nur ohne die Freigabe von CO<sub>2</sub> und damit emissionsfrei hergestellt, sondern bei dessen Herstellung der Atmosphäre sogar CO<sub>2</sub> entzogen wird. Auf dieser Grundlage kann eine Methanolwirtschaft entstehen.[94] In dieser dient das durch CO<sub>2</sub>-Hydrierung umweltfreundlich produzierte Methanol als Energieträger und Grundstoff für Kohlenwasserstoffe und daraus synthetisierte Produkte in der chemischen Industrie. Durch eine derartige Methanolwirtschaft ist es möglich, für jede produzierte Tonne Methanol die Emission von netto zwei Tonnen CO<sub>2</sub> zu verhindern.[95] Außerdem ist Methanol für den Fall, dass es

durch einen Unfall in die Umwelt gelangt, einigermaßen untoxisch gegenüber aquatischem Leben[96], was ein positiver Nebeneffekt des Methanols gegenüber Erdöl ist. Wesentliche Vorteile einer Methanolwirtschaft gegenüber einer ebenfalls sauberen Wasserstoffwirtschaft, in der Wasserstoff direkt als Energieträger verwendet wird, sind die höhere Energiedichte von Methanol und die Tatsache, dass sich Methanol als Flüssigkeit deutlich einfacher und sicherer transportieren lässt.[95]

Forschungen zur Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub> finden bereits seit den 1980er Jahren statt.[97, 98] Die großtechnische Anwendung wird allerdings erst seit neuerer Zeit aktiv geplant und durchgeführt. In diesem Zusammenhang muss die „George Olah Renewable Methanol Plant“ des isländischen Unternehmens Carbon Recycling International (CRI) erwähnt werden. Sie wurde im Jahr 2012 auf Island in Betrieb genommen und war die weltweit erste kommerziell betriebene CO<sub>2</sub>-recycling-Anlage.[83] Sie wurde nach dem Nobelpreisträger George A. Olah (1927-2017) benannt, welcher maßgeblich die Vision einer Methanolwirtschaft geprägt hat. Mit der Anlage wird Methanol aus CO<sub>2</sub>, welches aus den Abgasen eines nahegelegenen geothermalen Kraftwerks gefiltert wird, hergestellt. Der dafür nötige Wasserstoff wird durch Wasserelektrolyse gewonnen, wobei die isländische Elektrizität vollständig aus Wasser- und geothermalen Kraftwerken stammt. Dadurch werden in dieser Anlage heute jährlich 4000 Tonnen Methanol produziert und 5500 Tonnen CO<sub>2</sub> recycelt.[99, 100] Auf dieses Projekt folgten und folgen eine Reihe weiterer rund um die Welt. Zum Beispiel sollen in einer anderen aktuell im Bau befindlichen CO<sub>2</sub>-zu-Methanol-Anlage des gleichen Unternehmens in Anyang, China jährlich 160.000 Tonnen CO<sub>2</sub> in 110.000 Tonnen Methanol umgewandelt werden, was sie zur produktivsten ihrer Art machen soll. Auch in Deutschland gibt es Bestrebungen bezüglich der Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub>. So wurde beispielsweise im Jahr 2019 eine entsprechende Anlage in Niederaußem bei Köln in Betrieb genommen. Diese produziert seitdem jährlich 500 Tonnen Methanol aus CO<sub>2</sub>, das aus dem nahegelegenen Kohlekraftwerk des Energieproduzenten RWE stammt.[101]

### ***1.3.1.3 Thermodynamische Betrachtung der Reaktionen***

Bei der Hydrierung von CO und/oder CO<sub>2</sub> zu Methanol laufen drei grundsätzliche Reaktionen ab: Die Bildung von Methanol aus CO bzw. CO<sub>2</sub> (Gleichungen 11&8) sowie die RWGS-Reaktion (Gleichung 6).[2]



Die Bildung von Methanol aus  $\text{CO}_2$  (Gleichung 8) benötigt aus stöchiometrischer Sicht mehr Wasserstoff als aus Synthesegas (Gleichung 11), um das zusätzliche Sauerstoffatom in  $\text{CO}_2$  unter Bildung von Wasser zu entfernen. Außerdem hat die Methanolbildung aus reinem  $\text{CO}_2$  gegenüber  $\text{CO}$  eine höhere Enthalpie, ist dadurch also weniger exotherm, was aus thermodynamischer Sicht unvorteilhafter für die Reaktion ist. Das zeigt sich auch in den Unterschieden der theoretischen Gleichgewichtsausbeuten. Diese beträgt bei  $T = 200\text{ °C}$  für Methanol durch  $\text{CO}_2$ -Hydrierung weniger als 40%, während die Ausbeute aus  $\text{CO}$  bei gleichen Bedingungen einen Wert von über 80% erreichen kann.[102] In Abbildung 2 sind die Gleichgewichts-Selektivitäts- und -Umsatzkurven für die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Methanol für unterschiedliche Temperaturen und Drücke dargestellt.

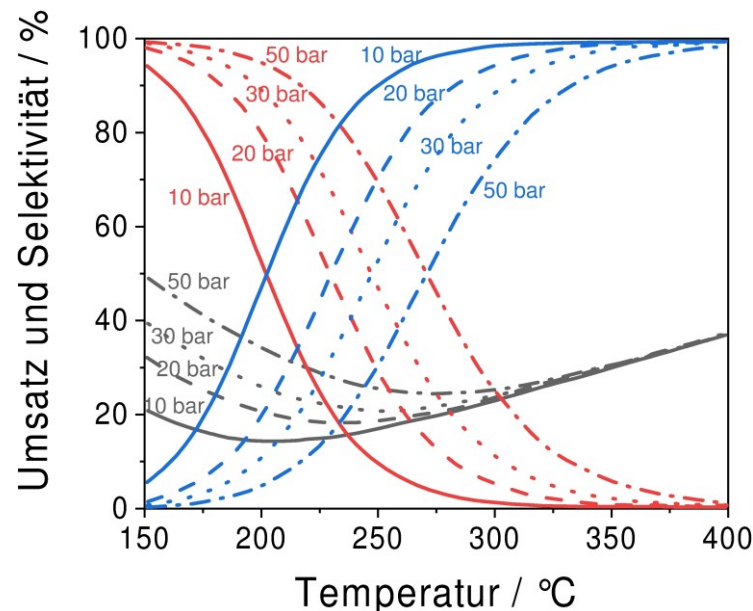


Abbildung 2: Gleichgewichts-Selektivitäts- und -Umsatzkurven für die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks. Schwarz:  $X(\text{CO}_2)$ . Rot:  $S(\text{CH}_3\text{OH})$ . Blau:  $S(\text{CO})$ . [2]

Daraus, dass die Methanolsynthese aus  $\text{CO}_2$  eine exotherme Reaktion ist, folgt, dass geringere Temperaturen das Gleichgewicht auf die Seite des Methanols schieben. Die chemisch relativ inerte Natur des  $\text{CO}_2$  wirkt diesem Effekt allerdings entgegen, weil dadurch eine gewisse Temperatur für dessen Aktivierung nötig ist.[103] Aus diesem Grund werden in der industriellen Methanolherstellung aus  $\text{CO}_2$  Temperaturen von über  $220\text{ °C}$  verwendet. Die richtige Abstimmung der Temperatur ist wichtig, weil bei erhöhten Temperaturen auch die endotherme RWGS-Reaktion (Gleichung 6) begünstigt wird und der gewünschten Reaktion den Wasserstoff entzieht, wodurch die Methanolausbeute verringert wird. Ein hoher Reaktionsdruck ist aus Gründen der Entropie nach den Gleichungen 8 und 11 vorteilhaft für die

Ausbeute von Methanol, weil das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite mit der geringeren Molekülanzahl verlagert wird. Durch Entfernen des produzierten Wassers, beispielsweise durch Ablauf der Reaktion in einem entsprechend ausgelegten Membranreaktor, kann das Gleichgewicht ebenfalls in Richtung der Produkte verschoben werden, um die Methanolproduktivität zu erhöhen (Gleichung 8).[104]

### 1.3.1.4 Reaktionsmechanismus und aktive Zentren in CuZn-basierten Katalysatoren für die Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub>

Es herrscht allgemeine Einigkeit darüber, dass die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol an CuZn-basierten Katalysatoren im Wesentlichen über zwei unterschiedliche Reaktionswege läuft, welche parallel ablaufen können. Der Format-Reaktionsweg führt zu Methanol über Format (dem Anion der Ameisensäure, HCOO) als Intermediat, welches aus adsorbiertem atomarem Wasserstoff und CO<sub>2</sub> entsteht. HCOO wird schrittweise weiter zu Dioxymethylen (H<sub>2</sub>COO), Formaldehyd (H<sub>2</sub>CO), Methoxy (H<sub>3</sub>CO) und schließlich zu CH<sub>3</sub>OH hydriert. Der Format-Weg beschreibt die „direkte“ Methanolsynthese, das heißt ohne weitere in der Gasphase auftretende Zwischenprodukte (Gleichung 8) und ist der von vielen Forschenden bevorzugte und hauptsächlich ablaufende Mechanismus.[105] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Hydrierung der Format-Spezies.[105, 106]

Der zweite -untergeordnete- Mechanismus ist der RWGS-Reaktionsweg. Dabei wird CO<sub>2</sub> zunächst durch die RWGS-Reaktion (Gleichung 6) zu CO reduziert. CO wird dann durch den adsorbierten Wasserstoff hydriert, sodass über Formyl (HCO) und Formaldehyd als Zwischenprodukte CH<sub>3</sub>OH entsteht. In Abbildung 3 sind beide Reaktionswege kurz und übersichtlich schematisch dargestellt.

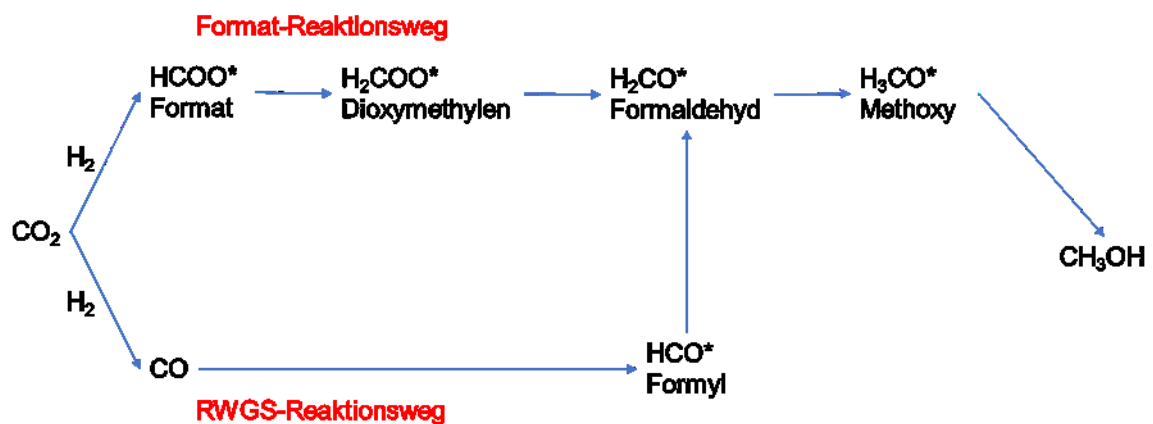


Abbildung 3: Übersicht beider Reaktionswege zu Methanol bei der CO<sub>2</sub>-Hydrierung an CuZn-basierten Katalysatoren.



In Bezug auf die aktiven Reaktionszentren für die Methanolsynthese ist sicher, dass diese durch ein Zusammenspiel von Cu- und ZnO-Spezies entstehen.[2, 107] Die genauen Zustände und die Natur der aktiven Reaktionszentren für die Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub> ist jedoch trotz langjähriger intensiver Untersuchungen bis heute nicht abschließend geklärt, wodurch mehrere Modelle, die auf diesem Zusammenspiel basieren, etabliert wurden, welche sich in ihren Details unterscheiden.

Nach einer weit verbreiteten Ansicht dient metallisches Kupfer der H<sub>2</sub>-Adsorption und -Dissoziation. Die Bildung von Formate und dessen anschließende Hydrierung zu Methanol geschehen möglicherweise an den ZnO-Spezies, die als Adsorptionszentren für CO<sub>2</sub> dienen.[108] Der Spillover des dissoziierten Wasserstoffs von Cu<sup>0</sup> zu ZnO wird durch Cu-ZnO-Grenzflächen ermöglicht. Es konnte gezeigt werden, dass die berechnete Konzentration von Cu-ZnO-Kontakten direkt mit dem CO<sub>2</sub>-Umsatz korreliert.[109]

In einigen Modellen werden durch starke Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI) zwischen Cu<sup>0</sup> und ZnO im Cu<sup>0</sup> verursachte Defekte als die katalytisch aktiven Zentren in den Vordergrund gestellt[110-114]. In anderen Modellen wiederum werden Cu-Zn-Legierungen als aktive Spezies identifiziert. Diese Legierungen bilden sich demnach auf der Katalysatoroberfläche aus dem metallischen Kupfer und dem auf der Oberfläche ebenfalls in metallischer Form vorliegendem Zink.[115-117] An anderer Stelle wird außerdem vermutet, dass einfach geladene Cu<sup>+</sup>- oder partiell oxidierte Cu<sup>δ+</sup>-Spezies an der Reaktion teilnehmen und als aktive Spezies fungieren, während sie von ZnO<sub>x</sub>-Spezies stabilisiert werden.[118-121] Im Allgemeinen lässt sich bezüglich der Katalysatorstruktur feststellen, dass die Kombination aus einer hohen spezifischen Kupferoberfläche, vielen Materialdefekten und starken SMSI zwischen Cu<sup>0</sup> und ZnO entscheidend für einen hoch performanten CuZn-basierten Katalysator für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol ist, da all diese Eigenschaften eine hohe Dichte an aktiven Zentren ergeben.[122]

In den üblicherweise genutzten CuZnAl-Katalysatoren (CZA) dienen die AlO<sub>x</sub>-Spezies mehreren Zwecken. Bei der Katalysatorsynthese via Cofällung verhindert die Anwesenheit geringer Mengen von 3-4 wt% dieses Promotors die Phasenbildung unerwünschter Zn-reicher Nebenproduktphasen (Aurichalcit, Hydrochalcit) während der Alterung und fördert den Einbau von Zn in die gewünschte Zinkmalachit-Precursor-Phase durch eine starke Verkürzung der Abstände in den d<sub>201</sub>-Ebenen des Zinkmalachits.[123, 124] Generell wird dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hauptsächlich die Funktion eines stabilisierenden Oxids zugeschrieben, das die Dispersion der

CuZn-Spezies gewährleisten, deren Sinterung verhindern sowie die spezifische Oberfläche des Katalysators erhöhen soll.[125-127] Darüber hinaus wird aber auch vermutet, dass sich an den Grenzflächen zwischen Cu und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für die Reaktion förderliche Reaktionszentren bilden. Durch die Lewis-acidität des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhöhen diese Grenzflächen demnach die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanolbildung über Formate-Intermediate, können allerdings auch die Weiterreaktion der Formate-Spezies mit Methanol zu CO sowie den direkten Umsatz von  $\text{CO}_2$  zu CO beschleunigen.[128]

### ***1.3.1.5 Weitere Katalysatoren für die Hydrierung von $\text{CO}_2$ zu Methanol***

Vor allem CZA-Katalysatoren haben sich für die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methanol etabliert. Darüber hinaus gibt es viele Bemühungen und unterschiedliche Ansätze, Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften und höheren Aktivitäten zu entwickeln; entweder durch Modifikation der Cu-basierten Katalysatoren mit Promotoren oder durch neuartige Katalysatoren, die nicht auf Cu basieren. Dieser Abschnitt bietet eine kurze Übersicht über die wichtigsten Entwicklungen in diesem Bereich.

CuZnZr (CZZ) ist ein in der Literatur häufig untersuchter Katalysator. Das  $\text{ZrO}_2$  fungiert ähnlich wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im CZA-Katalysator als Abstandhalter der CuZn-Partikel, verhindert dadurch deren Versinterung bei erhöhten Temperaturen und erhöht die CuZn-Dispersion.[129, 130] Darüber hinaus besitzt  $\text{ZrO}_2$  gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine geringere Affinität zu Wasser. Die schwächer ausgeprägte Hydrophilie ist ein Vorteil als Promotor, da Wasseradsorption auf der Katalysatoroberfläche zu Vergiftung und Verringerung der Aktivität führt.[131] Diese Aktivitätsverringerng ist einerseits auf durch Wasser induzierte Sinterungseffekte zurückzuführen, andererseits verschiebt eine höhere Wasserkonzentration das Reaktionsgleichgewicht auf die Eduktseite von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  (Gleichungen 8 und 6). Die Fähigkeit von  $\text{ZrO}_2$ , Wasser abzuweisen, ist ein Grund dafür, dass mit dem CZZ-Katalysator im Gegensatz zum CZA-Katalysator eine höhere Aktivität erreicht werden kann. Außerdem handelt es sich bei  $\text{ZrO}_2$  um ein basisches Material. Stark basische Zentren eignen sich als Adsorptionsplätze für  $\text{CO}_2$ , die das  $\text{CO}_2$  stabilisieren und dadurch dessen Zerfall zu CO verhindern, wodurch die Selektivität von Methanol gegenüber der von CO erhöht wird.[132, 133] Die genannten Vorteile von Al- und Zr-Promotoren werden bisweilen auch in Form von CuZnZrAl-Katalysatoren (CZZA) kombiniert.[134-136]

Eine Vielzahl von Promotoren (z.B. Oxide von Mn, La, Ce, Y, Si, Ti) können in CuZn-basierte Katalysatoren eingebaut werden, hauptsächlich mit dem Ziel, durch die daraus

resultierende Erhöhung der spezifischen Oberfläche und Cu-Dispersion die Katalysatoraktivität zu verbessern.[137, 138]

Yttrium- und Lanthan-Oxide als Dopanten in  $ZrO_2$  sind dafür bekannt, dass sie Sauerstofffehlstellen im Material generieren. Dieser Effekt ist auf die niedrigere Elektronenvalenz der entsprechenden Kationen von +3 im Vergleich zu  $Zr^{4+}$  zurückzuführen, was bei der Dotierung zum Verlust von Gittersauerstoff führt.[139] Die Sauerstofffehlstellen sind durch die sich ergebenden koordinativ ungesättigten  $O^{2-}$ -Spezies starke Elektronenpaardonoren, die Anzahl der stark basischen Zentren erhöht sich also durch Dotierung mit  $YO_x$  oder  $LaO_x$  .[140] Durch die Erhöhung der Oberflächenbasizität können solche Elemente in  $ZrO_2$ -haltigen Katalysatoren eingesetzt werden, um aufgrund des zuvor diskutierten positiven Einflusses der basischen Zentren auf die Methanolselektivität diese weiter zu erhöhen.[141]

Ein besonderes Maß an Aufmerksamkeit gilt seit einigen Jahren auch Katalysatoren auf Indium- statt auf Kupferbasis.[142-144] Die Verwendung von reinem  $In_2O_3$  bietet die Möglichkeit, über einen weiten Temperaturbereich zwischen 200 und 300°C eine außergewöhnlich hohe und stabile Methanolselektivität von bis zu 100% zu erreichen, jedoch bei niedrigen  $CO_2$ -Umsätzen von höchstens etwa 5 % .[142] Defekte im  $In_2O_3$  in Form von Sauerstofffehlstellen wurden als die aktiven Reaktionszentren identifiziert. Diese aktivieren  $CO_2$  und sorgen zudem für die Spaltung von  $H_2$ .[145] Die hohe Selektivität kann durch die starke  $CO_2$ -Adsorption und die daraus resultierende hohe Barriere zur direkten  $CO_2$ -Zersetzung zu  $CO$ [146] und deshalb die geringe Aktivität von  $In_2O_3$  gegenüber der RWGS-Reaktion[147] erklärt werden. Die Aktivität von In-Katalysatoren kann durch Benutzung von monoklinem  $ZrO_2$  (*m*- $ZrO_2$ ) als Trägermaterial deutlich gesteigert werden, was der massiven Erhöhung der Sauerstofffehlstellen im Indiumoxid durch diese Materialkombination geschuldet ist. Diese lässt sich durch starke elektronische Wechselwirkung[142, 148] sowie durch Zugspannung aufgrund einer ungewöhnlich unperfekten Epitaxie [149] erklären.

Über die bisher genannten und in der Literatur häufig erwähnten und verwendeten Katalysatoren hinaus wird in der Forschung über eine Vielzahl weiterer Katalysatoren berichtet. Darunter sind unter anderem Cu-freie binäre  $ZnO$ - $ZrO_2$ -Mischoxidkatalysatoren zu nennen.[150-152] Mit einem 13% $ZnO$ - $ZrO_2$ -Katalysator wurde trotz des Fehlens von Cu eine sehr gute Performance mit einem  $CO_2$ -Umsatz von 13% und einer Methanol-Selektivität von 86% gezeigt.[150] Diese Ergebnisse wurden durch synergetische Effekte zwischen Zn und Zr

erklärt, die die Fähigkeit von ZnO-ZrO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zu aktivieren, im Vergleich zu reinem ZnO und ZrO<sub>2</sub> erhöhen. Die Reaktion verlief über die Format-Route. Durch den Zusatz des Edelmetalls Pd in einem ZnO-ZrO<sub>2</sub>-Mischoxidkatalysator konnte die Raumzeitausbeute bezüglich Methanol um 70% erhöht werden.[153]

Pd spielt ebenfalls eine wichtige Rolle in weiteren performanten Katalysatoren mit hoher Performance, unter anderem in PdZn/CeO<sub>2</sub>[154], Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[155] und Pd/ZnO[156]. Entscheidend für die genannten Katalysatoren ist vor allem die parallele Existenz einer PdZn-Legierung zur effizienten H<sub>2</sub>-Spaltung und ZnO zur CO<sub>2</sub>- und Format-Aktivierung. Bei alleiniger Existenz der metallischen PdZn-Phase ohne ZnO entsteht dagegen hauptsächlich CO über die RWGS-Reaktion.[156]

Co-basierte Katalysatoren, die normalerweise selektiv zu CO und CH<sub>4</sub> sind, können in Form von Co/SiO<sub>2</sub> mit amorphem SiO<sub>2</sub> auch für die selektive Methanolsynthese hergestellt werden.[157] Die Bildung von CO und CH<sub>4</sub> wird unterdrückt, weil der Bruch der C-O-Bindung im \*CH<sub>3</sub>O-Intermediat auf der CoO-Oberfläche im Co-O-SiO<sub>n</sub>-Verbund unterdrückt wird.[157]

MoS<sub>2</sub> ist ein neuer Katalysator, der durch Schwefelstellen als aktive Zentren für die CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Aktivierung bei 180°C eine Methanelselektivität von 94,3% bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 12,5% erreicht.[158]

## 1.4 Katalytische Informatik

In der Vergangenheit wurden im Feld der Katalysatorforschung empirische Methoden wie Trial-and-Error-Methoden[159] sowie die Nutzung von Modellkatalysatoren[160] als Mittel zur Entdeckung und Optimierung von Katalysatoren, sowie zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen etabliert und diese halten sich in großen Teilen auch bis heute. Eine effektivere und effizientere Methode stellt die statistische Datenanalyse, bzw. die Katalytische Informatik dar. Der Ausdruck „Catalysis Informatics“ wurde von Knapman bereits im Jahr 2001 geprägt, dennoch gibt es keine allgemein einheitliche Definition für diesen Begriff. Die katalytische Informatik kann als Gewinn von Wissen aus Informationen, die durch das Design, die Darstellung und Organisation von Datensätzen sowie durch die Anwendung von Data Mining und Analysewerkzeugen erworben werden, verstanden werden. Sie dient dem Verständnis der Wirkungsweise heterogener Katalysatoren und ihrer gezielten Entwicklung.[161] Konkret wird dabei vorgegangen, indem Katalysatoren-Datensätze aus

bereits vorhandener wissenschaftlicher Literatur gesammelt und Datenbanken aus diesen erstellt werden. Mithilfe maschinellen Lernens oder Deep Learnings werden dann Struktur-Aktivitäts-Selektivität-Trends aus diesen Datensätzen erstellt, um optimierte Katalysatordesigns zu entwickeln.[162, 163] Dabei ist zu beachten, dass nicht nur Parameter wie physikochemische Zusammensetzung und Katalysatorperformance erfasst werden, sondern der Fokus auch auf die Reaktionsbedingungen gelegt werden sollte, weil diese in der heterogenen Katalyse zur Veränderung der Katalysator-Struktur und -Oberflächenzusammensetzung unter Arbeitsbedingungen beitragen und damit auch die katalytische Performance beeinflussen können.

In der Literatur finden sich einige Anwendungsbeispiele von katalytischer Informatik. Zavyalova et al. sammelten 1870 Datensätze, bestehend aus Informationen zur Katalysatorzusammensetzung, Reaktionsbedingungen und katalytischer Performance, aus ca. 1000 Literaturquellen zur oxidativen Methan-Kupplung (oxidative coupling of methane, OCM) zu  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  ( $C_2$ -Kohlenwasserstoffe).[164] Durch die statistische Analyse dieser Daten gelang ihnen die Identifizierung von 18 katalytischen Schlüsselementen für diese Reaktion, deren Oxide alle starke Basizitäten aufweisen und hohe  $C_2$ -Selektivitäten zeigen. Außerdem wurden die Wechselwirkungen zwischen diesen Schlüsselementen und der Reaktivität genauer analysiert und dabei herausgefunden, dass eine hohe Performance hauptsächlich auf Mg- und La-Oxiden basiert und Dotierungen mit Alkali- (Cs, Na) und Erdalkalimetalloxiden (Sr, Ba) die Selektivität zu den  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen weiter erhöhen, während andere Dopanten wie Mn, W und Cl<sup>-</sup> positive Effekte auf die Katalysatoraktivität haben. In einer separaten Studie mit denselben Datensätzen lieferten Kondratenko et al. den experimentellen Beweis, dass mit Hilfe der statistischen Analyse erstellte Dreikomponentensysteme aus  $La_2O_3$  oder MgO als Host-Systeme und zwei der Auswertung entsprechenden Dopanten tatsächlich besonders hohe Effizienzen in der OCM aufweisen.[165] Für die gleiche Reaktion erstellten Schmack et al. eine metaanalytische Methode zur Identifizierung der Korrelationen zwischen den physikochemischen Eigenschaften eines Katalysators und dessen Performance während der Reaktion, die Literaturdaten, Textbuchwissen und statistische Werkzeuge miteinander vereint.[166] Yang et al. führten eine statistische Analyse einer von ihnen erstellten Datenbank aus Literaturdaten zur  $CO_2$ -Hydrierung zu höheren Kohlenwasserstoffen an Fe-basierten Katalysatoren durch. Dabei identifizierten sie die Pauling-Elektro negativität der Dopanten für  $Fe_2O_3$  als Deskriptor für den  $CO_2$ -Umsatz und die  $CH_4$ -Selektivität.[167] Demnach besteht eine Korrelation zwischen höherer  $CH_4$ -Selektivität sowie  $CO_2$ -Umsatzgeschwindigkeit mit

steigender Elektronegativität. Diese theoretische Tendenz belegte die Gruppe außerdem experimentell. Odabaşı et al.[168] erstellten eine katalytische Datenbank für die Water Gas Shift (WGS) Reaktion mit 4360 Datenpunkten aus 84 Publikationen und identifizierten mit unterschiedlichen Data Mining Werkzeugen und Entscheidungsbäumen Schlüsselfaktoren für den CO-Umsatz während der Reaktion. Die gleiche Reaktion wurde von Smith et al.[169] auf Basis einer Datenbank aus 2228 Datenpunkten mit Hilfe maschinellem Lernens analysiert. Dieser Gruppe gelang so ebenfalls eine akkurate Vorhersage des Einflusses von Reaktionsbedingungen auf die Aktivität. Außerdem erlaubte die von ihnen verwendete Methode die Identifizierung neuer und einzigartiger Katalysatoren für die Reaktion. Fait et al.[170] nutzen für etwa 300 Literaturdaten die Data Mining Methode zur Analyse von Regressionsbäumen für die Untersuchung der Methan-Oxidation zu Formaldehyd. Dadurch wurden die Wichtigkeit der Trägermaterialien und einiger Deskriptoren für das aktive Metall, wie die Elektronegativität, für eine hohe Formaldehyd-Selektivität herausgestellt und experimentell validiert. Zur Beurteilung der Performance von Cu-, Pd-, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und ZnO-ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol, stellten Suvarna et al.[171] in jüngster Zeit einen Datensatz aus 1425 experimentellen Datenpunkten zusammen und analysierten diesen mit Data Mining Werkzeugen. Die Autoren präsentierten einen Rahmen für maschinelles Lernen, mit dem sich die Methanol-Raumzeitausbeuten für diese Reaktion aus 12 Deskriptoren voraussagen lassen. Die Vorhersagekraft des Modells wurde experimentell mit einem mittleren quadratischen Fehler von 0,11 g<sub>MeOH</sub> h<sup>-1</sup> g<sub>Kat</sub> zwischen der tatsächlichen und vorhergesagten Raumzeitausbeute bestätigt.

## 2 Motivation und Zielstellung

### 2.1 Zielstellung

Die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol ist als großtechnisches Verfahren relativ neu und bietet großes Potential zur Verwendung von CO<sub>2</sub> als Ressource und gilt damit als Baustein zum Erreichen von Klimazielen bezüglich der anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen. Für die optimale Nutzung dieses Verfahrens ist neben der geeigneten Reaktionsführung die Verwendung eines hoch performanten Katalysators entscheidend. Um die Selektivität zu Methanol und den Umsatz von CO<sub>2</sub> verbessern zu können, ist ein Verständnis des Zusammenwirkens zwischen den physikalisch-chemischen Materialeigenschaften und der Kinetik der ablaufenden Reaktionsschritte notwendig. Aus diesem Grund ist es das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, diese Grundlagenbeziehungen eingehend zu erforschen und aufzuklären, um Rahmenbedingungen für die gezielte und kontrollierte Katalysatorsynthese und/oder für die optimale Reaktionsführung zu schaffen. Dazu wurden Katalysatoren, die auf Kupfer als Aktivkomponente beruhen, untersucht und modifiziert, weil sie bekannterweise über eine grundsätzlich gute Performance verfügen und für diese Reaktion etabliert sind. Dadurch bilden sie eine gute Basis für weitergehende Untersuchungen und Verbesserungen. Im Zuge dessen wurden die folgenden Fragestellungen bearbeitet:

- 1) Welchen Einfluss haben Dopanten wie La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> im ZrO<sub>2</sub>-Träger, welche nachgewiesenermaßen unterschiedliche physikochemische Eigenschaften des Trägermaterials beeinflussen können, auf (i) die katalytische Performance der promotierten CuZn/MZrO<sub>x</sub> (M=La, Y oder Ti) Katalysatoren, (ii) die Eigenschaften der Reaktionszentren und (iii) die Reaktionswege der Produktbildung? Wie lassen sich diese Effekte durch strukturelle Katalysatorveränderungen erklären? Außerdem werden die Einflüsse von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches für sich genommen bereits ein aktives Material für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol ist, als Dopant für die aktiven CuZnO<sub>x</sub>-Spezies in In-CuZn/MZrO<sub>2</sub> Katalysatoren untersucht. Welchen Einfluss hat die Dotierung auf die (i) Methanol-Aktivität und -Selektivität und (ii) die Reaktionsschritte? Wie lassen sich diese Veränderungen durch strukturelle Änderungen erklären?
- 2) Welche Schlüsse können aus den Einflüssen der Reaktionsparameter Temperatur, Druck, Eduktzusammensetzung und Raumgeschwindigkeit auf das Reaktionsschema der Produktbildung bei der CO<sub>2</sub>-Hydrierung an CuZn-basierten

Katalysatoren gezogen werden? Ob und wie kann die Methanolausbeute durch die obengenannten Parameter maximiert werden?

- 3) Welche Erkenntnisse lassen sich aus einer statistischen Literaturanalyse bzgl. des Zusammenhangs zwischen der chemischen Zusammensetzung einer Reihe von Katalysatoren und deren katalytischen Performance gewinnen?

Die Beantwortungen dieser Fragen sollen am Ende gemeinsam zu einem tieferen Verständnis der erwähnten Beziehungen zwischen Katalysatoreigenschaften und -performance führen, um vorhandene Richtlinien zur Synthese geeigneter Katalysatoren zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol weiter auszuformulieren.

## 2.2 Strategie

Im Folgenden wird die Strategie zur Beantwortung der oben definierten Fragen dargestellt.

In Abschnitt 4.1 werden die Effekte und die Auswirkungen des Einbaus von Promotoren in den Träger und die aktive Phase eines CuZn/ZrO<sub>2</sub>-Katalysators für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol untersucht. Dazu wurden zusätzlich zu diesem Grundkatalysator weitere Katalysatoren (i) mit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Trägermaterialien sowie (ii) durch Dotierung der aktiven CuZn-Spezies mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Durch die Bestimmung der Abhängigkeit der Produkt(CH<sub>3</sub>OH und CO)-Selektivität von dem CO<sub>2</sub>-Umsatz, der durch die Durchführung der Reaktion bei unterschiedlichen Kontaktzeiten an den hergestellten Katalysatoren erreicht wurde, wurde ein allgemeines Reaktionsschema der Produktbildung erstellt. Außerdem wurden durch die Analyse dieser Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten der einzelnen Katalysatoren die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionspfade ermittelt. Aus den katalytischen Tests wurden außerdem die Methanol-Bildungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoren ermittelt. Durch H<sub>2</sub>-TPR wurden die Reduzierbarkeit und Cu-Dispersion der Katalysatoren ermittelt und eine Beziehung zwischen diesen Faktoren und den Methanol-Bildungsgeschwindigkeiten hergestellt. Zuletzt wurden mit CO<sub>2</sub>-TPD die Oberflächen-Basizitäten bestimmt und die Methanol-Selektivität erfolgreich mit der Anzahl der stark basischen Zentren positiv korreliert.

In Abschnitt 4.2 wurden umfangreiche kinetische Untersuchungen an einem CuZnAlO<sub>x</sub>-Bulkkatalysator durchgeführt, indem die CO<sub>2</sub>-Hydrierung bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durch Variation der Temperatur, des Drucks und des H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-



Verhältnisses über einen weiten Kontaktzeitbereich getestet wurde. Aus den Selektivitäts-Umsatz-Diagrammen ergab sich ein unerwartetes Methanol-Selektivitätsminimum ab einem gewissen CO<sub>2</sub>-Umsatz. Unterschiedliche Thesen zur Ursache dieses Minimum wurden geprüft, indem die Reaktion mit Zugabe von Wasser im Feed durchgeführt, sowie indem die Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts und das Verhältnis der unterschiedlichen konsekutiv und parallel ablaufenden Reaktionswege entlang des Katalysatorbetts ermittelt wurde. Außerdem wurde die Zersetzung von Methanol am Katalysator bei unterschiedlichen Bedingungen (Zugabe von H<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O im Feed, Änderung der CH<sub>3</sub>OH-Konzentration) untersucht. Der Katalysator wurde zudem strukturell vor und nach der Reaktion detailliert charakterisiert. Die verwendeten Untersuchungsmethoden waren ICP-OES, XPS, XRD, Oberflächenbestimmung durch N<sub>2</sub>-Adsorption, NH<sub>3</sub>-TPD und DRIFTS.

Für Abschnitt 4.3 wurde eine Datenbank mit Literatur-Katalysatordaten aus 1028 katalytischen Messungen aus 86 Veröffentlichungen erstellt. Diese Datenbank wurde durch katalytische Informatik ausgewertet, indem Regressionsbäume erstellt wurden. Aus diesen Regressionsbäumen wurden die wichtigsten Deskriptoren für die Reaktionsbedingungen, Katalysatorzusammensetzungen und die Synthesestrategien von Katalysatoren abgeleitet, die essenziell für die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte und die Selektivität zu Methanol sind.

## 3 Methoden und Geräte

### 3.1 Katalysatorpräparation

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wird zwischen geträgerten Katalysatoren, deren hauptsächlich katalytisch aktive Phasen auf den Oberflächen der Trägermaterialien abgeschieden sind, und Bulk-katalysatoren, deren komplettes Bulkmaterial aus dem katalytisch aktiven Material besteht, unterschieden.

Alle geträgerten Katalysatoren wurden durch Imprägnierung der jeweiligen Träger mit den Nitraten der jeweiligen Metalle mit anschließender Kalzinierung hergestellt. Die Trägermaterialien  $ZrO_2$ ,  $LaZrO_x$ ,  $YZrO_x$  und  $TiZrO_x$  wurden von Daiichi Kigenso Kagaku Kogyu Co. Ltd., Japan, geliefert. Die Konzentrationen der La-, Y- und Ti-Oxide in  $ZrO_2$  sind jeweils mit 9, 14, bzw. 30 wt% angegeben. Für die finalen Katalysatoren  $CuZn/ZrO_2$ ,  $CuZn/MZrO_x$  (M= La, Y or Ti) und  $CuZnIn_y/MZrO_x$  ( $y$ = atomares In/Cu-Verhältnis) wurde der CuO-Anteil auf 10wt% und das atomare Cu/Zn-Verhältnis auf 2/1 festgelegt. Das atomare Verhältnis von In/Cu war 0,05 oder 0,2. Ein typischer Syntheseablauf durch Imprägnierung wird am folgenden Beispiel von  $CuZnIn_{0,2}/LaZrO_x$  beschrieben. 1,520 g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , 0,935 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  und 0,660 g  $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  wurden in der zum Füllen der Trägerporen nötigen Menge Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit dem Trägermaterial durch manuelles Rühren vermischt, bis ein homogenes Slurry entstand. Alle so imprägnierten Präkursoren wurden über Nacht bei 110 °C getrocknet und anschließend bei 350 °C für 4 h in Luft in einem Muffelofen zu den finalen Katalysatoren kalziniert.

Der in dieser Arbeit häufig verwendete Mischoxid-Bulk-katalysator  $CuZnAlO_x$  „CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_oxalate“ wurde durch Oxalat-Gel-Fällung nach dem folgenden Verfahren synthetisiert. Eine  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Metallkationenlösung mit den molaren Verhältnissen  $Cu^{2+}/Zn^{2+}/Al^{+3} = 6/3/1$  wurde durch Lösen von  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (28,99 g),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (17,85 g) und  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (7,50 g) in 200 ml Ethanol hergestellt. Eine zweite Lösung bestand aus 30,26 g Oxalsäure ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) in 200 ml Ethanol, was eine Lösung mit  $0,12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Oxalsäure ergab. Diese wurde rasch unter Rühren in die erste Lösung gekippt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt. Der  $CuZnZrO_x$  Mischoxid-Bulk-katalysator „CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>\_oxalate“ wurde mit der gleichen Fällungsmethode, jedoch mit  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5,5H_2O$  als Zr-Quelle hergestellt. Analog dazu wurden auch die Katalysatoren „CuO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ und „CuO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>“ hergestellt. Als In-

Quelle diente  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Die simultane Cofällung für die Katalysatoren „CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_copr“ und „CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>\_copr“ wurde jeweils mit einer 0,12 molaren Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung aus einer wässrigen 0,1-molaren Metallionenlösung (Nitrate) im gewünschten molaren Verhältnis von 6/3/1 bei 75 °C durchgeführt. Die Templat-Methode für „CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_templ“ bestand in der Imprägnierung eines Filterpapiers („Whatman 542“) mit einer 0,1-molaren Metallnitratlösung und anschließender Verbrennung des Papiers bei 700 °C für 4 h unter Luftzufuhr. „CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_urea“ und „CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>\_urea“ wurden durch Fällung mit HNO<sub>3</sub> aus jeweils einer wässrigen Lösung mit 0,1 mol der entsprechenden Metallnitrate und 0,1 mol Harnstoff gewonnen, nachdem diese für 24 h auf 90 °C unter Rückfluss erhitzt wurde. Außer „CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_templ“ wurden alle anderen oben genannten Bulk-katalysatoren anschließend bei 350 °C für 4 h kalziniert.

### 3.2 Katalytische Tests

Die katalytischen Reaktionen wurden, je nach Anforderungen und Designs der Tests in zwei unterschiedlichen Anlagen durchgeführt.

CO<sub>2</sub>-Hydrierungen zu Methanol bei 20 bar wurden mit einer intern entwickelten Anlage mit bis zu 50 parallel betreibbaren Edelstahl-Festbettreaktoren (6 mm innerer und 4 mm äußerer Durchmesser) durchgeführt (Abbildung 4). Zusätzlich ist ein Bypass-Reaktor mit einer Länge von 6 mm außerhalb des Reaktorofens angebracht, der auf 150 °C vorgeheizt wurde. Dieser wird genutzt, um die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu bestimmen. Die restlichen Reaktoren sind von einem elektrisch beheizbaren Ofen umgeben. Eine Turbine in der Mitte des Ofens gewährleistet eine gradientenfreie Wärmeverteilung. Der Fluss wird für jedes Gas mit jeweils einem Massendurchflussregler eingestellt. Die Flüsse werden zu einem Gesamtfluss zusammengeführt, der mit Hilfe eines Flussverteilers in gleichmäßige Flüsse für die einzelnen Reaktoren geleitet wird. Eine typische Flussverteilung der zumeist 20 gleichzeitig genutzten Reaktoren ist in Abbildung A 1 zu sehen. Die Flüsse an den Reaktorausgängen werden vor dem Druckregler gesammelt. Multiport VICI Ventile wurden benutzt, um den Gasfluss nach einem selektierten Reaktor zu einem Gaschromatographen (Agilent 7890A) für die Bestimmung der Feed-Komponenten und Reaktionsprodukte zu schicken. Der Gaschromatograph ist mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ausgerüstet. Zur Trennung der Komponenten wurden eine HP Plot/Q-Säule (CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O), eine Molsieve 5A-Säule (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO), eine FFAP-Säule (Methanol, Dimethylether, Methylformiat) und eine AL/S-Säule (Kohlenwasserstoffe) verwendet. Um die Kondensation

der Produkte zwischen dem Rektorausgang und dem Einlass des Gaschromatographen zu verhindern, wurden die Edelstahlleitungen dazwischen auf 180 °C aufgeheizt. Der Ofen und die Ventile des Gaschromatographen wurden auf 200 °C aufgeheizt.

Die verwendeten Katalysatormengen (Partikelgröße 315-710 µm) betragen zwischen 50 und 900 mg für den CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator und 300-600 mg für die anderen Katalysatoren. Auf jedes Katalysatorbett wurden 700 mg SiC (ESK-SiC, F30, Partikelgröße 500-710 µm) geschüttet, um eine homogene Wärmeverteilung und Pfropfenströmung zu gewährleisten. Durch zusätzliche Variation der Gasflüsse wurden Raumgeschwindigkeiten (gas-hourly space velocity, GHSV) von 280-20530 ml h<sup>-1</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> für den CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator und 1090-8730 ml h<sup>-1</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> für die anderen Katalysatoren eingestellt. Durch die Variation der GHSV wurde auch der CO<sub>2</sub>-Umsatz verändert. Grundsätzlich wird der Umsatz höher, je kleiner die GHSV (und damit je höher die Kontaktzeit) ist. Alle in dieser Anlage getesteten Katalysatoren wurden vor der Reaktion bei 300°C und 20 bar für 4 h in einem H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/1 Gasgemisch vorbehandelt. Danach wurden die Reaktoren auf die gewünschte Temperatur (180-250°C) reduziert und die Reaktion wurde mit einem Feed-Gasgemisch aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, betrug das Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=6/2/4 und dadurch H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3. Um abweichende H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnisse zwischen 2 und 4,0 zu erreichen, wurde der CO<sub>2</sub>-Fluss konstant gehalten und die Flüsse von H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> wurden so angepasst, dass die Gesamtflussgeschwindigkeit unverändert blieb. Auf diese Weise wurden die Verhältnisse H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> von 4/2/6 bis 9/2/1 verändert.

Für CO<sub>2</sub>-Hydrierungstests mit zusätzlichem Wasser im Feed wurde eine neMESYS 1000N mid pressure 10 ml Stahlspritzenpumpe von Cetoni an die oben beschriebene Anlage angeschlossen. Ein Verdampfer in der Anlage wurde verwendet, um das damit hineingepumpte Wasser zu verdampfen.

Methanol-Zersetzungsexperimente an dem CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator bei 1,5, 3 und 20 bar wurden ebenfalls in der Anlage mit 50 parallel arbeitenden Reaktoren durchgeführt. Die Dosierung von Methanol erfolgte durch die gleiche Spritzenpumpe, die für die Dosierung von Wasser verwendet wurde, und dem Verdampfer in der Anlage. In Tests, in denen gleichzeitig Wasser in das Reaktionsgasgemisch gegeben wurde, wurde dies zusätzlich durch einen Flüssigkeitsregler erreicht. Die Kontaktzeit wurde durch die Variation der Katalysatormenge bei einem Gesamtfluss von 40 ml·min<sup>-1</sup> pro Reaktor eingestellt. In den Tests bei 1,5 und 3 bar wurde die Methanolkonzentration auf 5 vol% festgelegt. Wenn Wasser dosiert wurde, wurde

das Verhältnis von Methanol und Wasser auf 1 eingestellt. Wenn dem Feedgas  $H_2$  zugesetzt wurde, betrug seine Konzentration 50 vol%. Vor den Tests wurden die Katalysatoren bei  $300^\circ C$  und 20 bar für 4 h in einem  $H_2/N_2=1/1$  Gasgemisch vorbehandelt. Nach der Reduktion wurden die Reaktionsbedingungen ( $200^\circ C$  und 1,5 bzw. 3 bar) eingestellt. Für die Tests bei 20 bar wurden die Katalysatoren so vorbehandelt wie für die Tests bei 1,5 oder 3 bar. Die Konzentration von Methanol in  $N_2$  wurde von 0,9 bis 4,5 vol% variiert. Die gesamte Gasfluss betrug  $240\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  pro Reaktor.

$CO_2$ -Hydrierungsversuche an dem CZA-Katalysator, die bis zu 50 bar benötigten, wurden mit einer weiteren intern entwickelten Anlage mit einem Edelstahl-Festbettreaktor durchgeführt (Abbildung 4). 7200 mg des Katalysators (Partikelgröße 315-710  $\mu m$ ) wurden in den Reaktor mit einer Gesamtlänge von 28 cm gefüllt. Der Gesamtfluss des Feedgases ( $H_2/CO_2/N_2 = 9/3/1$ ) wurde so variiert, dass GHSV-Werte von 280 bis  $4220\text{ ml h}^{-1}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$  erreicht wurden. Die reduktive Vorbehandlung wurde bei  $250^\circ C$  in einem  $H_2/He$ -Strom mit schrittweiser Erhöhung des  $H_2$ -Anteils von 0 bis 100% über einen Zeitraum von 68 h durchgeführt. Der gesamte Ablauf der Vorbehandlung ist in Abbildung A 2 dargestellt. Diese sanfte Prozedur wurde gewählt, um mögliche Beschädigungen des Katalysators durch zu hohe Temperaturen, die durch die exotherme Reaktion bei dieser hohen Einwaage auftreten könnten, auszuschließen. Die Feed-Komponenten und Reaktionsprodukte wurden online mit einem Gaschromatographen (Shimadzu GC-2010 Plus), ausgerüstet mit einem FID und einem WLD, analysiert. Die Komponenten wurden durch eine HP Plot/Q-Säule, eine Molsieve 5A-Säule, eine FFAP-Säule und eine AL/S-Säule getrennt.

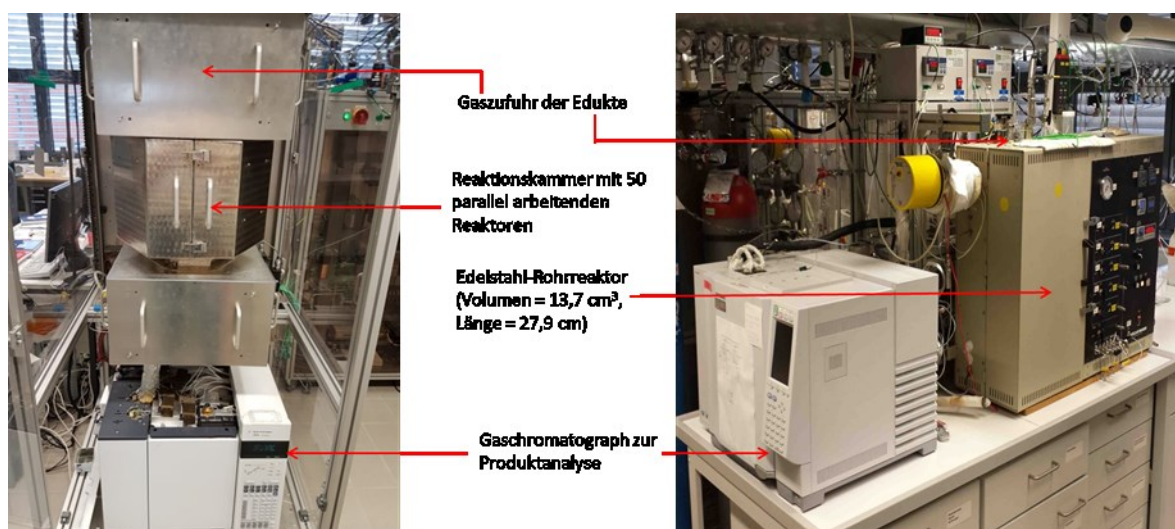


Abbildung 4: Links: Foto einer Testapparatur für die  $CO_2$ -Hydrierungsversuche bei bis zu 20 bar. Rechts: Foto einer Testapparatur für die  $CO_2$ -Hydrierungsversuche bei bis zu 50 bar.

Der CO<sub>2</sub>-Umsatz ( $X(\text{CO}_2)$ ), die Selektivität zu Methanol bzw. CO ( $S(\text{CH}_3\text{OH})$  bzw.  $S(\text{CO})$ ), die Methanolausbeute ( $Y(\text{CH}_3\text{OH})$ ) und die Methanolbildungsgeschwindigkeit ( $r(\text{CH}_3\text{OH})$ ) für die CO<sub>2</sub>-Hydrierungstests wurden jeweils nach den Gleichungen 12-16 berechnet.

$$X(\text{CO}_2) = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \quad 12$$

$$S(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{out}} + \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{out}}} \quad 13$$

$$S(\text{CO}) = \frac{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{out}} + \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{out}}} \quad 14$$

$$Y(\text{CH}_3\text{OH}) = X(\text{CO}_2) \cdot S(\text{CH}_3\text{OH}) \quad 15$$

$$r(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{in}} \cdot X(\text{CO})}{m(\text{Kat})} \quad 16$$

$\dot{n}_i^{\text{in}}$  und  $\dot{n}_i^{\text{out}}$  sind die molaren Flüsse der jeweiligen Stoffe am Reaktoreingang bzw. am Reaktorausgang.  $m(\text{Kat})$  ist die Masse des eingesetzten Katalysators. Für in Prozent angegebene Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeute-Werte wurden die jeweiligen Ergebnisse mit 100 multipliziert.

Der CH<sub>3</sub>OH-Umsatz, die Ausbeuten von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, ( $Y(\text{CO})$ ,  $Y(\text{CO}_2)$  und  $Y(\text{H}_2)$ ), ( $X(\text{CH}_3\text{OH})$ ) und die CO-Bildungsgeschwindigkeit ( $r(\text{CO})$ ) für die CH<sub>3</sub>OH-Zersetzungstests wurden jeweils nach den Gleichungen 17-21 berechnet.

$$X(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{in}} - \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{in}}} \quad 17$$

$$Y(\text{CO}) = X(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \frac{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{out}}}{\sum_i \dot{n}_i^{\text{out}}} \quad 18$$

$$Y(\text{CO}_2) = X(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{\sum_i \dot{n}_i^{\text{out}}} \quad 19$$

$$Y(\text{H}_2) = X(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{\sum_i \dot{n}_i^{\text{out}}} \quad 20$$

$$r(\text{CO}_x) = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_x}^{\text{in}} \cdot X(\text{CH}_3\text{OH})}{m(\text{Kat})} \quad 21$$

### 3.3 Berechnung der segmentalen Reaktionsgeschwindigkeiten

Für die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Bildung von Methanol ( $r(\text{CH}_3\text{OH})$ ) sowie der Bildung von CO aus Methanol oder durch die RWGS-Reaktion ( $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$  oder  $r_{\text{CO}}^{\text{RWGS}}$ ) entlang des Katalysatorbetts wurden räumlich aufgelöste Analysen mittels segmentaler Reaktionsgeschwindigkeiten genutzt. Dazu wurden fünf parallele Reaktoren mit unterschiedlichen Katalysatormengen verwendet, während der Feedgas-Fluss konstant auf  $11,4 \text{ ml min}^{-1}$  gehalten wurde. Die höchste Beladung war 900 mg. Abbildung 5 zeigt, wie die Segmente entlang des Katalysatorbetts definiert sind. Die segmentalen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nach Gleichung 22 berechnet.

$$r_a(i) = \frac{\dot{n}_i^a - \dot{n}_i^{a-1}}{m^a - m^{a-1}} \quad 22$$

Dabei steht  $\dot{n}$  für den molaren Fluss von CO am Reaktorausgang und  $m$  für die Katalysatormenge. Durch die Exponenten  $a-1$  und  $a$  werden die Katalysatorschichten unterschieden.

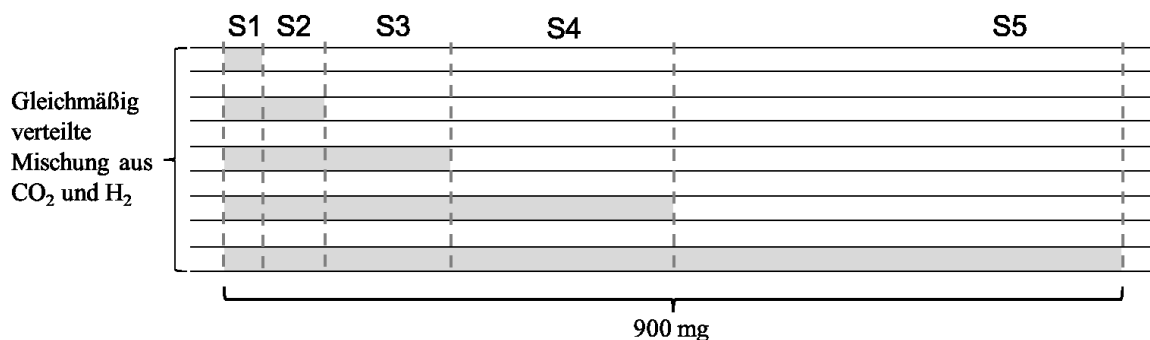


Abbildung 5: Schema, das zeigt, wie die Katalysatorsegmente definiert sind.

### 3.4 Berechnung des Beitrags der sekundären Methanol-Transformation

Um den Beitrag der sekundären  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Transformationen zu CO innerhalb der gesamten CO-Bildung während der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methanol abzuschätzen, wurde folgendermaßen vorgegangen.  $\text{CO}_2$ -Hydrierungstests bei verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Umsätzen haben im Laufe dieser Arbeit offenbart, dass CO und  $\text{CH}_3\text{OH}$  die einzigen nennenswerten primären Reaktionsprodukte aus  $\text{CO}_2$  sind, wie an entsprechender Stelle (Kapitel 4.2.2) diskutiert wird. CO kann außerdem durch die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  gebildet werden. Auf dieser Grundlage werden die folgenden Definitionen von primären und sekundären Reaktionsraten aufgestellt:

- $r_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$  ist die Rate der direkten  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

- $r_{CO}^{RWGS}$  ist die Rate der direkten CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu CO (Reaktionsrate der RWGS, nicht die gesamte  $r(CO)$ ).
- $r_{CO}^{CH_3OH}$  ist die Rate der sekundären CH<sub>3</sub>OH-Transformation zu CO.

Gleichung 23 ist gültig für die primäre CO-Selektivität ( $S^0(CO)$ ), welche bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von null durch Extrapolation der entsprechenden Selektivitäts-Umsatz-Beziehung erhalten wird. Wichtig ist, dass die Zersetzung von CH<sub>3</sub>OH zu CO an diesem Punkt nicht stattfindet.

$$S^0(CO) = \frac{r_{CO}^{RWGS}}{r_{CO}^{RWGS} + r_{CH_3OH}^0} = \frac{1}{1 + \frac{r_{CH_3OH}^0}{r_{CO}^{RWGS}}} \quad 23$$

Mit Gleichung 23 kann das Verhältnis von  $r_{CH_3OH}^0$  zu  $r_{CO}^{RWGS}$  durch Gleichung 24 ausgedrückt werden.

$$\frac{r_{CH_3OH}^0}{r_{CO}^{RWGS}} = \frac{1 - S^0(CO)}{S^0(CO)} \quad 24$$

Umgestellt ergibt sich Gleichung 25.

$$r_{CH_3OH}^0 = \frac{1 - S^0(CO)}{S^0(CO)} r_{CO}^{RWGS} \quad 25$$

Die Selektivität zu CO bei CO<sub>2</sub>-Umsätzen ungleich null ( $S^i(CO)$ ) wird durch Gleichung 26 ausgedrückt.

$$S^i(CO) = \frac{r_{CO}^{RWGS} + r_{CO}^{CH_3OH}}{(r_{CO}^{RWGS} + r_{CO}^{CH_3OH}) + (r_{CH_3OH}^0 - r_{CO}^{CH_3OH})} = \frac{r_{CO}^{RWGS} + r_{CO}^{CH_3OH}}{r_{CO}^{RWGS} + r_{CH_3OH}^0} \quad 26$$

Durch die Kombination der Gleichungen 25 und 26 erhält man Gleichung 27.

$$\begin{aligned} S^i(CO) &= \frac{r_{CO}^{RWGS} + r_{CO}^{CH_3OH}}{r_{CO}^{RWGS} + \frac{1 - S^0(CO)}{S^0(CO)} r_{CO}^{RWGS}} = \frac{1 + \frac{r_{CO}^{CH_3OH}}{r_{CO}^{RWGS}}}{1 + \frac{1 - S^0(CO)}{S^0(CO)}} \\ &= \left(1 + \frac{r_{CO}^{CH_3OH}}{r_{CO}^{RWGS}}\right) S^0(CO) \end{aligned} \quad 27$$



Das Verhältnis von  $r_{CO}^{CH_3OH}$  zu  $r_{CO}^{RWGS}$  erhält man aus Gleichung 27 und ist in Gleichung 28 gegeben. Dieses Verhältnis zeigt den Beitrag der sekundären Methanol-Transformation zu CO innerhalb der gesamten CO-Bildung während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol.

$$\frac{r_{CO}^{CH_3OH}}{r_{CO}^{RWGS}} = \frac{S^i(CO) - S^0(CO)}{S^0(CO)} \quad 28$$

### 3.5 Physikalisch-chemische Charakterisierungen

Die Gesamtmetallkonzentrationen in den Katalysatoren wurden durch optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES) mit einem Agilent 715-ES Spektrometer ermittelt. Der Aufschluss der Proben erfolgte durch Auflösen in Königswasser in einem Mikrowellenaufschlusssystem (Multiwave PRO, Anton Paar) bei 200 °C und 50 bar. Die Datenanalyse wurde mit der Software (ICP Expert) des 715-ES durchgeführt.

Die elementaren Zusammensetzungen nahe der Katalysatoroberflächen wurden per Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS) ermittelt. Dazu wurde ein VG ESCALAB 220 iXL Spektrometer (Thermo Fischer Scientific) mit monochromatischer Al K $\alpha$  Strahlung (E= 1486,6 eV) verwendet. Hierfür wurden die Proben auf einem rostfreien Stahlträger mit einem leitfähigen und doppelseitigen Klebeband aus Kohlenstoff montiert. Für eine quantitative Analyse wurden die XP-Signale an eine Gauß-Lorentz-Kurve angepasst. Dazu wurde die Software Unifit 2020 verwendet. Die Peak-Flächen wurden durch die Transmissionsfunktion des Spektrometers und den elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktor von Scofield normiert.

Röntgenbeugungsmessungen (X-ray diffraction, XRD) zur Phasenbestimmung wurden mit einem X'Pert Pro diffractometer von PANalytical mit CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA) und einem X'Celerator RTMS Detektor ausgeführt. Dazu wurden die vor der Analyse zu feinem Pulver zermahlene Proben zwischen zwei Acetatfolien geklemmt. Die Peakpositionen wurden mit der Pseudo-Voigt-Funktion in der PANalytical-Software gefittet. Die Phasenzuordnung erfolgte mit Hilfe der PDF-2 Datenbank des International Center of Diffraction Data 2016 (ICDD). Die Kristallitgrößenbestimmung wurde mit der Scherrer-Gleichung durchgeführt.

Die spezifischen Katalysatoroberflächen wurden mit der BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller) durch N<sub>2</sub>-Adsorption bei -196°C nach Entgasung im Vakuum bestimmt. Zu diesem

Zweck wurde eine Belsorp mini II Anlage von Bel Japan verwendet. Vor der Messung wurde das adsorbierte Wasser durch Vorbehandlung der Katalysatorprobe bei 250 °C im Vakuum für 2 h entfernt.

Temperaturprogrammierte Reduktionstests mit H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR) zur Analyse der Reduzierbarkeit der Proben wurden in einer intern entwickelten Anlage mit acht Quartz-Festbettreaktoren durchgeführt. Jede Probe (15 mg) wurde zur Entfernung von adsorbiertem Wasser zuerst in einem Ar-Fluss bei 300°C (Heizrate 10°C min<sup>-1</sup>) für 1 h vorbehandelt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die Proben mit einer Gasmischung aus 5vol% H<sub>2</sub> in Ar (Flussgeschwindigkeit 10 ml min<sup>-1</sup>) durchströmt und zeitgleich mit einer Heizrate von 10 °C·min<sup>-1</sup> auf 400°C erhitzt. Die Konzentrationen von Wasserstoff und Argon wurden online mit einem Massenspektrometer (Pfeiffer Vacuum OmniStar GSD 320) bei m/z von 2 und 40 für H<sub>2</sub> und Ar gemessen. Aus der Änderung des Verhältnisses dieser Konzentrationen wurde der Wasserstoffverbrauch bestimmt.

Temperaturprogrammierte Desorptionstests mit CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD) zur Analyse der basischen Eigenschaften der Katalysatoren wurden in den gleichen Quartz-Festbettreaktoren wie die H<sub>2</sub>-TPR-Tests durchgeführt. 20 mg der Probe wurden in einem Ar-Fluss auf 300°C (Heizrate 10 °C·min<sup>-1</sup>) erhitzt und dann bei dieser Temperatur mit einer Gasmischung aus 50vol% H<sub>2</sub> in Ar für 2 Stunden zur Entfernung von adsorbiertem Wasser vorbehandelt und gleichzeitig reduziert. Anschließend wurde der Katalysator auf 50°C abgekühlt und für 1 h mit einer Gasmischung aus 5vol% CO<sub>2</sub> in Ar durchströmt, wodurch CO<sub>2</sub> auf der Katalysatoroberfläche chemisch adsorbiert wurde. Danach wurden die Reaktoren bei gleicher Temperatur mit reinem Ar zur Entfernung von auf der Katalysatoroberfläche physisorbiertem CO<sub>2</sub> gespült. Schließlich wurden die Katalysatoren in Ar (Flussgeschwindigkeit 10 mL min<sup>-1</sup>) mit einer Heizrate von 10°C min<sup>-1</sup> auf 450°C erhitzt und die Konzentration des dadurch desorbierten CO<sub>2</sub> und des Argons online mit einem Massenspektrometer (Pfeiffer Vacuum OmniStar GSD 320) bei m/z von 44 und 40 für CO<sub>2</sub> und Ar gemessen. Aus der Änderung des Verhältnisses dieser Konzentrationen wurde der CO<sub>2</sub>-Verbrauch bestimmt.

Die sauren Eigenschaften der Katalysatoren wurden mit temperaturprogrammierten Desorptionstests mit NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-TPD) analysiert. In der gleichen Anlage, die für H<sub>2</sub>-TPR und CO<sub>2</sub>-TPD genutzt wurde, wurde jede Probe (50 mg) zunächst unter Ar-Fluss für 1 h auf 300 °C erhitzt und anschließend bei dieser Temperatur in einem Fluss aus 50vol% H<sub>2</sub> in Ar für 1 h reduziert. Nach der Reduktion wurden die Katalysatoren auf 120 °C abgekühlt und bei dieser

Temperatur für 1,5 h einem Fluss aus 1vol% NH<sub>3</sub> in Ar ausgesetzt. Um physikalisch adsorbiertes NH<sub>3</sub> zu entfernen, wurden die Katalysatoren weitere 2 h bei 120 °C in Ar gespült und dann auf 80 °C gekühlt. Am Ende wurden die Proben mit einer Heizrate von 10 °C·min<sup>-1</sup> auf 900 °C erhitzt und gleichzeitig wurden NH<sub>3</sub> und Ar am Reaktorausgang durch das on-line Massenspektrometer bei m/z-Werten von 15 bzw. 40 detektiert. Für die Tests der für die katalytischen Tests benutzten In-CuZn/MZrO<sub>x</sub>-Proben wurden keine oxidativen und reduzierenden Behandlungen vor der NH<sub>3</sub>-Adsorption durchgeführt.

Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, DRIFTS) zur Identifizierung von auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Spezies wurde mit einem Nicolet 6700 FTIR Spektrometer (ThermoFischer Scientific) durchgeführt. Die Anlage war mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT) Detektor ausgestattet, welcher von flüssigem N<sub>2</sub> gekühlt wurde. Die kommerzielle DRIFTS-Zelle (Harrick) war mit CaF<sub>2</sub>-Fenstern ausgerüstet und diente praktisch als Fettbettreaktor. Das feine Katalysatorpulver wurde auf einem Probenhalter platziert und in He (25 ml·min<sup>-1</sup>) für 30 min auf bis zu 250°C erhitzt. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> und mit 64 Scans gesammelt.

### 3.6 Mathematischer Ansatz der statistischen Datenanalyse

Um eine statistische Auswertung von Literaturdaten bezüglich des Zusammenhangs zwischen der katalytischen Performance und der Katalysatorzusammensetzung bzw. der Herstellungs- und Reaktionsbedingungen durchführen zu können, wurde eine Datenbank mit 1028 katalytischen Datensätzen aus 86 wissenschaftlichen Veröffentlichungen zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol erstellt. Dafür wurden die Katalysatoren in Bulk- oder geträgerte Katalysatoren eingeteilt und aus den Artikeln weitere Angaben zur chemischen Zusammensetzung (unterteilt in Hauptphase, Promotor und Trägermaterial), Herstellungsmethoden, Art der Vorbehandlung, Reaktionsbedingungen, CO<sub>2</sub>-Umsatz und CH<sub>3</sub>OH-Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeiten extrahiert.

Die Auswertung erfolgte über Regressionsbaumanalyse. Regressionsbäume sind in Form von baumähnlichen Diagrammen visualisierte Regressionsmodelle. Ihr Prinzip[170] besteht darin, die Menge der verfügbaren Eingabedaten wiederholt in disjunkte Teilmengen aufzuteilen, so dass die Summe der quadrierten Fehler (Sum of Squared Errors, SSE) in Bezug auf die Mittelwerte der Antwort in diesen Teilmengen minimal ist. Betrachten wir im Einzelnen eine Menge  $S = \langle x_1, \dots, x_n \rangle$  von Eingabedaten, für die die entsprechenden Werte  $y_1, \dots, y_n$  der

Antwortvariablen bekannt sind. Jede Eingabe  $x_i$  ist ein Vektor der Werte von einigen  $p$  Deskriptoren  $d_1, \dots, d_p$ , insbesondere,  $x_i = (d_{1,i}, \dots, d_{p,i})$ . Entsprechend jedem dieser Deskriptoren kann die Menge  $S$  auf verschiedene Weise in zwei disjunkte Teilmengen  $S_1$  und  $S_2$  aufgespalten werden, so dass  $S_1 \cup S_2 = S$ . Wenn  $d_j$  beispielsweise ein reellwertiger Deskriptor ist, dann sind die Aufteilungen

$$S_1 = \langle x_i : d_{j,i} \leq v \rangle, S_2 = \langle x_i : d_{j,i} > v \rangle \text{ oder}$$

$$S_1 = \langle x_i : d_{j,i} \geq v \rangle, S_2 = \langle x_i : d_{j,i} < v \rangle$$

für einen Wert  $v$  üblicherweise verwendet. Die SSE für die Aufteilung  $(S_1, S_2)$  ist

$$SSE(S_1, S_2) = \sum_{x_i \in S_1} \left( y_i - \frac{1}{|S_1|} \sum_{x_i \in S_1} y_i \right)^2 + \sum_{x_i \in S_2} \left( y_i - \frac{1}{|S_2|} \sum_{x_i \in S_2} y_i \right)^2,$$

wobei  $|S_i|$  die Anzahl der Elemente der Menge  $S_i$  bezeichnet. Unter allen möglichen Aufteilungen nach allen möglichen Deskriptoren wird immer eine Aufteilung  $(S_1^*, S_2^*)$  verwendet, die zur minimalen SSE führt:  $SSE(S_1^*, S_2^*) = \min \langle SSE(S_1, S_2) : (S_1, S_2) \rangle$ .

$SSE(S_1^*, S_2^*) = \min \langle SSE(S_1, S_2) : (S_1, S_2) \text{ ist eine Aufteilung von } S \text{ nach einem Deskriptor } d_i \rangle$

Dieser Ansatz wird zunächst auf die gesamte Menge  $S$  der verfügbaren Eingabedaten angewandt, dann auf die sich ergebenden Mengen  $S_1^*, S_2^*$ , usw. Diese Aufteilung wird so lange wie nötig fortgesetzt, so dass sich eine Hierarchie von Bereichen im Eingaberaum ergibt, die im Fall von reellwertigen Deskriptoren rechteckig sind. Je nach der Anzahl der nacheinander durchgeführten Aufteilungen können Bäume unterschiedlicher Größe entstehen. Die geeignetste Baumgröße wird in der Regel durch Kreuzvalidierung ermittelt:

- Die Menge der verfügbaren katalytischen Daten wird zufällig in  $k$  Teile von ungefähr gleicher Größe aufgeteilt.
- Mit jeder möglichen Baumgröße werden  $k$  Bäume konstruiert, wobei für die Konstruktion eines jeden Baums immer  $k-1$  Teile verwendet werden und der verbleibende  $k$ -te Teil zur Messung der SSE von Vorhersagen ( $Tr(x_i)$ ) durch den konstruierten Baum ( $Tr$ ) bleibt.

$$SSE(Tr) = \sum_{x_i \in k\text{-ter Teil}} (Tr(x_i) - y_i)^2.$$

- Um die Angemessenheit der gewählten Baumgröße zu beurteilen, werden die SSE-Werte für die Testdaten über alle  $k$  konstruierten Bäume mit dieser Größe gemittelt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Einfluss der Dopanten La-, Ti-, Y- oder In-Oxiden für geträgerte CuZn/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren auf die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol

Zur Aufklärung von Einflussfaktoren auf die Aktivität und Produktselektivität in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol wurde eine Serie von CuZnO<sub>x</sub>-Katalysatoren basierend auf ZrO<sub>2</sub>-Trägern mit unterschiedlichen Dotierungen für ZrO<sub>2</sub> und in der aktiven CuZnO<sub>x</sub>-Spezies hergestellt. Die Dotierung des ZrO<sub>2</sub>-Trägers mit Lanthan- oder Yttriumoxid wurde aufgrund der üblicherweise daraus resultierenden Erhöhung der Basizität des Materials[140] durchgeführt. Titanoxid wurde als Dopant verwendet, da in der Vergangenheit gezeigt wurde, dass auf TiZrO<sub>x</sub>-Trägern gut isolierte ZnO<sub>x</sub>-Spezies abgeschieden werden können, nämlich 100% bzw. 83% dieser Spezies in Zn(4wt%)/TiZrO<sub>x</sub> bzw. Zn(10wt%)/TiZrO<sub>x</sub>. [172] Diese Einflüsse der Dopanten auf die Trägermaterialien bzw. Katalysatoren werden in diesem Kapitel hinsichtlich ihrer Effekte auf die Aktivität und die Produktselektivität untersucht. Außerdem wird der Effekt von Indiumoxid als Promotor in der aktiven CuZnO<sub>x</sub>-Spezies untersucht, da In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein effektiver Katalysator für die betrachtete Hydrierungsreaktion sind. Ist es möglich, Synergieeffekte zwischen den unterschiedlichen aktiven Komponenten zu verursachen?

#### 4.1.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der In-CuZn/MZrO<sub>x</sub> (M= La, Y, Ti) Katalysatoren

Die per ICP-OES ermittelten Katalysatorzusammensetzungen sowie die per N<sub>2</sub>-Adsorption ermittelten spezifischen Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ) der CuZnIn<sub>y</sub>/MZrO<sub>x</sub> (M= La, Y, Ti) Katalysatoren und der reinen Trägermaterialien sind in Tabelle 1 gegeben. Unter den reinen Trägermaterialien hat LaZrO<sub>x</sub> mit 78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> die geringste  $S_{\text{BET}}$ . Die Werte für ZrO<sub>2</sub> und YZrO<sub>x</sub> liegen mit 94 bzw. 95 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> etwas höher und sind zueinander nahezu identisch, während TiZrO<sub>x</sub> die mit Abstand größte  $S_{\text{BET}}$  für (203 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) aufweist. Nach der Imprägnierung mit CuZnO<sub>x</sub> verringern sich die Oberflächen um 15-20 %. Eine zusätzliche Imprägnierung mit InO<sub>x</sub> verringert die  $S_{\text{BET}}$  weiter, und zwar umso stärker, je höher die Beladung ist.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) der Katalysatoren und reinen Trägermaterialien.

Material	Chemische Zusammensetzung / wt%							$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
	Cu	Zn	Zr	La	Y	Ti	In	
ZrO <sub>2</sub>								94
LaZrO <sub>x</sub>								78
YZrO <sub>x</sub>								95
TiZrO <sub>x</sub>								203
CuZn/ZrO <sub>2</sub>	8,0	3,8	60,2	-	-	-	-	79
CuZn/LaZrO <sub>x</sub>	8,0	3,8	54,5	4,6	-	-	-	61
CuZn/YZrO <sub>x</sub>	7,9	3,7	50,7	-	6,5	-	-	80
CuZn/TiZrO <sub>x</sub>	7,8	3,8	40,0	-	-	14,1	-	165
CuZnIn <sub>0,2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	8,1	3,9	52,3	-	-	-	3,9	70
CuZnIn <sub>0,05</sub> /ZrO <sub>2</sub>	8,1	4,0	55,3	-	-	-	1,0	80
CuZnIn <sub>0,2</sub> /LaZrO <sub>x</sub>	8,2	4,0	48,0	4,8	-	-	3,9	54
CuZnIn <sub>0,05</sub> /LaZrO <sub>x</sub>	8,1	3,9	51,0	5,6	-	-	0,9	59
CuZnIn <sub>0,2</sub> /YZrO <sub>x</sub>	8,2	3,9	44,4	-	5,3	-	3,9	69
CuZnIn <sub>0,05</sub> /YZrO <sub>x</sub>	7,9	3,8	46,9	-	6,3	-	1,0	77
CuZnIn <sub>0,2</sub> /TiZrO <sub>x</sub>	8,3	4,0	42,2	-	-	14,9	4,1	142
CuZnIn <sub>0,05</sub> /TiZrO <sub>x</sub>	8,6	4,2	39,7	-	-	13,6	1,1	150

Abbildung 6 zeigt die Röntgendiffraktogramme der CuZnIn<sub>y</sub>/MZrO<sub>x</sub>-Proben. Die Intensitäten der gestapelten Reflexe sind in willkürlichen Einheiten (w.E.) angegeben. Die jeweiligen detaillierteren Zuordnungen der Reflexe zu den Phasen sind in Abbildung A 3 zu finden. ZrO<sub>2</sub> besteht hauptsächlich aus der monoklinen (*m*-ZrO<sub>2</sub>) und teilweise aus der tetragonalen (*t*-ZrO<sub>2</sub>) Phase. LaZrO<sub>x</sub> zeigt die charakteristischen Reflexe für La<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,9</sub>O<sub>1,95</sub> sowohl in der kubischen als auch in der tetragonalen Phase. YZrO<sub>x</sub> liegt ausschließlich in der kubischen Y<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>1,93</sub>-Phase vor. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen anderer Arbeiten überein, die über die Stabilisierung von ZrO<sub>2</sub> in der kubischen oder tetragonalen Phase durch Dotierung mit Oxiden von La oder Y berichten.[173] Im TiZrO<sub>x</sub>-Träger wurde per XRD ausschließlich *t*-TiO<sub>2</sub> (Anatas) identifiziert. Es konnten keine kristallinen ZrO<sub>2</sub>-Phasen beobachtet werden. Somit liegt ZrO<sub>2</sub> in diesem Trägermaterial vermutlich in amorpher Form vor. Nach der Imprägnierung und Kalzinierung blieben die Phasenzusammensetzungen aller

Träger unverändert. Zusätzlich wurde die monokline CuO-Phase in allen hergestellten Katalysatoren identifiziert. Die Existenz der hexagonalen ZnO-Phase konnte ebenfalls in allen Katalysatoren gezeigt werden, mit Ausnahme von denjenigen auf TiZrO<sub>x</sub>-Basis. Diese Ausnahme kann vermutlich durch die Existenz von isolierten ZnO<sub>x</sub>-Spezies anstatt von kristallinen ZnO<sub>x</sub>-Spezies auf der TiZrO<sub>x</sub>-Oberfläche erklärt werden.[172] Die kubische In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase wurde nur in den Katalysatoren mit In-Anteilen von etwa 4 wt% (CuZnIn<sub>0,2</sub>/MZrO<sub>x</sub>) gefunden. Die weniger hoch mit In beladenen Katalysatoren (CuZnIn<sub>0,05</sub>/MZrO<sub>x</sub>) scheinen eher hoch dispergierte InO<sub>x</sub>-Spezies anstatt kristalliner InO<sub>x</sub>-Phasen zu enthalten. Dies steht im Einklang mit anderen Arbeiten, die zeigen, dass hoch dispergierte InO<sub>x</sub>-Spezies unterhalb einer In-Ladung von 2,5% dominieren und erst bei höherer Beladung zu kristallinem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konglomerieren.[174]

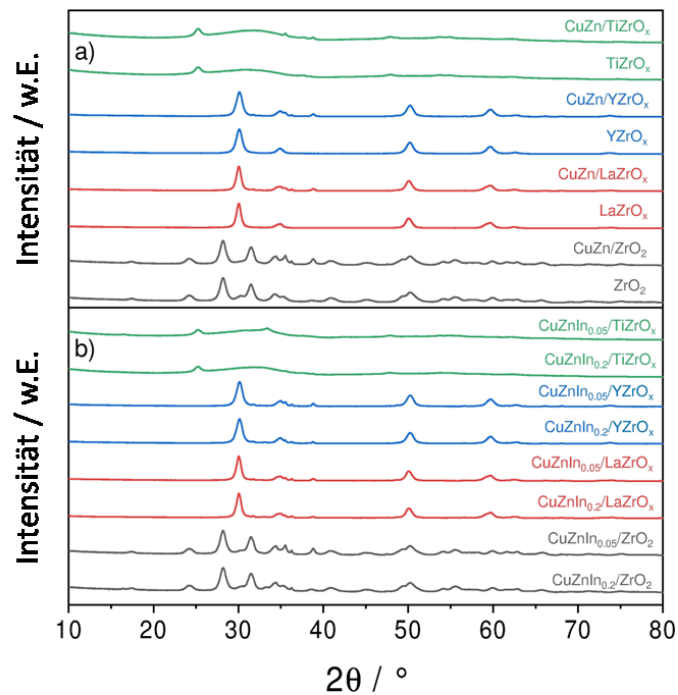


Abbildung 6: Röntgendiffraktogramme (a) der reinen Trägermaterialien oder In-freien Katalysatoren und (b) der In-haltigen Katalysatoren. w.E.= willkürliche Einheiten.

#### 4.1.2 Performancetests der In-CuZn/MZrO<sub>x</sub> (M= La, Y, Ti) Katalysatoren

Die CuZnIn<sub>y</sub>/MZrO<sub>x</sub>-Katalysatoren wurden auf ihre Aktivität und ihre Selektivität zu Methanol und CO während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol getestet. Die Reaktion an allen Katalysatoren wurden parallel durchgeführt und während dieser Zeit von etwa 120 h im dauerhaften Betrieb wurden keine signifikante Katalysatordeaktivierungen festgestellt (Abbildung A 4 und Abbildung A 5).

Die Reaktionsraten der CO<sub>2</sub>-Umwandlung zu Methanol wurden für jeden Katalysator unter differentiellen Bedingungen, bei denen der CO<sub>2</sub>-Umsatz unter 6% war, bei 225 °C und 20 bar ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt. Die deutlich höchste Rate wurde für CuZn/TiZrO<sub>x</sub> bestimmt, während die Dotierung von ZrO<sub>2</sub> mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zum undotierten CuZn/ZrO<sub>2</sub> nicht in höherer Aktivität resultiert. Alle Katalysatoren, die In enthalten, zeigen deutlich geringere Aktivitäten als ihre jeweiligen In-freien Gegenstücke. Dies ergänzt die durch Słoczyński et al. gemachte Beobachtung, dass es bei Bulk-CuZnZrO<sub>x</sub> Katalysatoren nach In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zugabe zum Aktivitätsverlust kommt[175], um die Erkenntnis, dass bei geträgerten Katalysatoren der gleiche Effekt auftritt, wenn die aktiven CuZnO<sub>x</sub>-Spezies mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert wurden.

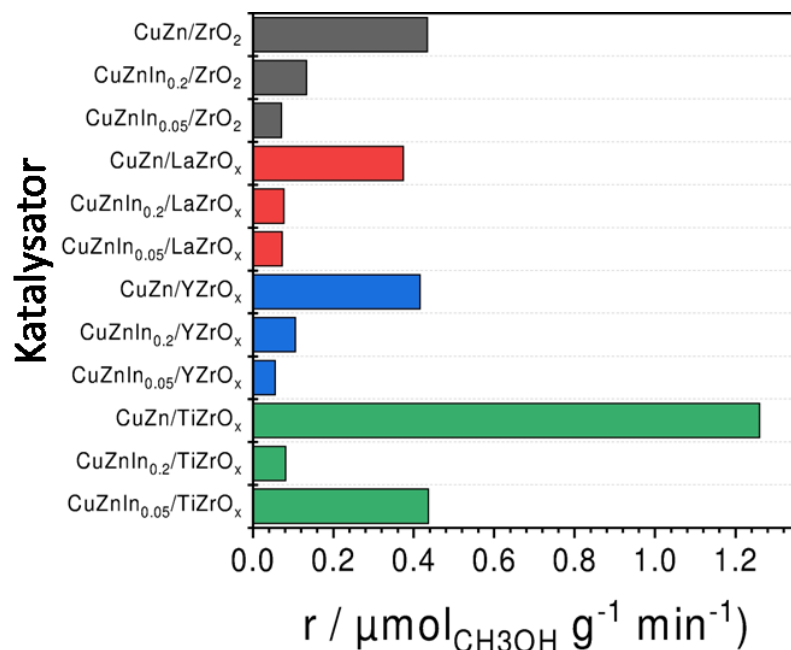


Abbildung 7: Die Geschwindigkeiten der CO<sub>2</sub>-Umwandlung zu Methanol bei 225 °C und 20 bar mit einem H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=3:1:2 Feed.

Zur Erstellung eines allgemeinen Reaktionsschemas mit generellen Reaktionsschritten der Produktbildung wurden für die CO<sub>2</sub>-Hydrierungsreaktionen zu Methanol an jedem Katalysator Selektivität-Umsatz-Beziehungen hergestellt. Die entsprechenden Daten wurden aus den gleichen katalytischen Tests entnommen, die für die Methanol-Bildungsgeschwindigkeiten in Abbildung 7 analysiert wurden. Die CO<sub>2</sub>-Umsätze wurden durch Änderung der Kontaktzeit variiert. Ein weiterer Zweck dieser Tests war es herauszufinden, ob und wie die Anwesenheit der Promotoren die einzelnen Reaktionsschritte des erstellten Reaktionsschemas beeinflusst. Die Selektivitäts- und Umsatzwerte werden für den Gleichgewichtszustand angegeben, das heißt, die Werte sind über den Reaktionszeitraum konstant. Kohlenmonoxid und Methanol



waren die einzigen Hauptprodukte, während Methan nur in Spuren gebildet wurde. Aus diesem Grund werden die Selektivität-Umsatz-Beziehungen nur für die beiden erstgenannten Produkte diskutiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 und in Abbildung A 6 dargestellt.

Die Daten zu den In-freien Proben (Abbildung 8a-d) werden hier zuerst diskutiert, um zunächst den Einfluss der Promotoren für den  $\text{ZrO}_2$ -Träger auf das Reaktionsschema zu erörtern. Bei jedem untersuchten Katalysator sinkt die Methanelselektivität mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Umsatz, während simultan die CO-Selektivität steigt (Abbildung A 6). Diese entgegengesetzten Abhängigkeiten lassen sich wie folgt erklären. Methanol wird nach Gleichung 8 direkt (nicht durch CO aus der Gasphase) aus  $\text{CO}_2$  gebildet und zerfällt weiter zu  $\text{H}_2$  und CO. Das letztgenannte Produkt wird zudem durch die RWGS-Reaktion (Gleichung 6) direkt aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  gebildet. Beide Erkenntnisse bezüglich der direkten Entstehung beider Produkte Methanol und CO wurden durch Extrapolation der jeweiligen Selektivitätswerte auf  $X(\text{CO}_2)=0$  gewonnen, welche positive Werte für beide Produkte liefert (Abbildung 8 und Abbildung A 6). CO resultiert also sowohl direkt durch die direkte  $\text{CO}_2$ -Hydrierung als auch indirekt über den Zerfall des Methanols. Mit diesen Ergebnissen wurde das allgemeine Reaktionsschema (Abbildung 9) erstellt. Andere Studien über CuZn-basierte Katalysatoren bestätigen ebenfalls die in dem Schema sichtbare Tatsache, dass die RWGS-Reaktion und die Methanolbildung zwei parallel laufende Reaktionen ohne gemeinsames Intermediat im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sind.[176] In situ IR-Experimente zeigten die bedeutende Rolle von Format als Schlüsselintermediat für die Bildung von Methanol und die Hydrierung des Formats als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.[177] Wie in Abbildung 9 zu sehen ist, sind für jeden Katalysator die primären CO-Selektivitäten im Vergleich zu den primären Methanol-Selektivität deutlich geringer. Aus kinetischer Sicht bedeutet das, dass die Rate des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes zu Methanol ( $r_1$ ) deutlich höher ist als die des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes zu CO via RWGS-Reaktion ( $r_1'$ ).

Die hier getesteten und diskutierten Katalysatoren unterscheiden sich in dem allgemeinen Schema nicht, dennoch zeigen die Ergebnisse, dass die Art des Promotors in  $\text{ZrO}_2$  die Reaktionsraten der einzelnen Reaktionsschritte und dadurch das Ausmaß deren Beiträge zur gesamten Reaktion beeinflusst. CuZn/LaZrO<sub>x</sub> und CuZn/YZrO<sub>x</sub> zeigen durch Extrapolation der Selektivität-Umsatz-Beziehungen höhere primäre (beim  $\text{CO}_2$ -Umsatz von 0) Methanelselektivitäten als CuZn/ $\text{ZrO}_2$  und CuZn/TiZrO<sub>x</sub> (Abbildung 8), wobei für den letztgenannten Katalysator der geringste Wert erhalten wurde. In der primären Selektivität zu CO unterscheiden sich die Katalysatoren dazu in umgekehrter Weise (Abbildung A 6). Diese

Ergebnisse legen nahe, dass die Dotierung von  $\text{ZrO}_2$  mit  $\text{La}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  das  $r_1/r_1'$ -Verhältnis erhöht. Das Gegenteil ist bei der Dotierung mit  $\text{TiO}_2$  der Fall, wodurch offenbar die Rate der RWGS-Reaktion stärker als die Rate des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes zu Methanol erhöht wird, obwohl dieser Promotor insgesamt vorteilhaft für die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Entstehungsrate ist (Abbildung 7). Die Steigungen der Selektivitäts-Umsatz-Kurven für Methanol aller In-freien Katalysatoren (Abbildung 8) unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Daraus lässt sich schließen, dass die Promotoren für  $\text{ZrO}_2$  keinen signifikanten Effekt auf die konsekutive Zersetzung von Methanol zu  $\text{CO}$  ( $r_2$ ) haben, da die Steigung ein Indikator für diese Zersetzungsrate ist; je höher die Steigung, desto höher ist die Rate.

In diesem Absatz werden die Selektivität-Umsatz-Abhängigkeiten der In-haltigen Katalysatoren auf Basis von  $\text{CuZn/ZrO}_2$ ,  $\text{CuZn/LaZrO}_x$ ,  $\text{CuZn/YZrO}_x$  und  $\text{CuZn/TiZrO}_x$  diskutiert, die ebenfalls in Abbildung 8a-d abgebildet sind. Analog zu den In-freien Katalysatoren lässt sich auch hier untereinander ein positiver Einfluss auf die (primäre) Methanelselektivität durch  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  erkennen. Ein weiterer interessanter Effekt zeigt sich bei den Katalysatoren mit  $\text{ZrO}_2$ -,  $\text{LaZrO}_x$ - und  $\text{YZrO}_x$ -Trägern. Nach der In-Dotierung der aktiven  $\text{CuZnO}_x$ -Spezies dieser Katalysatoren sind geringere primäre Selektivitäten bei  $X(\text{CO}_2)=0$  im Gegensatz zu ihren In-freien Gegenstücken zu beobachten und je höher die In-Konzentration ist, desto geringer ist diese Selektivität. Die höchste primäre Selektivität der In-dotierten Katalysatoren zeigen  $\text{CuZnIn}_{0,05}/\text{LaZrO}_x$  und  $\text{CuZnIn}_{0,05}/\text{YZrO}_x$  mit ca. 75 % im Vergleich zu ihren undotierten Gegenstücken mit ca. 86 %. Daraus und gemeinsam mit den Aktivitätsdaten in Abbildung 7 kann geschlossen werden, dass der Einbau von In in  $\text{CuZnO}_x$  den  $\text{CO}_2$ -Umsatz inhibiert, und zwar zu Methanol ( $r_1$ ) deutlich stärker als zu  $\text{CO}$  via RWGS-Reaktion ( $r_1'$ ). Jedoch ist in Abbildung 8a-c ebenfalls zu erkennen, dass durch die Dotierung mit  $\text{In}_2\text{O}_3$  die unerwünschte Zersetzung von Methanol ( $r_2$ ) deutlich verringert wird, was durch die signifikant flacheren Selektivitäts-Umsatz-Kurven der In-haltigen im Gegensatz zu den In-freien Katalysatoren erkennbar wird. Mögliche Gründe für die Promotoreffekte auf die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methanol werden im nächsten Abschnitt 4.1.3 diskutiert. Die beschriebenen Effekte bezüglich der verringerten primären Methanol-Selektivität und der unterdrückten Methanolzersetzung durch In-Dotierung sind so nicht systematisch für die  $\text{TiZrO}_x$ -geträgerten  $\text{CuZn}$ -Katalysatoren zu beobachten.

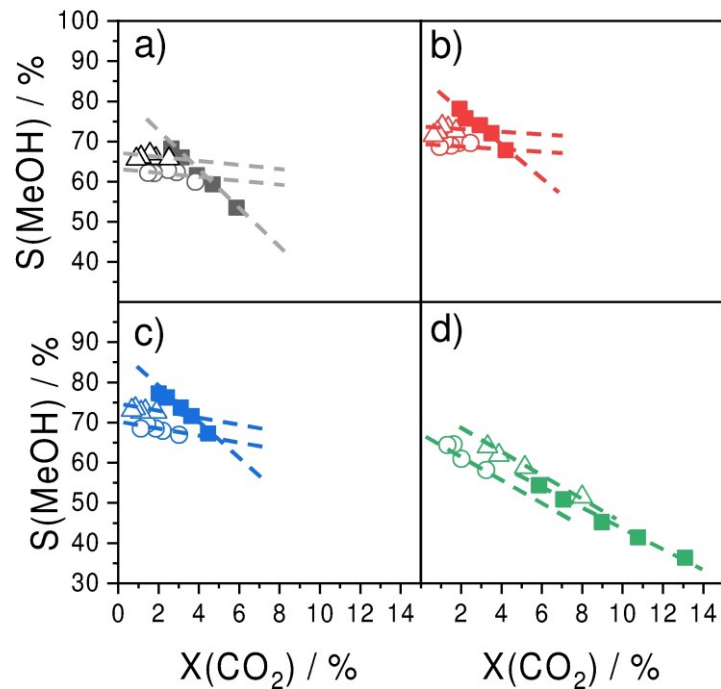


Abbildung 8: Methanolsekivität bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Umsätzen während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung an CuZnIn<sub>y</sub>/MZrO<sub>x</sub> Katalysatoren basierend auf den Trägern ZrO<sub>2</sub> (Schwarz), LaZrO<sub>x</sub> (Rot), YZrO<sub>x</sub> (Blau) und TiZrO<sub>x</sub> (Grün). Die aktiven Spezies sind CuZnO<sub>x</sub> (■), CuZnIn<sub>0,05</sub> (Δ) und CuZnIn<sub>0,2</sub> (O). H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 3:1:2, T=225 °C, Gesamtdruck = 20 bar, GHSV = 1090-8730 ml·h<sup>-1</sup>·g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>. (a) ZrO<sub>2</sub>-geträgerte Katalysatoren. (b) LaZrO<sub>x</sub>-geträgerte Katalysatoren. (c) YZrO<sub>x</sub>-geträgerte Katalysatoren. (d) TiZrO<sub>x</sub>-geträgerte Katalysatoren.

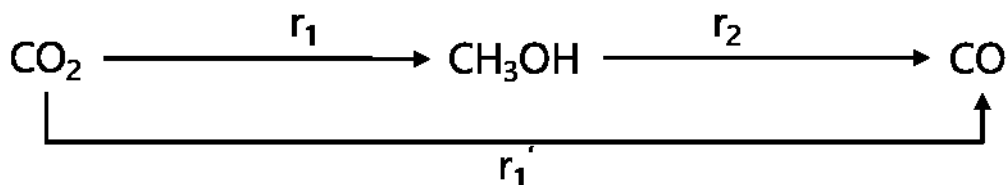


Abbildung 9: Reaktionsschema der Produktbildung während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol.

#### 4.1.3 Basische und Redox Eigenschaften der CuZnIn<sub>y</sub>/MZrO<sub>x</sub> (M= La, Y, Ti) Katalysatoren und Einflüsse auf die Katalysatorperformance

Um ein tieferes Verständnis für die Gründe der in Abschnitt 4.1.2 diskutierten Promotoreinflüsse auf die Aktivität und Produktbildung der untersuchten Katalysatoren zu erhalten, wurden die Redox Eigenschaften und die basischen Eigenschaften der undotierten und dotierten Materialien mittels H<sub>2</sub>-TPR bzw. CO<sub>2</sub>-TPD untersucht. Die quantitativen Daten aus diesen Analysen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Durch H<sub>2</sub>-TPR-Analysen wurde die Reduzierbarkeit sowohl der Katalysatoren als auch die der reinen Trägermaterialien getestet (Abbildung 10 und Abbildung A 7). Letztgenannte

verbrauchen bei bis zu 400 °C (entspricht der maximalen Testtemperatur) keinerlei H<sub>2</sub>, der gemessene Verbrauch ist also ausschließlich auf die geträgerten Metalloxidspezies zurückzuführen.

Wie zuvor in Abschnitt 4.1.2 startet die Diskussion mit den In-freien Proben. Eine signifikante Reduktion von ZnO kann unter den experimentellen Bedingungen ausgeschlossen werden[178], CuO<sub>x</sub>-Spezies sind also hauptsächlich für den H<sub>2</sub>-Verbrauch verantwortlich. Aus mathematischer Sicht können die H<sub>2</sub>-Verbrauchsprofile durch Gaußfunktionen mit Maxima bei unterschiedlichen Temperaturen beschrieben werden. Diese Maxima symbolisieren verschiedene Spezies mit unterschiedlicher Reduzierbarkeit. Die β-Peaks bei hohen Temperaturen werden Bulk-Kupferoxidspezies zugeschrieben und die α-Peaks bei niedrigeren Temperaturen repräsentieren die Reduktion hoch-disperser CuO<sub>x</sub>-Spezies.[179] Teilweise (eindeutig zu sehen bei den TiZrO<sub>x</sub>- und YZrO<sub>x</sub>-geträgerten Katalysatoren) können Schultern in Peaks erkannt werden, die auf eine inhomogene Verteilung von CuO<sub>x</sub>-Agglomeraten hindeuten. In diesen Fällen wurden die Peaks entsprechend zusätzlich in α und α' bzw. in β und β' eingeteilt.

Beim Vergleich der In-freien CuZn/MZrO<sub>x</sub>-Proben (Abbildung 10a und Tabelle 2) ist zu erkennen, dass die β-Peaks von CuZn/LaZrO<sub>x</sub> und CuZn/YZrO<sub>x</sub> im Vergleich zum undotierten CuZn/ZrO<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen liegen. Diese daraus abzulesende schwierigere Reduzierbarkeit deutet darauf hin, dass die Anwesenheit von La oder Y im ZrO<sub>2</sub>-Gitter die Wechselwirkung zwischen ZrO<sub>2</sub> mit den geträgerten Bulk-Kupferoxidspezies erhöht.[180] Die hoch-dispersen CuO<sub>x</sub>-Spezies (α-Peaks) auf der Oberfläche von LaZrO<sub>x</sub> werden im gleichen Temperaturbereich wie auf der ZrO<sub>2</sub>-Oberfläche reduziert, die Reduktionstemperatur liegt im Fall von YZrO<sub>x</sub> leicht höher. Die Dotierung von ZrO<sub>2</sub> beeinflusst nicht nur die maximale Temperatur der jeweiligen H<sub>2</sub>-Verbrauchspeaks, sondern auch die Verhältnisse der α-, und β-Peakflächen zueinander (Tabelle 2). Diese Veränderungen in den H<sub>2</sub>-TPR-Profilen zeigen eine Änderung im Mengenverhältnis von dispergierten zu Bulk-Kupferspezies an. CuZn/LaZrO<sub>x</sub> und CuZn/YZrO<sub>x</sub> weisen im Vergleich zum undotierten Katalysator vergleichbare, aber etwas geringere, Mengen dispergierter CuO<sub>x</sub>-Spezies auf. Der gegenteilige Effekt wurde für CuZn/TiZrO<sub>x</sub> beobachtet. Die Anzahl der leicht reduzierbaren CuO<sub>x</sub>-Spezies steigt sehr stark in Anwesenheit von TiO<sub>2</sub>. Eine hohe Dispersion von CuO<sub>x</sub>-Spezies ist üblicherweise mit einer hohen Reaktionsrate in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol verknüpft.[181, 182] Unsere Ergebnisse mit In-freien CuZn/MZrO<sub>x</sub>-Katalysatoren bestätigen dies. Die stark erhöhte Dispersion von CuO<sub>x</sub>-Spezies auf der TiZrO<sub>x</sub>-Oberfläche geht mit der höchsten Aktivität

einher, während CuZn/ZrO<sub>2</sub>, CuZn/LaZrO<sub>x</sub> und CuZn/YZrO<sub>x</sub> signifikant weniger aktiv sind. Die Art des Promotors für ZrO<sub>2</sub> beeinflusst außerdem die gesamte Reduzierbarkeit der Katalysatoren, die durch das Verhältnis der verbrauchten Wasserstoffmenge und der Kupfermenge im Katalysator (bzw. des theoretischen H<sub>2</sub>-Verbrauchs, wenn 100 % des Cu reduziert werden würde) ausgedrückt wird. In den Experimenten liegt das H<sub>2</sub>/Cu-Verhältnis bei etwa 1 für Cu/Zn/ZrO<sub>2</sub>, CuZn/LaZrO<sub>x</sub> und CuZn/YZrO<sub>x</sub>, während es leicht aber nicht bedeutend unter 1 für CuZn/TiZrO<sub>x</sub> liegt.

Wenn der aktiven Spezies in CuZn/MZrO<sub>x</sub>-Katalysatoren größere Mengen von Indiumoxid hinzugefügt wird (Abbildung 10b und Tabelle 2), steigert dies den Verbrauch von H<sub>2</sub> und erhöht damit das H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis auf über 1. Besonders stark ist dieser Effekt bei den auf ZrO<sub>2</sub> und TiZrO<sub>x</sub> basierenden Katalysatoren. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der zusätzliche Verbrauch von H<sub>2</sub> durch die teilweise Reduktion von InO<sub>x</sub>-Partikeln entsteht. Mit Ausnahme von CuZn/TiZrO<sub>x</sub> wird durch In-Zugabe die Reduktion der dispergierten CuO<sub>x</sub>-Spezies ( $\alpha$ -Peaks) zu geringeren Temperaturen verschoben, während die Änderung der  $\beta$ -Peak-Positionen keinen eindeutigen Trend zeigt. Im Fall von TiZrO<sub>x</sub> als Träger resultiert die Dotierung mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer starken Verringerung der CuO<sub>x</sub>-Dispersion, was durch ein sinkendes  $\alpha/\beta$ -Verhältnis angezeigt wird. Darüber hinaus erscheinen alle Reduktionspeaks für die In-dotierten Katalysatoren im Vergleich zu den In-freien verbreitert. Dies könnte daraus resultieren, dass die CuO<sub>x</sub>-Spezies durch die anwesenden InO<sub>x</sub>-Spezies teilweise schwerer zu erreichen sind, wodurch das Adsorptionsspektrum verbreitert wird.

Die veränderten Aktivitäten der In-dotierten Katalysatoren scheinen nicht ausschließlich von deren Redox-Eigenschaften bzw. CuO<sub>x</sub>-Dispersion abzuhängen. Die kleinen Unterschiede in der Reduzierbarkeit zwischen den In-freien und den In-haltigen Katalysatoren können die starke Verringerung der Aktivitäten nicht erklären. Nur im Fall von CuZn/TiZrO<sub>x</sub> wird der starke Aktivitätsverlust durch In-Zugabe von einer starken Abnahme der CuO<sub>x</sub>-Dispersion begleitet.

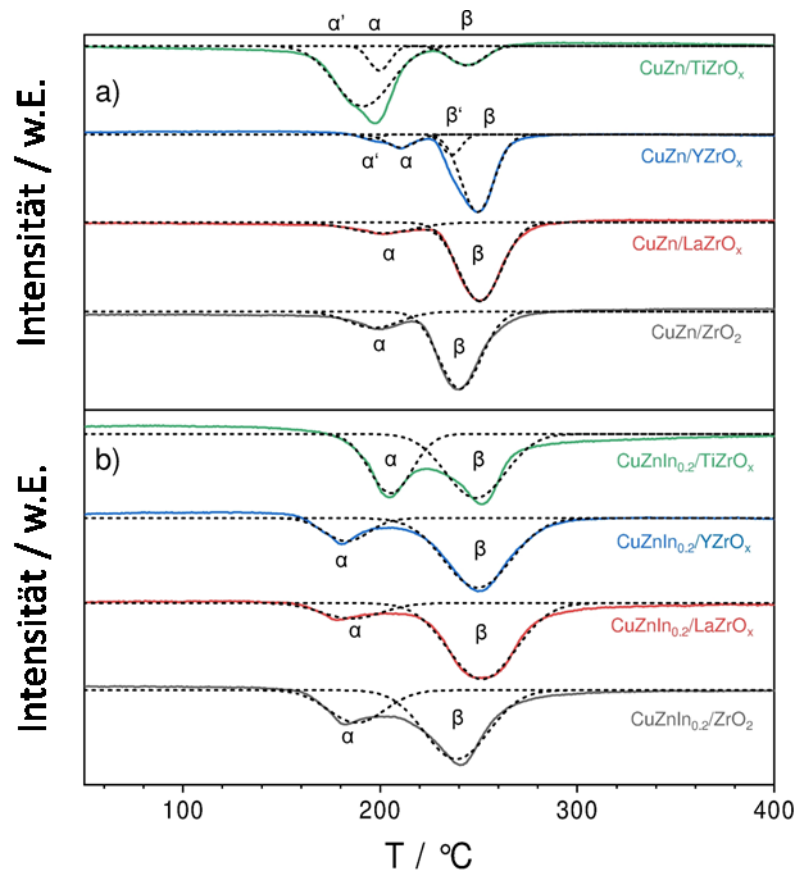


Abbildung 10: H<sub>2</sub>-TPR-Profile von (a) In-freien CuZn/MZrO<sub>x</sub> und (b) CuZnIn<sub>0.2</sub>/MZrO<sub>x</sub> Katalysatoren. Die Intensitäten entsprechen dem Maß der H<sub>2</sub>-Konzentration, ergeben sich dem Verhältnis von H<sub>2</sub>/Ar am Reaktorausgang und werden in willkürlichen Einheiten (w.E.) angegeben.

Tabelle 2: Konzentration von verbrauchtem H<sub>2</sub> (n(H<sub>2</sub>)) und Verhältnis von H<sub>2</sub>/Cu, bestimmt aus H<sub>2</sub>-TPR Tests sowie Konzentration von desorbiertem CO<sub>2</sub> (n(CO<sub>2</sub>)), bestimmt aus CO<sub>2</sub>-TPD Tests. Außerdem die Maximaltemperaturen verschiedener H<sub>2</sub>-Verbrauchsprozesse und die prozentualen Anteile der Peakflächen (F%) bzgl. des gesamten H<sub>2</sub>-Verbrauchs (der gesamten Flächen).

Material	H <sub>2</sub> -TPR				CO <sub>2</sub> -TPD		
	$\alpha /$ °C (F%)	$\alpha' /$ °C (F%)	$\beta /$ °C (F%)	$\beta' /$ °C (F%)	n(H <sub>2</sub> ) / mmol·g <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> / Cu	n(CO <sub>2</sub> ) / μmol m <sup>-2</sup>
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	1,08
LaZrO <sub>x</sub>	-	-	-	-	-	-	0,81
YZrO <sub>x</sub>	-	-	-	-	-	-	0,96
TiZrO <sub>x</sub>	-	-	-	-	-	-	0,23
CuZn/ZrO <sub>2</sub>	200 (20,4)	-	239 (79,6)	-	1,25	0,99	1,08
CuZn/LaZrO <sub>x</sub>	201 (16,6)	-	250 (83,4)	-	1,26	1,0	1,14
CuZn/YZrO <sub>x</sub>	210 (11,2)	201 (2,2)	249 (75,3)	235 (11,3)	1,25	1,0	0,97
CuZn/TiZrO <sub>x</sub>	200 (74,4)	192 (11,2)	244 (14,3)	-	1,17	0,93	0,35
CuZnIn <sub>0,05</sub> /ZrO <sub>2</sub>	190 (12,5)	-	235 (87,5)	-	1,25	1,03	1,09
CuZnIn <sub>0,05</sub> /LaZrO <sub>x</sub>	192 (8,7)	-	238 (91,3)	-	1,29	0,98	1,23
CuZnIn <sub>0,05</sub> /YZrO <sub>x</sub>	183 (9,7)	-	238 (90,3)	-	1,28	1,0	1,30
CuZnIn <sub>0,05</sub> /TiZrO <sub>x</sub>	189 (3,4)	184 (57,8)	220 (38,8)	-	1,32	1,02	0,64
CuZnIn <sub>0,2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	182 (29,4)	-	240 (70,6)	-	1,70	1,37	1,60
CuZnIn <sub>0,2</sub> /LaZrO <sub>x</sub>	177 (15,4)	-	251 (84,6)	-	1,27	1,07	1,22
CuZnIn <sub>0,2</sub> /YZrO <sub>x</sub>	179 (17,9)	-	250 (82,1)	-	1,28	1,05	1,51
CuZnIn <sub>0,2</sub> /TiZrO <sub>x</sub>	205 (39,8)	-	251 (60,18)	-	1,35	1,38	1,01

Zur Quantifizierung der basischen Oberflächenzentren wurden CO<sub>2</sub>-TPD-Messungen durchgeführt. Diese Desorptionsprofile von CO<sub>2</sub> sind in Abbildung 11 dargestellt. Der Desorptionsprozess findet in einem breiten Temperaturbereich über mehrere hundert °C statt. Diese Profile können analog zu den Peaks in den H<sub>2</sub>-TPR-Experimenten in mehrere Gauß-Funktionen aufgeteilt werden, denen jeweils basischen Zentren unterschiedlicher Stärke zugeordnet werden können. Aus den Gesamtmengen des desorbierten CO<sub>2</sub> und den

spezifischen BET-Oberflächen wurden zudem die Oberflächendichten der gesamten sowie einzelnen basischen Zentren errechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Tabelle A 1 zu finden.

Unter den reinen Trägermaterialien (Abbildung 11a, Tabelle 2) besitzt  $\text{TiZrO}_x$  die geringste Gesamtkonzentration basischer Zentren, während die höchste Konzentration für  $\text{ZrO}_2$  bestimmt wurde. Alle Träger zeigen zudem ähnliche  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmuster zueinander, wobei  $\text{LaZrO}_x$  und  $\text{YZrO}_x$  Desorptions-Peaks bei den höchsten Temperaturen und damit die Zentren mit der stärksten Basizität aufweisen. Da die finalen, also durch Imprägnierung der Träger mit der katalytisch aktiven  $\text{CuZnO}_x$ -Spezies hergestellten, Katalysatoren höhere Konzentrationen basischer Zentren als die jeweiligen reinen Trägermaterialien besitzen, muss diese zusätzliche Basizität mit der Anwesenheit von  $\text{CuZnO}_x$  oder  $\text{In-CuZnO}_x$  zusammenhängen (Abbildung 11b). Nach der Imprägnierung besitzen die Materialien mit Ausnahme von  $\text{CuZn/TiZrO}_x$  zusätzliche starke basische Zentren  $\delta$ , die durch maximale  $\text{CO}_2$ -Desorptionsraten zwischen 300 und 350°C charakterisiert sind. Die Fraktionen dieser stark basischen Zentren sind für  $\text{CuZn/LaZrO}_x$  und  $\text{CuZn/YZrO}_x$  deutlich größer als für  $\text{CuZn/ZrO}_2$ . Folglich gibt es eine stärkere Wechselwirkung zwischen den La- oder Y-dotierten  $\text{ZrO}_2$ -Oberflächen und der katalytisch aktiven Spezies als es für den undotierten Träger der Fall ist, wie auch bereits durch die  $\text{H}_2$ -TPR-Experimente gezeigt wurde. Sowohl die Gesamtbasizität als auch die Stärke der basischen Zentren  $\gamma$  mit Desorptionsmaxima zwischen 200 und 250°C werden für alle Katalysatoren mit steigender In-Zugabe (Abbildung 11c-d) größer, während der Anteil von  $\delta$ , falls vorhanden, generell den entgegengesetzten Trend aufweist, zu schrumpfen. Einzig für den  $\text{ZrO}_2$ -geträgerten Katalysator konnte die letztgenannte Tendenz nicht mit Gewissheit beobachtet werden. Für die In-freien und In-haltigen Katalysatoren konnte eine Beziehung zwischen der Methanelselektivität und der Konzentration der stark basischen Zentren  $\delta$  hergestellt werden. Diese ist in Abbildung 12 zu sehen. Die Selektivitätsdatenpunkte dazu wurden durch Inter- oder Extrapolation der Selektivitätswerte bei einem  $\text{CO}_2$ -Umsatz von 2% erhalten. Die dargestellte Korrelation kann wie folgt erklärt werden. Je stärker die basischen Zentren, desto stärker wird  $\text{CO}_2$  adsorbiert. Stark adsorbiertes  $\text{CO}_2$  tendiert dazu, Methanol zu bilden, anstatt zu  $\text{CO}$  zu zerfallen.[133] Daher erhöht sich tendenziell die Selektivität zu Methanol mit steigender Konzentration stark basischer Zentren. Mit ausgewählten benutzten Katalysatoren nach der Testreaktion wurden ebenfalls  $\text{CO}_2$ -TPD-Tests durchgeführt (Abbildung A 8). Die basischen Zentren einiger Materialien zeigen eine Änderung in der Konzentration im Vergleich zu den frischen Proben (Tabelle A 2). Dazu muss angemerkt



werden, dass für diesen Vergleich die Annahme gemacht wurde, dass sich die spezifischen BET-Oberflächen während der Hydrier-Experimente nicht ändern. Auch unter dieser Annahme sehen wir allerdings, dass die Abhängigkeit zwischen der Methanol-Selektivität und den stark basischen Zentren generell intakt bleibt, da sich die Datenpunkte gut in den Graphen mit den frischen Proben einfügen (Abbildung A 9).

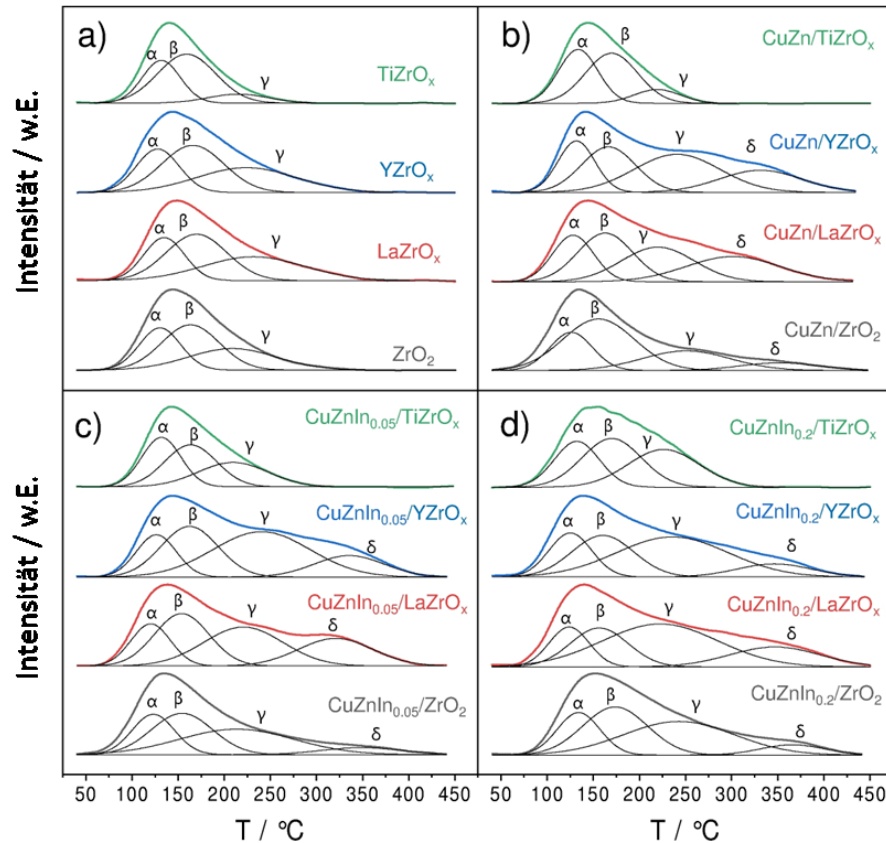


Abbildung 11: CO<sub>2</sub>-TPD-Profile von (a) den reinen Trägern, (b) In-freien Materialien und In-haltigen Katalysatoren mit (c) ca. 1 oder (d) ca. 4 wt% Indium. Die Intensitäten entsprechen dem Maß der CO<sub>2</sub>-Desorption, ergeben sich dem Verhältnis von CO<sub>2</sub>/Ar am Reaktorausgang und werden in willkürlichen Einheiten (w.E.) angegeben.

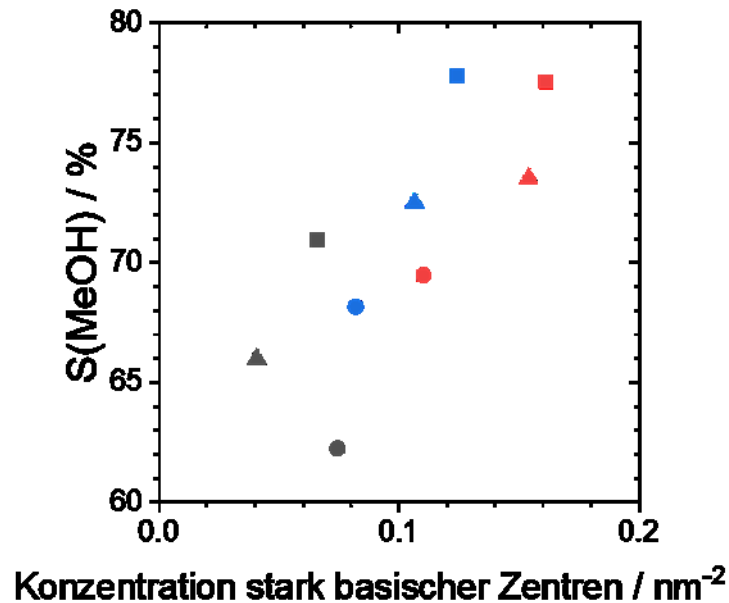


Abbildung 12: Methanolsekktivität bei  $X(\text{CO}_2)=2\%$  in Abhängigkeit der Konzentration stark basischer Zentren  $\delta$  an  $\text{CuZnIn}_y/\text{MZrO}_x$  basierend auf  $\text{ZrO}_2$  (schwarz),  $\text{LaZrO}_x$  (rot) und  $\text{YZrO}_x$  (blau) Träger. Die aktiven Phasen sind  $\text{CuZn}$  (■),  $\text{CuZnIn}_{0,05}$  (▲),  $\text{CuZnIn}_{0,2}$  (●).

Bezüglich des aus Abbildung 8a-c abgeleiteten und oben beschriebenen Einflusses des  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Promotors in der aktiven  $\text{CuZnO}_x$ -Spezies, nämlich die verringerte Reaktionsrate der konsekutiven Methanolzersetzung zu  $\text{CO}$ , wird folgende Hypothese aufgestellt. Untersuchungen von Fisher und Bell zufolge findet die Methanolzersetzung an  $\text{ZrO}_2$ -basierten Katalysatoren hauptsächlich an dem  $\text{ZrO}_2$ -Träger als aktives Zentrum statt, während das Cu zur schnellen Entfernung des dabei entstehenden  $\text{H}_2$  via eines Reverse Spillover Mechanismus dient.[183] Auf diesem Modell basierend sind mögliche Erklärungen für den beschriebenen Effekt, dass die Präsenz von Indium entweder die für die Zersetzung verantwortlichen Zentren auf  $\text{ZrO}_2$  blockiert oder den erwähnten Reverse Spillover des Wasserstoffs vom  $\text{ZrO}_2$  zum Cu teilweise verhindert, wodurch sich das  $\text{H}_2$  am  $\text{ZrO}_2$  aufstauen und die Zentren für die Zersetzung des Methanols blockieren könnte.

#### 4.1.4 Zusammenfassung zum Einfluss der Dopanten La-, Ti-, Y- oder In-Oxiden für geträgerte $\text{CuZn}/\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren auf die $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methanol

Zusammenfassend wurden aus den Studien zur Dotierung des  $\text{ZrO}_2$ -Trägers mit  $\text{MO}_x$  (La, Y, oder Ti) und zur Zugabe von  $\text{InO}_x$  zu geträgerten  $\text{CuZnO}_x$ -Spezies fundamentale Einsichten zum Effekt der Änderungen der Oberflächenbasizität und  $\text{CuZnO}_x$ -Dispersion auf die Aktivität und Selektivität in der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Methanol an  $\text{CuZnIn}/\text{MZrO}_x$ -Katalysatoren gewonnen.

- Das übergeordnete Reaktionsschema der CO<sub>2</sub>-Hydrierung hängt nicht vom Promotor ab und beinhaltet die direkte Bildung von Methanol aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> und die anschließende Zersetzung zu CO. Letztgenanntes Produkt wird außerdem direkt aus CO<sub>2</sub> über die RWGS-Reaktion gebildet, wobei dieser Weg wegen einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit eine untergeordnete Rolle spielt.
- Die Promotoren beeinflussen die Reaktionsraten der Methanolbildung und -zersetzung durch ihre Einflüsse auf die Reduzierbarkeit und die Dispersion der CuO<sub>x</sub>-Spezies sowie auf die Oberflächenbasizität. TiO<sub>2</sub> erhöht die CuO<sub>x</sub>-Dispersion, während La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keinen großen Einfluss auf die Dispersion haben, aber die Stärke der basischen Zentren erhöhen. Die Gegenwart von InO<sub>x</sub> reduziert die Anzahl der stark basischen Zentren.
- Hoch dispergierte CuZnO<sub>x</sub>-Spezies zeigen eine hohe Aktivität bezüglich des CO<sub>2</sub>-Umsatzes zu Methanol und der Weiterreaktion von diesem Produkt zu CO und H<sub>2</sub>. Die Rate letztgenannter unerwünschter Reaktion kann durch den Einbau von InO<sub>x</sub>-Spezies in die aktive CuZnO<sub>x</sub>-Spezies gehindert werden.
- Die Selektivität zu Methanol erhöht sich mit steigender Konzentration stark basischer Zentren, zumindest bei geringeren CO<sub>2</sub>-Umsätzen.
- Ein optimaler Katalysator für die Methanolbildung aus CO<sub>2</sub> sollte eine hohe Dispersion von CuO<sub>x</sub>-Spezies sowie stark basische Zentren in hoher Konzentration enthalten.

Weiterführende Forschungen sollten darauf abzielen, die mechanistischen und strukturellen Hintergründe für die starke Inhibierung der Katalysatoraktivität durch Dotierung mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu identifizieren, sowie die genauen Gründe für die Verhinderung der Methanol-Zersetzung. Diese Erkenntnisse können dazu beitragen, Katalysatoren zu synthetisieren, die die Aktivität auf einem hohen Niveau halten, dabei die unerwünschte Zersetzung von Methanol inhibieren und damit die Methanolsekktivität erhöhen. Zudem kann das erlangte Wissen dazu verwendet werden, die Selektivität an zukünftigen Katalysatoren durch die Anpassung der Konzentration basischer Zentren zu erhöhen und durch eine hohe Dispersion der CuZnO<sub>x</sub>-Spezies für eine hohe Aktivität zu sorgen.

## 4.2 Kinetische Untersuchungen am CuZnAlO<sub>x</sub>-Bulk-Katalysator

### 4.2.1 Katalysatorscreening

Für die tiefergehenden kinetischen Analysen musste zunächst ein geeigneter Katalysator ausgewählt werden. „Geeignet“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass er eine gute Performance mit industrieller Relevanz kombinieren sollte, um neben grundlegende auch anwendungsnahe Forschungsergebnisse zu erzielen. Dazu sollte der Katalysator nach Möglichkeit die Mehrheit der folgenden Eigenschaften besitzen: (i) eine vergleichsweise hohe CH<sub>3</sub>OH-Selektivität bei hohem CO<sub>2</sub>-Umsatz, (ii) eine einfache und reproduzierbare Herstellung und (iii) eine industriell relevante chemische Zusammensetzung mit möglichst unedlen und damit verhältnismäßig günstigen Elementen. Für diese Katalysator-Auswahl wurde ein Katalysatorscreening durchgeführt. Dazu wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und durch unterschiedliche Präparationsmethoden hergestellt und gleichzeitig in der Anlage mit bis zu 50 parallel arbeitenden Festbettreaktoren getestet. Die hier festgelegten Katalysatorzusammensetzungen orientierten sich an einigen üblichen Zusammensetzungen aus der Literatur.[118, 184-188] Die Versuche wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (200, 250 und 300 °C) und einem Druck von 20 bar mit einem Reaktionsgasgemisch bestehend aus H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=9:3:1 sowie mit einer GHSV von 3000 ml·h<sup>-1</sup>·g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> durchgeführt. Die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Umsätze und die Methanol-Selektivitäten sind in Abbildung 13 und Abbildung 14 dargestellt. Aus diesen Screening-Versuchen wurde die literaturbekannte Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von den angewandten Versuchsbedingungen deutlich. Der CO<sub>2</sub>-Umsatz steigt durch Temperaturerhöhung und gleichzeitig sinkt die Methanol-Selektivität.

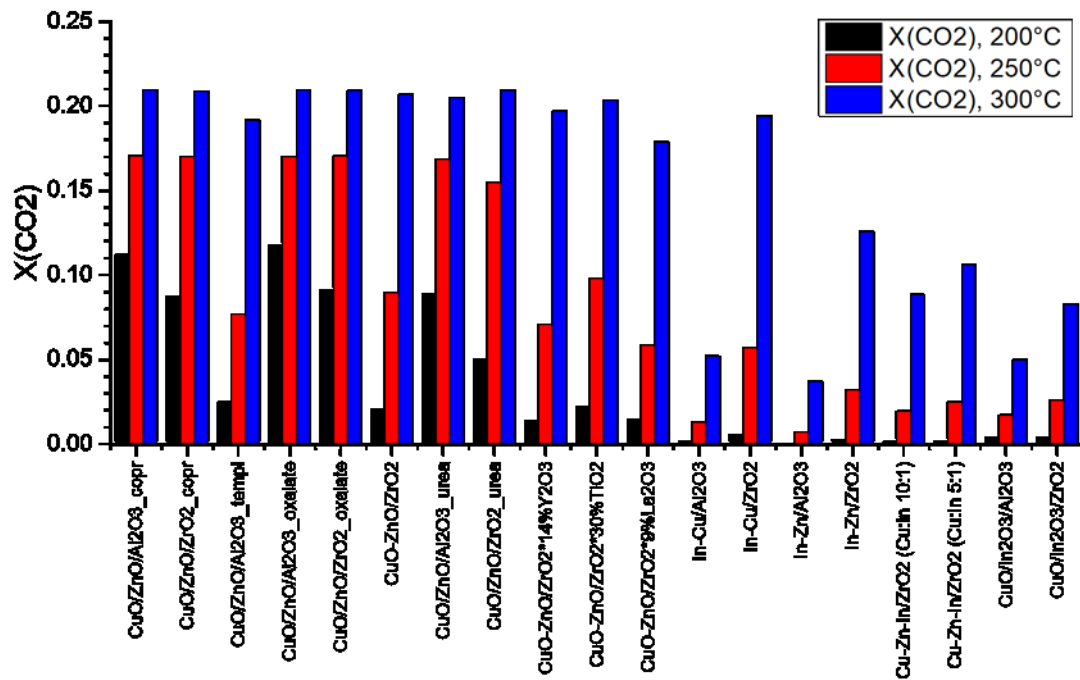


Abbildung 13: CO<sub>2</sub>-Umsatz bei der CO<sub>2</sub>-Hydrierung an verschiedenen Katalysatoren (p= 20 bar, T= 200, 250 und 300 °C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 9:3:1, GHSV = 3000 ml h<sup>-1</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>).

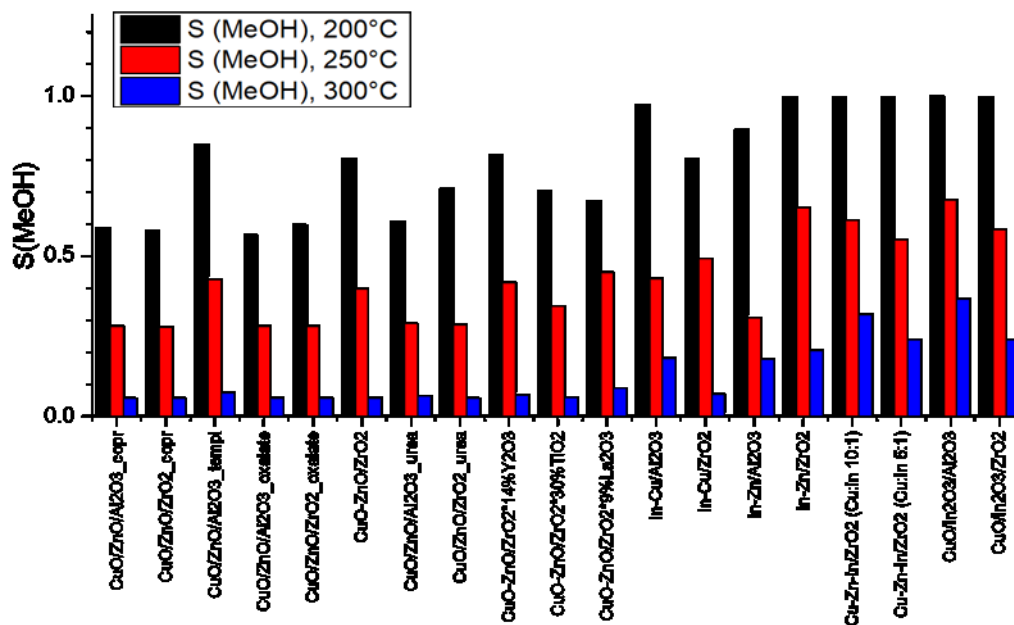


Abbildung 14: Methanol-Selektivität bei der CO<sub>2</sub>-Hydrierung an verschiedenen Katalysatoren (p= 20 bar, T= 200, 250 und 300 °C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 9:3:1, GHSV= 3000 ml h<sup>-1</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>).

Mit Hilfe der Screening-Ergebnisse in Abbildung 13 und Abbildung 14 wurde der dort als „CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_oxalate“ bezeichnete Katalysator für die weiteren Experimente ausgewählt. Nachfolgend wird dieser nur noch als „CuZnAlO<sub>x</sub>“ bezeichnet. Er zeigt bei 200 °C und 20 bar einen im Vergleich mit den anderen Katalysatoren guten CH<sub>3</sub>OH-Selektivitätswert von 58,2 % bei einem ebenfalls vergleichsweise guten CO<sub>2</sub>-Umsatz von 12,1 %. Damit wird die höchste Ausbeute von 7,0% unter den betrachteten Katalysatoren bei diesen Bedingungen erreicht. Außerdem liegt diesem Katalysator eine einfache Synthese zugrunde, die keine Einstellung des pH-Werts voraussetzt, wodurch der Aufwand für die Herstellung verringert, und die Reproduzierbarkeit der Herstellung durch den Wegfall einer möglichen Fehlerquelle erhöht wird. Ferner sind auf Cu, Zn und Al basierende Materialien in der Industrie und Forschung weit verbreitete edelmetallfreie Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol, wodurch sich für die reale Anwendung relevante Untersuchungen ermöglichen.

Für die detaillierte Analyse des Einflusses verschiedener Reaktionsbedingungen auf die katalytische Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol wurden also auf Grundlage des Katalysatorscreenings die für die nötigen katalytischen Tests ausreichende Menge des CuZnAlO<sub>x</sub>-Mischoxidkatalysators durch Cofällung mit Oxalsäure aus einer Lösung der entsprechenden Metallnitrats in Ethanol hergestellt. Die Metallkationen in der Lösung lagen im molaren Verhältnis Cu:Zn:Al= 6:3:1 vor. Die via ICP-OES ermittelten Metallgehalte von Cu, Zn und Al in der bei 350 °C für 4 h kalzinierten finalen Katalysatorcharge für die katalytischen Tests betragen jeweils 49,4, 23,8 und 1,8 wt%.

#### **4.2.2 Kinetische und mechanistische Untersuchungen zur Produktbildung**

An dem CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator wurde die CO<sub>2</sub>-Hydrierungsreaktion zu Methanol eingehend bei unterschiedlichen Temperaturen (180, 190, 200 und 210 °C), Drücken (20 und 50 bar) und Reaktionsgemischen mit unterschiedlichen H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnissen (2, 3, und 4) getestet. Zur ausführlichen Untersuchung der Abhängigkeit der Methanol-Selektivität von dem CO<sub>2</sub>-Umsatz wurde während der Reaktionen bei unterschiedlichen Bedingungen ein möglichst weiter Bereich unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-Umsätze abgedeckt. Um diesen breiten CO<sub>2</sub>-Umsatzbereich zu erreichen, wurde die Raumgeschwindigkeit (GHSV) durch die Änderung der Katalysatormengen und der Feedgas-Flussraten zwischen 280 und 20530 ml·h<sup>-1</sup>·g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> variiert. Die Reaktionstemperatur, Gesamtdruck und Feedgaszusammensetzung änderten sich nicht während der Variation der GHSV-Werte.

CH<sub>3</sub>OH und CO traten in den durchgeführten CO<sub>2</sub>-Hydrierungsreaktionen als die einzigen Hauptprodukte auf, während Methan nur in Spuren entstand. Deshalb werden für die folgenden Diskussionen nur die beiden genannten Hauptprodukte in Betracht gezogen.

Abbildung 15a-c zeigt die Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten für Methanol am CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Der Umsatz von CO<sub>2</sub> in diesen Plots wird als das Verhältnis der experimentell bestimmten Werte zum Gleichgewichts-Umsatz ( $X(\text{CO}_2)/X(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$ ) dargestellt. Der Gleichgewichtsumsatz wurde für jede Reaktionsbedingung einzeln berechnet (Tabelle A 3). Die derartige Normierung ermöglicht eine angemessene Analyse der Effekte von Temperatur, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis und Gesamtdruck auf die Selektivitäts-Umsatz-Profile unter Berücksichtigung thermodynamischer Limitierungen. In allen durchgeführten katalytischen Tests in Abbildung 15a-c sinkt die Selektivität zu Methanol zunächst mit steigendem CO<sub>2</sub>-Umsatz (= sinkenden GHSV-Werten bzw. Erhöhung der Kontaktzeit) und steigt dann wieder mit weiter ansteigendem CO<sub>2</sub>-Umsatz, sodass ein Selektivitätsminimum bei einem experimentell bestimmten CO<sub>2</sub>-Umsatz zwischen 10 und 15 % (Abbildung A 10) entsteht. Die beschriebene Abhängigkeit wurde nicht nur bei CuZnAlO<sub>x</sub> beobachtet, sondern ebenfalls mit anderen Katalysatoren in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung, bei denen zum Vergleich Selektivitäts-Umsatz-Kurven über einen weiten CO<sub>2</sub>-Umsatz aufgezeichnet wurden, sobald der Umsatzbereich von 10-15 % erreicht wurde. Bei den anderen Katalysatoren handelt es sich um CuZnZrO<sub>x</sub> (Synthese analog zu CuZnAlO<sub>x</sub> durch Oxalat-Fällung) und CuZn/TiZrO<sub>x</sub> (Synthese durch Imprägnierung). Die Ergebnisse werden in Abbildung 17 gezeigt. Außerdem ist dieses generelle Abhängigkeitsmuster inklusive Selektivitätsminimum in beiden verwendeten Messanlagen für die Messungen bei bis zu 20 oder 50 bar (Abbildung 15c) gleich. Mit diesen Daten kann somit von einer universellen und reproduzierbaren Beobachtbarkeit ausgegangen werden.

Die Selektivität zu CO (Abbildung 16) folgt im Vergleich zu der Selektivität zu CH<sub>3</sub>OH dem genau gegensätzlichen Trend; mit steigendem CO<sub>2</sub>-Umsatz steigt auch die CO-Selektivität, bis es bei CO<sub>2</sub>-Umsätzen zwischen 10 und 15 % zu einem Selektivitätsmaximum kommt und die Selektivität mit weiter steigendem Umsatz sinkt. Diesem Trend folgend beträgt die CO-Selektivität bei dem kleinsten verwendeten GHSV-Wert von 280 ml·h<sup>-1</sup>·g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> nur 7 % bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 55 % des Gleichgewichtsumsatzes von, einem Druck von 50 bar, einer Temperatur von 200 °C und mit einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3. Damit beträgt die Selektivität zu Methanol 93 % bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 18,9 % (Abbildung A 10). Eine derart herausragende Performance wurde zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht in der Fachliteratur

dokumentiert. Ein Vergleich mit anderen bei gleichem Reaktionsdruck auf aktuell höchstem Niveau performenden Katalysatoren ist in Abbildung 15d dargestellt. Für die Auswahl der Katalysatoren in diesen Vergleich wurden insgesamt 1028 katalytische Tests aus der Literatur miteinander verglichen. Bei dem Vergleich mit unseren Ergebnissen ist zusätzlich herauszustellen, dass es sich dabei um einen Katalysator handelt, an dem keine speziellen oder aufwendigen physikochemischen Anpassungen vorgenommen wurden und welcher auf einer einfachen Synthese per Fällungsreaktion aus nichtedlen Metallen beruht. Selbst mit In- und Pd-basierten Katalysatoren wurden bislang keine derartigen Leistungen erzielt. (Tabelle A 4) Die beispiellose Performance konnte vornehmlich durch ungewöhnlich niedrige GHSV-Werte erreicht werden. Typischerweise werden Raumgeschwindigkeiten von etwa 2500-55000  $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$  verwendet[2] und eine übliche und bekannte Beobachtung in diesem GHSV-Bereich war bislang nur, dass bei Verringerung der GHSV zwar der  $\text{CO}_2$ -Umsatz steigt aber die Selektivität zu Methanol sinkt.[189, 190] Der gezeigte Effekt des Selektivitätsminimums ab geringeren GHSV-Werten ist neu.

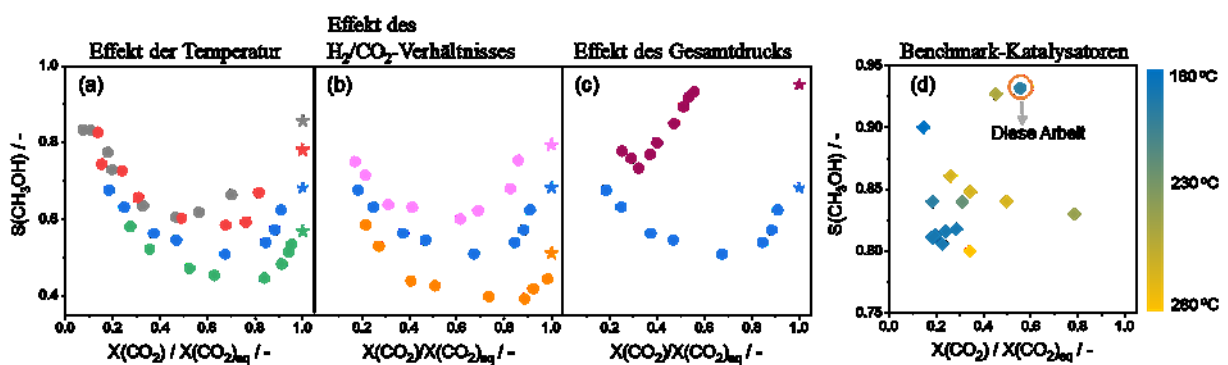


Abbildung 15: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung für  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung am  $\text{CuZnAlO}_x$ -Katalysator, getestet (a) bei unterschiedlichen Temperaturen (180 (●), 190 (●), 200 (●) und 210 °C (●)) mit einem  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis von 3, (b) bei 200 °C und unterschiedlichen  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnissen von 2 (●), 3 (●) und 4 (●), (c) bei 200 °C und einem Reaktionsdruck von 20 (●) und 50 (●) bar. Die GHSV-Werte wurden zwischen 280 und 2530  $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$  variiert, um unterschiedliche  $\text{CO}_2$ -Umsätze zu erreichen. Die farbigen Sterne markieren die Werte für die Gleichgewichtselektivitäten. (d) zeigt den Vergleich des  $\text{CuZnAlO}_x$ -Katalysators mit anderen hoch performanten Katalysatoren aus der Fachliteratur. Nur Katalysatoren, die über 80 % Methanol-Selektivität bei einem  $\text{CO}_2$ -Umsatz über 5 % erreichten, wurden für den Vergleich ausgewählt. Die detaillierten Daten sind in Tabelle A 4 zu sehen.



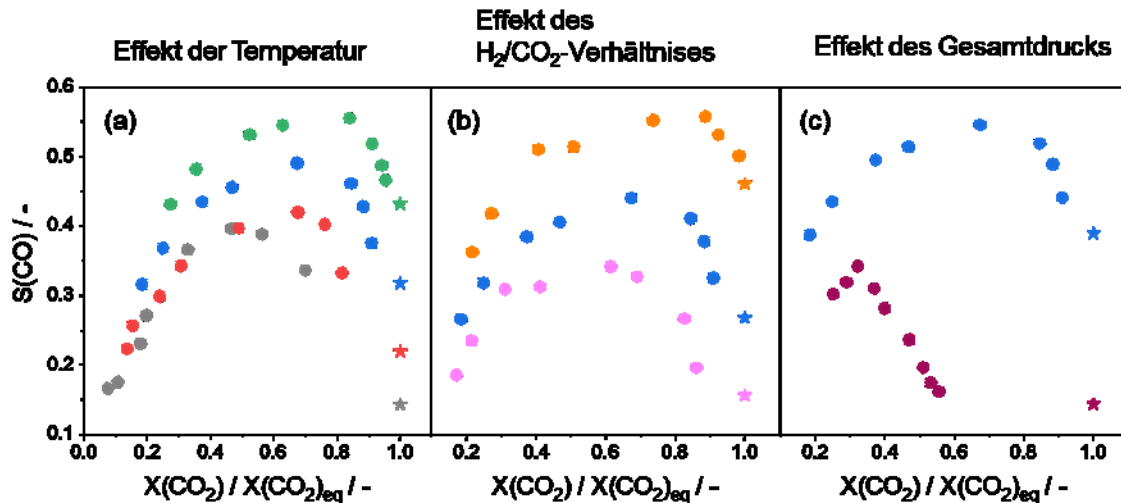


Abbildung 16: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung für CO aus der CO<sub>2</sub>-Hydrierung am CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator, getestet (a) bei unterschiedlichen Temperaturen (180 (●), 190 (●), 200 (●) und 210 °C (●)) mit einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3, (b) bei 200 °C und unterschiedlichen H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnissen von 2 (●), 3 (●) und 4 (●), (c) bei 200 °C und einem Reaktionsdruck von 20 (●) und 50 (●) bar. Die GHSV-Werte wurden zwischen 280 und 2530 ml·h<sup>-1</sup>·g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> variiert, um unterschiedliche CO<sub>2</sub>-Umsätze zu erreichen. Die farbigen Sterne markieren die Werte für die Gleichgewichtsselektivitäten.

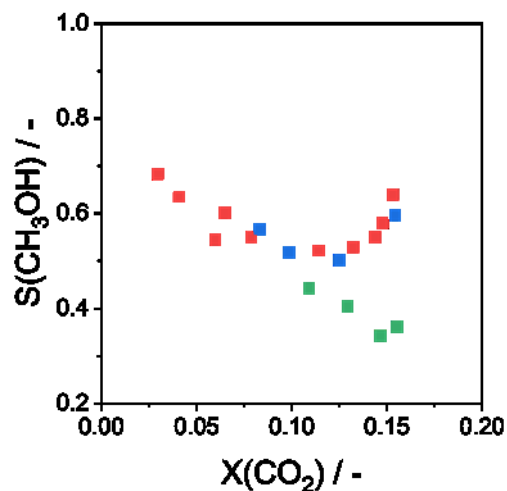


Abbildung 17: Abhängigkeit der CH<sub>3</sub>OH-Selektivität von dem CO<sub>2</sub>-Umsatz für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol an CuZnAlO<sub>x</sub> (■), CuZnZrO<sub>x</sub> (■) and CuZn/TiZrO<sub>x</sub> (■). Reaktionsbedingungen: T= 200°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3, p= 20 bar.

Aus den Selektivitäts-Umsatz-Verläufen in Abbildung 15a-c im abfallenden Bereich kann ein allgemeines Reaktionsschema der CO<sub>2</sub>-Hydrierung an CuZnAlO<sub>x</sub> abgeleitet werden. Bei der Extrapolation der Methanolsekivität auf  $X(\text{CO}_2)= 0$  ergibt sich ein Wert über 0. Das bedeutet, dass Methanol direkt aus CO<sub>2</sub> gebildet wird. Die gleiche Beobachtung wird für CO gemacht (Abbildung 16). CO<sub>2</sub> wird also parallel zu Methanol und gleichzeitig zu CO umgesetzt. Aus der sinkenden Methanolsekivität bei gleichzeitig steigender CO-Selektivität mit steigendem

CO<sub>2</sub>-Umsatz wird abgeleitet, dass Methanol im Reaktionsverlauf zu CO weiterreagiert bzw. zerfällt. Das Reaktionsschema mit zwei primären und einem sekundären Reaktionsweg aus Abbildung 9 ist demnach nicht nur, wie in Abschnitt 4.1.2 diskutiert, auf die CuZnIn<sub>y</sub>/MZrO<sub>x</sub>-Katalysatoren anwendbar, sondern auch auf den hier diskutierten CuZnAlO<sub>x</sub> Bulk-Katalysator. Auch an dem letztgenannten Katalysator verläuft die RWGS-Reaktion zu CO wesentlich langsamer als die parallele Reaktion von CO<sub>2</sub> zu Methanol, wie an der deutlich geringeren durch die Extrapolation zu erwartenden primären CO-Selektivität im Gegensatz zur primären Methanolsekktivität zu erkennen ist. Die Werte liegen bei etwa 10 % bzw. 90 %, demnach ist bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz nahe null die Rate der RWGS etwa neunmal langsamer als die der gewünschten Reaktion.

Die Positionen der Selektivitätsextrema für Methanol und CO in den Selektivitäts-Umsatz-Profilen (Abbildung 15a-c und Abbildung 16) verschieben sich zu höheren  $X(\text{CO}_2)/X(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$ -Werten mit einem Anstieg der Temperatur, mit abnehmendem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis und mit abnehmendem Gesamtdruck. Ein denkbarer Grund für diese Abhängigkeiten wäre das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts der RWGS-Reaktion. Dadurch würde diese verlangsamt oder vollständig unterbunden werden, während die Methanolsynthese -weit vom Gleichgewichtszustand entfernt- weiterläuft. Die Selektivität zu Methanol würde dadurch erhöht und die Selektivität zu CO (durch die RWGS-Reaktion) verringert werden. Um diese These zu prüfen, wurde das Verhältnis des experimentellen CO-Molenbruchs am Reaktorausgang zum entsprechenden zu erwartenden Gleichgewichtswert ( $\chi(\text{CO})/\chi(\text{CO})_{\text{eq,RWGS}}$ ) gegen die modifizierte Kontaktzeit ( $\text{s} \cdot \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ) aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die  $\chi(\text{CO})/\chi(\text{CO})_{\text{eq,RWGS}}$ -Werte zu jeder Kontaktzeit deutlich unter 1 sind, die RWGS-Reaktion ihr thermodynamisches Gleichgewicht demnach also zu keinem Zeitpunkt erreicht. Oberhalb bestimmter Kontaktzeiten ist sogar ein Abfall der  $\chi(\text{CO})/\chi(\text{CO})_{\text{eq,RWGS}}$ -Werte festzustellen. Es konnte also gezeigt werden, dass jegliche thermodynamischen Limitierungen als Erklärung für die ungewöhnliche Abhängigkeit der CH<sub>3</sub>OH- und CO-Selektivität von dem CO<sub>2</sub>Umsatz ausgeschlossen werden kann. Abschnitt 4.2.3 dient der Aufklärung der tatsächlichen Gründe für dieses Verhalten durch weitere kinetische Analysen.

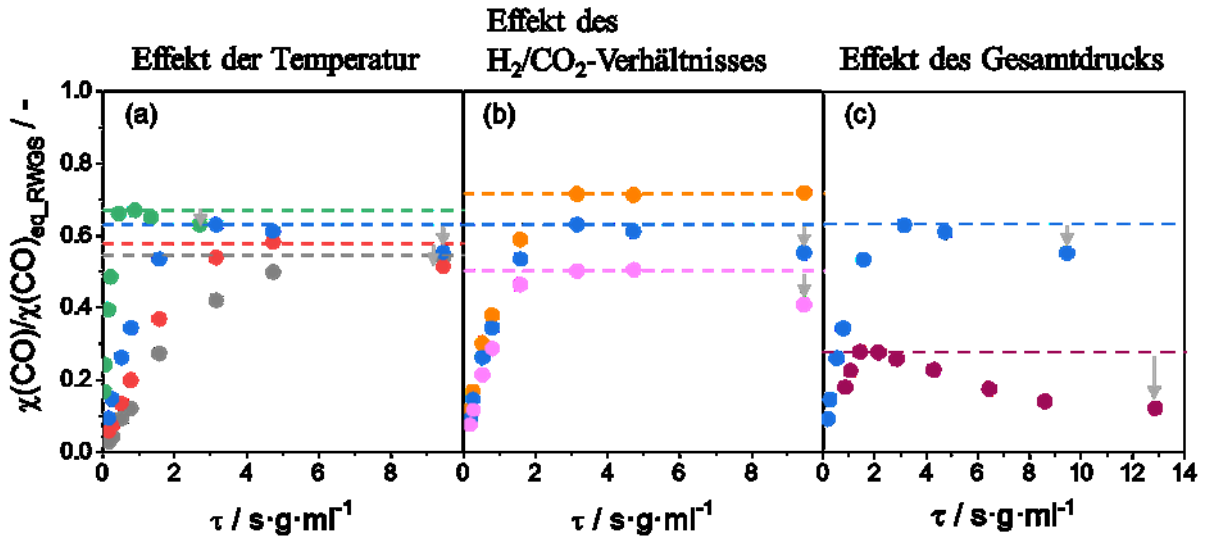


Abbildung 18: Die Abhängigkeit des Verhältnisses des CO-Molenbruchs am Reaktorausgang und des Gleichgewichts-Molenbruchs von CO von der Kontaktzeit bei (a) (180 (●), 190 (●), 200 (●) und 210°C (●)) mit  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  und 20 bar, (b) bei 200°C, mit  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnissen von 2 (●), 3 (●) und 4 (●) bei 20 bar und (c) at 200 °C,  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  und Gesamtdrücken von 20 (●) und 50 (●) bar.

Um den relativen Beitrag der sekundären  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Transformation zur Bildung von CO ( $r_2$  in Abbildung 9) offenzulegen, wurde das Verhältnis der Rate des  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Umsatzes zu CO zur Rate der RWGS-Reaktion ( $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}/r_{\text{CO}}^{\text{RWGS}}$ ) berechnet. Die Details der Berechnung sind in Abschnitt 3.4 zu finden. Das Verhältnis wurde graphisch gegen  $X(\text{CO}_2)/X(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$  aufgetragen und ist in Abbildung 19 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass dieses Verhältnis mit wachsendem  $\text{CO}_2$ -Umsatz steigt. Dies ist nur mit der steigenden Produktion von  $\text{CH}_3\text{OH}$ , welches wiederum zu CO umgesetzt wird, zu erklären. Der Anstieg kann hingegen thermodynamisch nicht durch eine Limitierung der RWGS-Reaktion erklärt werden, weil die CO-Konzentration am Reaktorausgang weit von dem thermodynamischen Gleichgewicht für diese Reaktion entfernt ist (Abbildung 18). Die CO-Bildung über die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Route ( $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ ) leistet den größeren Beitrag, sobald der Wert des Verhältnisses bei über 1 liegt. Dies wird bei jeder betrachteten Reaktionsbedingung an einem bestimmten Punkt erreicht. Eine weitere wichtige Beobachtung ist, dass, obwohl die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration am Reaktorausgang kontinuierlich mit wachsendem  $\text{CO}_2$ -Umsatz steigt (Abbildung 20), das  $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}/r_{\text{CO}}^{\text{RWGS}}$ -Verhältnis ab einem gewissen  $\text{CO}_2$ -Umsatz ein Maximum durchläuft, ab welchem mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Umsatz dann wieder der Anteil des via RWGS-Reaktion gebildeten CO zunimmt. Die Position des Maximums ist weit von dem Gleichgewichtsumsatz von  $\text{CO}_2$  entfernt und ist abhängig von der Temperatur (Abbildung 19a), dem  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis

(Abbildung 19b) und dem Gesamtdruck (Abbildung 19c). Eine plötzliche Beschleunigung der RWGS-Reaktion als Grund für die Abnahme des  $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}/r_{\text{CO}}^{\text{RWGS}}$ -Verhältnisses ab einem bestimmten  $\text{CO}_2$ -Umsatzpunkt kann ausgeschlossen werden, weil die Reaktionsgleichung (Gleichung 6) keinen Anlass gibt, eine derartige Reaktionsbeschleunigung durch eine bestimmte erreichte Produktkonzentration oder durch andere Faktoren anzunehmen. Eine wahrscheinlichere und plausiblere Erklärung ist somit die Unterdrückung der in der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung unerwünschten sekundären  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Transformation zu  $\text{CO}$ . Diese wird bei 50 bar über 50 % des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes nahezu vollständig blockiert (Abbildung 19c), womit die Bildung von Methanol und die RWGS-Reaktion ( $r_1$  und  $r_1'$  in Abbildung 9) die einzigen verbleibenden Reaktionen sind. Diese Beobachtung eröffnet eine plausible Erklärung für die Existenz des Methanol-Selektivitätsminimums (Abbildung 15a-c und Abbildung 17) durch Inhibierung der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zersetzung ab einem bestimmten  $\text{CO}_2$ -Umsatz und eine damit einhergehende Steigerung der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Selektivität. Die genauen Gründe für diese Inhibierung werden im Abschnitt 4.2.3 diskutiert.

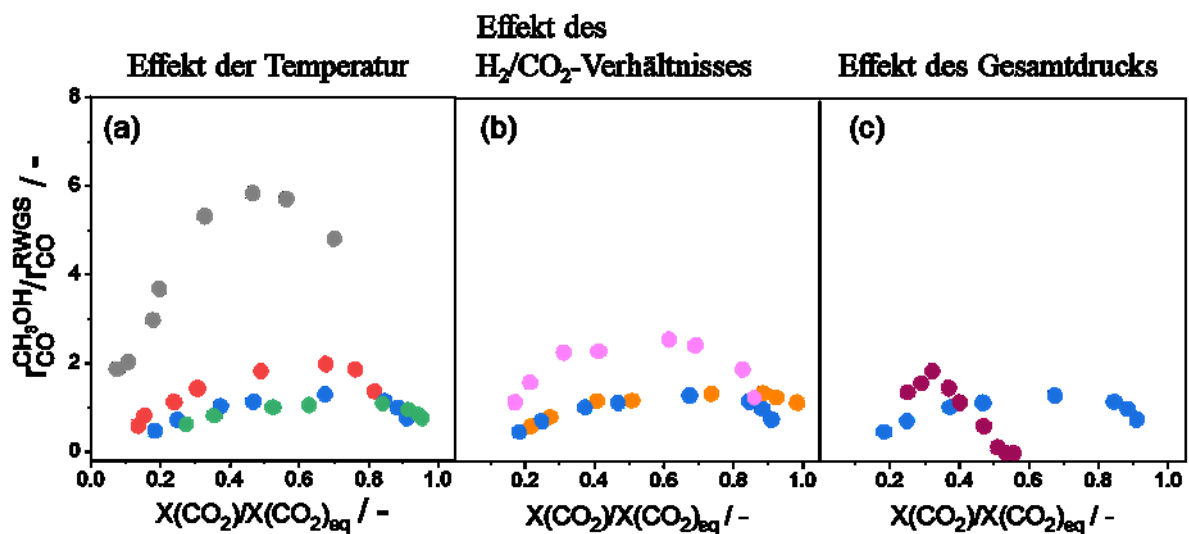


Abbildung 19: Das Verhältnis der  $\text{CO}$ -Bildungsrate aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu der Rate aus  $\text{CO}_2$  während der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung am  $\text{CuZnAlO}_x$ -Katalysator getestet (a) bei 20 bar mit  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  bei verschiedenen Temperaturen (180 (●), 190 (●), 200 (●) und 210°C (●)), (b) bei 200 °C und 20 bar mit  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnissen von 2 (●), 3 (●) und 4 (●), (c) bei 200 °C und  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  bei 20 (●) und 50 (●) bar. Die GHSV-Werte wurden zwischen 280 und 2530  $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$  variiert, um unterschiedliche  $\text{CO}_2$ -Umsätze zu erreichen.

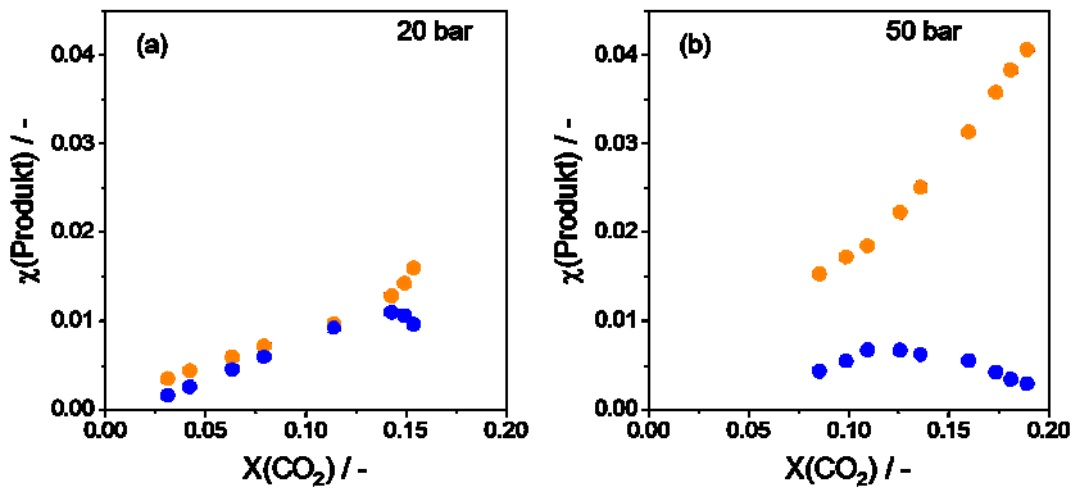


Abbildung 20: Die Molenbrüche der Hauptprodukte ( $\text{CH}_3\text{OH}$  (●);  $\text{CO}$  (●)) am Rektorausgang während der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methanol bei (a) 20 bar und (b) 50 bar.  $T = 200^\circ\text{C}$ , Die Feedgaszusammensetzungen sind  $p(\text{H}_2):p(\text{CO}_2):p(\text{N}_2) = 6:2:4$  bei 20 bar und  $9:3:1$  bei 50 bar.

Neben der Abhängigkeiten der  $\text{CO}$ -Bildungsgeschwindigkeiten durch RWGS oder aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  vom  $\text{CO}_2$ -Umsatz (Abbildung 19) wurde weiterhin untersucht, wie sich diese beiden herausgestellten und diskutierten Reaktionsgeschwindigkeiten entlang des Katalysatorbetts während der Reaktion entwickeln. Dazu wurden fünf parallel betriebene Reaktoren mit unterschiedlich großen Katalysatorbetten des gleichen Katalysators beladen, um unterschiedliche räumliche Segmente des größten Katalysatorbetts (900 mg) zu simulieren. Ein Schema des experimentellen Aufbaus zur Simulation der Katalysatorbett-Abschnitte ist in Abbildung 5 zu sehen. Die so genannten segmentalen Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$  und  $r_{\text{CO}}^{\text{RWGS}}$  für jeden so simulierten Abschnitt des Katalysatorbetts wurden nach Gleichung 22 berechnet und sind in Abbildung 21 dargestellt.  $r_{\text{CO}}^{\text{RWGS}}$  sinkt in Richtung des Rektorausgangs von jedem Segment zu Segment, weil die Partialdrücke von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  aufgrund deren Abreaktion abnehmen und demzufolge der Übergang von differentiellen zu integralen Reaktorbedingungen vonstattengeht (Abbildung 21a-b). Die RWGS-Reaktion kommt etwa ab der Hälfte des Katalysatorbetts nahezu vollständig zum Erliegen.  $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$  steigt zunächst vom Anfang des Katalysatorbetts in Richtung der tieferen Schichten, bis die Rate ein Maximum zwischen den ersten 5,6 und 16,7 % der größten Katalysatorschicht von 900 mg durchläuft (Abbildung 21c-d). Die Präsenz dieses Maximums unterstützt die weiter oben diskutierte Annahme, dass es während der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methanol zu einer konsekutiven Transformation von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  $\text{CO}$  kommt. Der anfängliche  $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ -Anstieg ist demnach auf die entlang des Katalysatorbetts zunächst steigende  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration zurückzuführen,

während der anschließende  $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ -Abfall durch die sinkende  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration aufgrund der Transformation von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  $\text{CO}$  und die integrale Reaktorführung verursacht wird. Ähnlich zu  $r_{\text{CO}}^{\text{RWGS}}$  nimmt auch  $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$  Werte von praktisch null in der unteren Hälfte der Katalysatorschichten an. Im Gegensatz dazu fällt die Reaktionsrate des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $r(\text{CH}_3\text{OH})$ ) nicht vollständig auf null, auch nicht in der letzten Katalysatorschicht (Abbildung 21e-f). Die Abhängigkeiten der Entstehungsraten von  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  entlang des Katalysatorbetts legen den Schluss nahe, dass unterschiedliche Zentren an den jeweiligen Reaktionen beteiligt sind; Wenn die Zentren am Ende des Katalysatorbetts für die Entstehung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  noch aktiv sind, sollten sie es auch für die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  $\text{CO}$  sein, wenn es die gleichen wären.

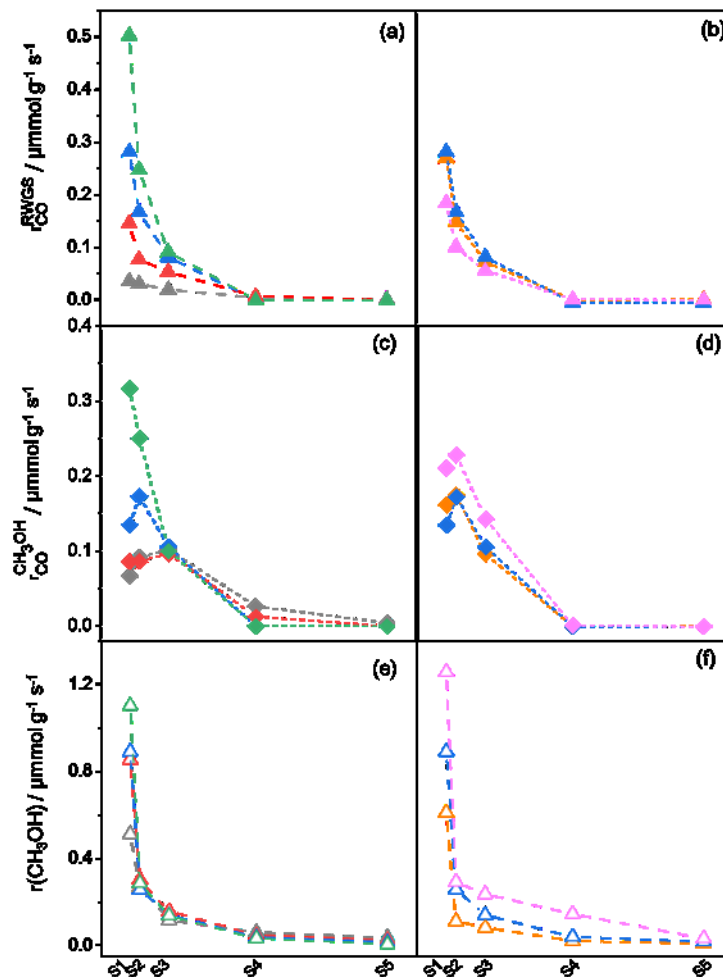


Abbildung 21: Die segmentalen Reaktionsgeschwindigkeiten von (a, b)  $r_{\text{CO}}^{\text{RWGS}}$  (volle Dreiecke) und (c, d)  $r_{\text{CO}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$  (volle Rauten), (e, f)  $r(\text{CH}_3\text{OH})$  (offene Dreiecke) am  $\text{CuZnAlO}_x$ -Katalysator, getestet bei (a, c) verschiedenen Temperaturen (180 °C ( $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\triangle$ ), 190 °C ( $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\triangle$ ), 200 °C ( $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\triangle$ ) und 210 °C ( $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\triangle$ )) mit  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  und (b, d, f) bei 200 °C mit einem Reaktionsfeed mit verschiedenen  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnissen von 2 ( $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\triangle$ ), 3 ( $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\triangle$ ) und 4 ( $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\triangle$ ). Die GHSV-Werte wurden zwischen 280 und 20530  $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$  variiert.

### 4.2.3 Verhinderung der CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung zu CO

Auf Basis des Reaktionsschemas zur Produktbildung in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol (Abbildung 9) wurden drei verschiedene mögliche Hypothesen für die Gründe, warum die CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung zu CO ( $r_2$ ) im Vergleich zur CH<sub>3</sub>OH-Entstehung ( $r_1$ ) oberhalb eines bestimmten CO<sub>2</sub>-Umsatzes nachlässt, aufgestellt und anschließend überprüft. Diese Hypothesen sind:

1. Eine reaktionsinduzierte Restrukturierung des Katalysators im Verlauf der Reaktion könnte für ein verändertes katalytisches Verhalten sorgen, welches die CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung verhindert.
2. Wasser könnte in bestimmten Konzentrationen die Entstehung von CH<sub>3</sub>OH fördern, sobald diese Konzentration ab einem bestimmten CO<sub>2</sub>-Umsatz erreicht ist. Eine derartige Begünstigung wurde bereits für einen CuZnZrO<sub>x</sub>-Katalysator vorgeschlagen.[191] In diesem Fall müsste die Förderung zu einer im Vergleich zur CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung schnelleren CH<sub>3</sub>OH-Entstehung führen.
3. Die Synthese von CH<sub>3</sub>OH und dessen sekundäre Weiterreaktion zu CO finden, wie bereits in Abschnitt 4.2.2 gezeigt wurde, an unterschiedlichen aktiven Reaktionszentren statt. Die Zentren, die für die letztgenannte Reaktion zuständig sind, könnten ab einem bestimmten Partialdruck von CH<sub>3</sub>OH und/oder Wasser gesättigt sein, während keine Sättigung für die Zentren zur CH<sub>3</sub>OH-Erzeugung erzielt wird. Dies würde dafür sorgen, dass die Selektivität zu Methanol steigt.

#### 4.2.3.1 Physikochemische Eigenschaften des CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysators

Die erste Hypothese zur Inhibierung der CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung durch eine Restrukturierung des Katalysators im Verlauf der Reaktion kann ausgeschlossen werden, weil sich die Selektivität zu CH<sub>3</sub>OH nicht in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ändert. Vielmehr wird die Selektivität bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen nur von dem CO<sub>2</sub>-Umsatz beeinflusst und kann unabhängig von der Zeit, die sich der Katalysator im Reaktionsgemisch befindet, durch alleinige Änderung der Kontaktzeit auf unterschiedliche Werte hin- und hergewechselt werden (Abbildung 22). Dennoch wurde der CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator in frischer, reduktiv vorbehandelter sowie gebrauchter Form durch diverse Methoden charakterisiert, um tiefere Einblicke in die strukturellen Eigenschaften und Veränderungen zu erhalten.

Die spezifische BET-Oberfläche des Katalysators verringert sich leicht von 37,1 auf 30,8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> nach 1900 Stunden im Fluss des Reaktionsgemischs mit H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 9/3/1 bei

$p=20-50$  bar,  $T=180-250$  °C und  $GHSV=280-4220$  ml h<sup>-1</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>. Dies bleibt ohne großen Einfluss auf die Katalysatorperformance und es wurde nur ein geringer Abfall des CO<sub>2</sub>-Umsatzes von 3 % und der CH<sub>3</sub>OH-Selektivität von 1,4 % gemessen (Abbildung 22).

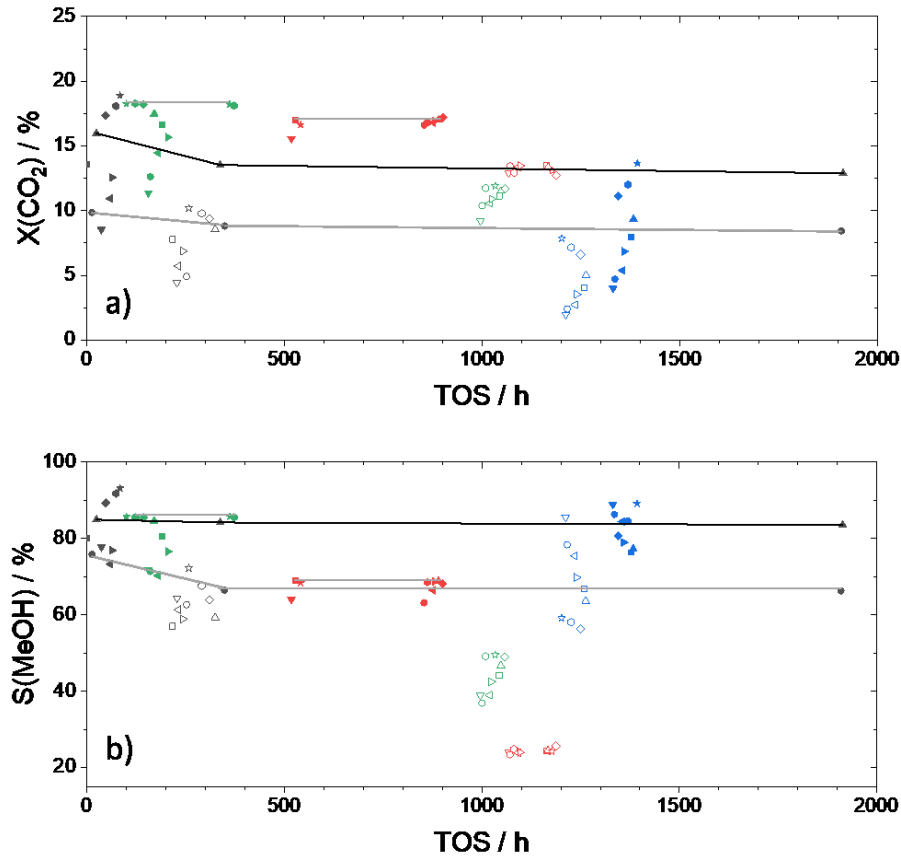


Abbildung 22: (a) CO<sub>2</sub>-Umsatz und (b) Methanol-Selektivität in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol am CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator mit einem Reaktionsgasfeed von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=9/3/1 während ca. 1900 h im Fluss unter verschiedenen Reaktionsbedingungen: GHSV= 280 (★), 420 (●), 560 (◆), 840 (▲), 1260 (■), 1680 (►), 2520 (◄), 3360 (●) und 4220 (▼) ml h<sup>-1</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>. P= 20 (offene Symbole) und 50 (geschlossene Symbole) bar. T= 180 (blau), 200 (schwarz), 225 (grün) und 250 (rot) °C. Die verbundenen Symbole entsprechen den gleichen Reaktionsbedingungen. TOS= „time on stream“, d.h. Zeit im Fluss.

Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 23) des frischen Katalysators zeigt die für monoklines CuO und hexagonales ZnO charakteristischen Reflexe. Das Al konnte in keiner Form in einer kristallinen Phase identifiziert werden. Nach der reduktiven Behandlung, die vor den Reaktionen stattfand, wurde das CuO vollständig zu metallischem Cu reduziert, während sich die restlichen Reflexe in dem Diffraktogramm nicht änderten. Nach den CO<sub>2</sub>-Hydrierungsexperimenten bei 20 bar mit verschiedenen Temperaturen und H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnissen wurde nach 188 h Reaktionszeit keine Änderung der kristallinen Phasen festgestellt und es wurden nur Cu<sup>0</sup> und ZnO identifiziert. Nach den 1900 h Reaktionszeit bei



den unterschiedlichen Bedingungen und Drücken bis zu 50 bar wurde hingegen ein großer Teil des metallischen Cu zu CuO und Cu<sub>2</sub>O oxidiert. Außerdem wurde Al in Form der kristallinen CuAlO<sub>2</sub>-Phase sichtbar. Diese deutlichen Strukturänderungen scheinen allerdings weder von Vorteil noch von deutlichem Nachteil zu sein, da, wie bereits im Zusammenhang mit der spezifischen BET-Oberfläche erwähnt, keine starke Änderung des CO<sub>2</sub>-Umsatzes oder der CH<sub>3</sub>OH-Selektivität festgestellt wurde.

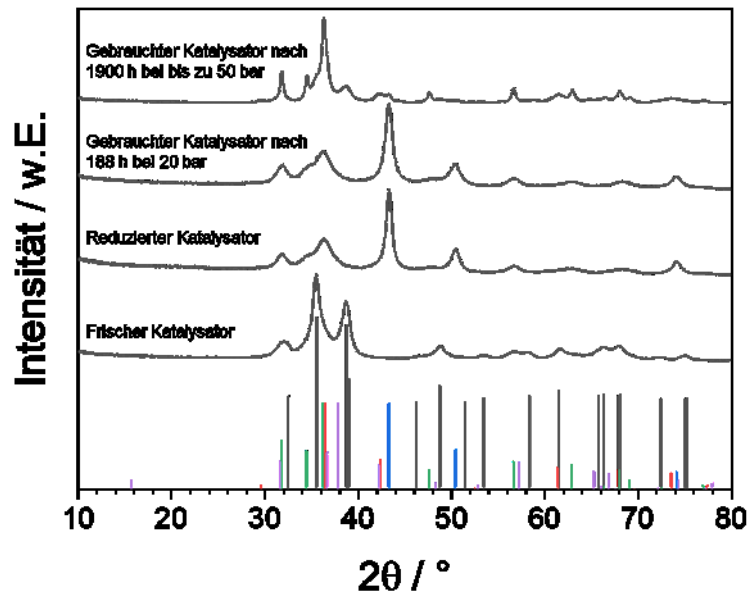


Abbildung 23: XRD-Spektren des frisch synthetisierten, reduzierten und gebrauchten CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysators. Schwarz: CuO. Rot: Cu<sub>2</sub>O. Blau: Cu. Lila: CuAlO<sub>2</sub>. Grün: ZnO.

Um die sauren Eigenschaften des frischen und gebrauchten Katalysators zu untersuchen, wurden NH<sub>3</sub>-TPD-Experimente durchgeführt (Abbildung 24). Es wurden keine signifikanten Änderungen der stark sauren Zentren (NH<sub>3</sub>-Desorption zwischen 400-500 °C) beobachtet, während die beim frischen Katalysator vorhandenen schwach sauren Zentren (NH<sub>3</sub>-Desorption zwischen 200-400 °C) nach der Reaktion verschwanden.

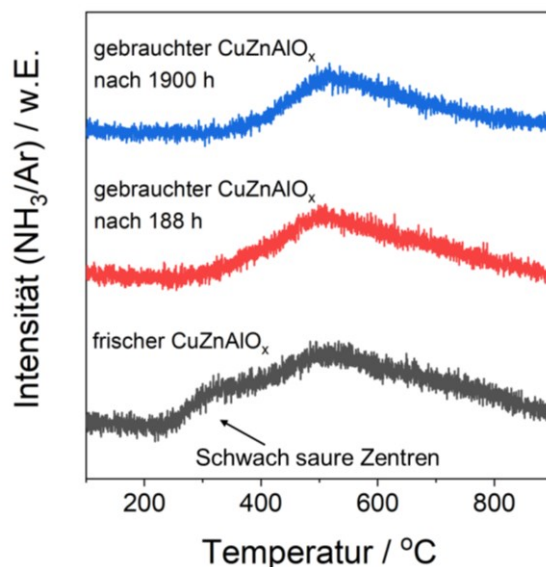


Abbildung 24: NH<sub>3</sub>-TPD-Profile des frisch synthetisierten und gebrauchten CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysators in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung nach 188 h Reaktionszeit bei H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3/1, p= 20-50 bar, T= 180-250 °C und GHSV= 280-4220 ml h<sup>-1</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> sowie nach 1900 h Reaktionszeit bei H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 2/1-4/1, p= 20 bar, T= 180-210 °C und GHSV= 280-25520 ml h<sup>-1</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>.

Die Oberflächenkonzentrationen und Oxidationszustände von Cu, Zn und Al im frischen, reduzierten sowie im Katalysator nach 1900 h Reaktionszeit wurden durch XPS-Experimente erschlossen (Abbildung 25). Die Oberflächenkonzentration von Cu, Zn und Al des frischen Katalysators beträgt jeweils 14,0, 24,4 bzw. 2,5 at%. Cu liegt ausschließlich als Cu(II) vor, was durch die charakteristischen Satelliten in der Cu2p-Bereich[192] (Abbildung 25a) gezeigt wird. Nach der reduktiven Vorbehandlung wurde CuO vollständig in Cu<sub>2</sub>O oder metallisches Cu, welche wegen ihrer fast identischen XP-Spektren nicht eindeutig voneinander unterschieden werden können, transformiert. Allerdings deuten die kleinen Satellit-Signale auf Cu<sub>2</sub>O als hauptsächlichen Oxidationsstatus hin (Abbildung 25d). Die Oberflächenkonzentrationen auf dem reduzierten Katalysator liegen bei 13,0, 21,9 und 6,8 at% für Cu, Zn bzw. Al. Im gebrauchten Material nach 1900 h Reaktionszeit bei bis zu 50 bar ist die Oberflächenkonzentration ist die Oberflächenkonzentration von Zn 11,0 at%, während die Konzentrationen von Cu und Al 24,0 at% bzw. 4,6 at% betragen. Nur ein kleiner Teil des Cu (ca. 18 %) lag nach dem Gebrauch noch in Form von Cu(0) oder Cu(I) vor, wohingegen der größte Anteil des zuvor reduzierten Kupfers zu Cu(II) re-oxidiert wurde (Abbildung 25g). Die Zinkspezies auf der Oberfläche behalten durchgehend den Oxidationsstatus +2 im frischen, reduzierten sowie gebrauchten Katalysator. Für mehr Details zu den Oberflächenkonzentrationen der Elemente siehe Tabelle A 5.

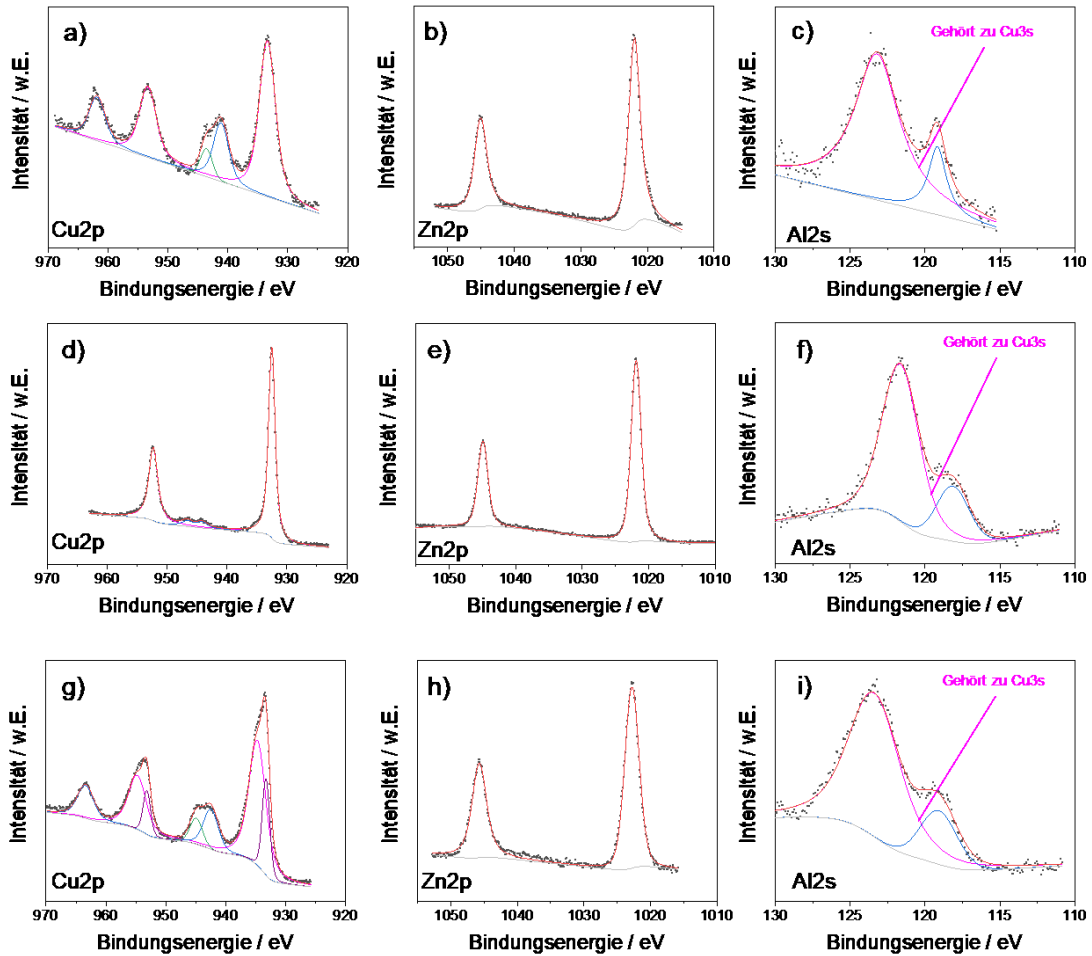


Abbildung 25: Cu2p-, Zn2p und Al2s-XP-Spektren des frisch synthetisierten (a-c), reduzierten (d-f) und des gebrauchten Katalysators nach 1900 h Reaktionszeit (g-i) CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysators. In jedem Spektrum ist die rote Linie die Summe der einzelnen Spektren. Die hellgraue Linie ist der Untergrund.

#### 4.2.3.2 Wassereinfluss auf die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol

Um die zweite Hypothese zum Ursprung des in Abbildung 15 abgebildeten Methanol-Selektivitätsminimums (nämlich die Hypothese der Begünstigung der CH<sub>3</sub>OH-Entstehung durch Erreichen einer kritischen Wasserkonzentration) zu überprüfen, wurden eine Reihe zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Hydrierversuche bei 200 °C mit einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3 und zusätzlichem Wasser im Feed in jeweils unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Die Reaktionsreihe wurde mit der höchsten im Feed verwendeten Wasserkonzentration (0,65 vol%) gestartet. Diese Konzentration entspricht knapp der Hälfte der Wassermenge, die während der CO<sub>2</sub>-Hydrierreaktion am Methanol-Selektivitätsminimum (Abbildung 15a-c) entsteht (etwa 1,7 vol%). In den darauffolgenden Reaktionen wurde die Wasserkonzentration jeweils schrittweise reduziert, bis die Reaktion ohne hinzugefügtes Wasser durchgeführt wurde. Die

Selektivitäts-Umsatz-Kurven dieser Tests sind in Abbildung 26 dargestellt. Es ist eindeutig ein negativer Effekt von Wasser auf den  $\text{CO}_2$ -Umsatz und die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Selektivität zu erkennen. Insbesondere die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Selektivität sinkt weiter, je mehr Wasser dem Feed zugesetzt wird. Dies steht im Einklang mit dem förderlichen Effekt von Wasser auf die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Abbildung 28). Demzufolge fördert Wasser nicht die Selektivität zu Methanol, sondern beschleunigt dessen Zersetzung bei allen untersuchten  $\text{CO}_2$ -Umsätzen. Allerdings existiert das Minimum der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Selektivität in Abhängigkeit vom  $\text{CO}_2$ -Umsatz weiterhin, ungeachtet dessen, ob und wie viel Wasser im Reaktionsfeed vorhanden ist. Die Lage dieses Minimums wird jedoch zu geringeren  $\text{CO}_2$ -Umsätzen verschoben, je höher der Wasseranteil ist (Abbildung 26). Außerdem ist der negative Wassereffekt bei hohen  $\text{CO}_2$ -Umsätzen weniger stark ausgeprägt.

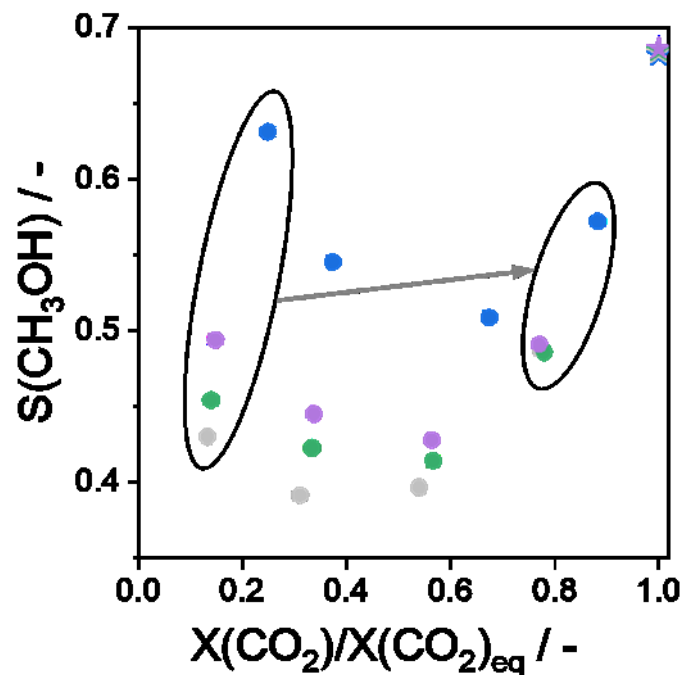


Abbildung 26: Selektivitäts-Umsatz-Beziehungen für  $\text{CH}_3\text{OH}$  während der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung an einem  $\text{CuZnAlO}_x$ -Katalysator bei  $200\text{ °C}$  und  $20\text{ bar}$  mit einem  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis von 3 ohne (●) und mit 0,65 (●), 0,45 (●) und 0,2 vol% (●) zusätzlichem Wasser im Reaktionsgemisch. Die farbigen Sterne stehen für die Gleichgewichts-Selektivitätswerte.

#### 4.2.3.3 Tests zur Methanolzersetzung

Um die dritte Hypothese zu prüfen, das heißt, ob die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  $\text{CO}$  wegen einer Sättigung der entsprechenden aktiven Zentren verlangsamt wird, wurde eine Reihe von Tests mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Stickstoff in jeweils verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Diese Reaktionsgemische wurden bei  $200\text{ °C}$  und  $20\text{ bar}$  über den  $\text{CuZnAlO}_x$ -Katalysator geleitet.

Dabei wurden CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Dimethylether (DME) und höchstwahrscheinlich Methylformiat als Reaktionsprodukte gefunden. DME, Methylformiat und Formaldehyd wurden auch als Produkte in anderen Studien zur CH<sub>3</sub>OH-Umsetzung an unterschiedlichen Cu-Katalysatoren beobachtet.[193] CO<sub>2</sub> wurde wahrscheinlich durch die Water-Gas-Shift (WGS) Reaktion, also die Rückreaktion der RWGS-Reaktion, aus den primär gebildeten Produkten CO und H<sub>2</sub>O erzeugt. Damit wird gezeigt, dass die Zersetzung von CH<sub>3</sub>OH während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung bei den Testbedingungen mit einem Druck von 20 bar möglich ist. Außerdem wurde die Reaktionsgeschwindigkeit des CH<sub>3</sub>OH-Umsatzes zu den Kohlenstoffoxiden (CO<sub>x</sub>) berechnet und in Beziehung zu den eingesetzten CH<sub>3</sub>OH-Stoffkonzentrationen am Reaktoreingang gesetzt (Abbildung 27). Die Normierung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde zugunsten einer erleichterten Analyse der Geschwindigkeit im Verhältnis zum Methanolgehalt vorgenommen. Die normierte Reaktionsgeschwindigkeit fällt mit steigender CH<sub>3</sub>OH-Konzentration. Dieses Verhalten deutet auf eine Sättigung der aktiven Zentren, die für den Umsatz von CH<sub>3</sub>OH zu CO verantwortlich sind, mit steigender CH<sub>3</sub>OH-Konzentration hin. Auf dieser Grundlage schließen wir, dass der Grund für die steigende CH<sub>3</sub>OH-Selektivität bei der CO<sub>2</sub>-Hydrierung ab einem bestimmten CO<sub>2</sub>-Umsatz (Abbildung 15a-c) tatsächlich die Stagnierung der ungewünschten CO-Bildung aus CH<sub>3</sub>OH durch Sättigung der entsprechenden aktiven Zentren ist. Im Gegensatz dazu findet die gewünschte Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>3</sub>OH an anderen nicht gesättigten Zentren statt und dadurch verläuft diese weiter mit steigendem CO<sub>2</sub>-Umsatz.

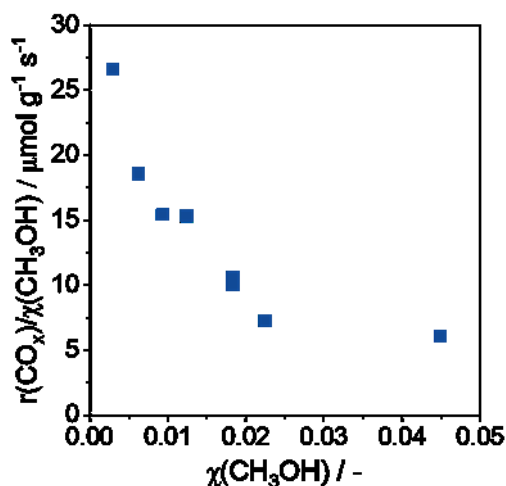


Abbildung 27: Die normierte (bezogen auf die CH<sub>3</sub>OH-Molenfrühe am Reaktoreingang) Reaktionsgeschwindigkeit der CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung zu CO<sub>x</sub> am CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator aufgetragen gegen den CH<sub>3</sub>OH-Molenbruch in N<sub>2</sub> am Reaktoreingang. Reaktionsbedingungen: T= 200 °C, p= 20 bar.

## **Einflüsse von H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Gesamtdruck auf die Zersetzung von CH<sub>3</sub>OH**

Um tiefere mechanistische und kinetische Einblicke in die Zersetzung und Umwandlung des Methanols zu erhalten, wurden weitere ausführlichere CH<sub>3</sub>OH-Zersetzungstests am CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator in Abwesenheit oder Anwesenheit von H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> und bei 1,5 und 3 bar durchgeführt. H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> wurden dabei genutzt, um das chemische Reaktionsumfeld während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung nachzustellen. Die Feed-Konzentration von CH<sub>3</sub>OH wurde auf 5 bzw. 10 vol% und die Konzentration von H<sub>2</sub> auf 50 vol% eingestellt. Das Verhältnis von CH<sub>3</sub>OH zu H<sub>2</sub>O lag bei 1:1, was in der direkten Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub> (Gleichung 8) ein zu erwartender Wert ist, wenn die RWGS-Reaktion nicht in Betracht gezogen wird. Diese Näherung wurde gemacht, weil der Beitrag der RWGS-Reaktion, wie in Abschnitt 4.2.2 diskutiert wurde, nur etwa 10 % des gesamten CO<sub>2</sub>-Umsatzes ausmacht.

Bei der Methanolzersetzung am CuZnAlO<sub>x</sub> in Abwesenheit von zugesetztem Wasser wurden, (wie bei den Tests bei 20 bar) CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Dimethylether (DME) und höchstwahrscheinlich Methylformiat als Reaktionsprodukte gefunden. Wenn allerdings während unserer CH<sub>3</sub>OH-Zersetzungstests Wasser im Feed hinzugesetzt wurde, konnte weder DME noch Methylformiat identifiziert werden (Abbildung A 11). Als Grund für die Abwesenheit der Substanzen kann deren schnelle vollständige Umsetzung mit Wasser ausgeschlossen werden. Wäre dies der Fall, sollten sie zumindest bei kurzen Kontaktzeiten in Spuren zu sehen sein. Außerdem wurden separate Test zur Umsetzung von DME mit Wasser bei reaktionsrelevanten Bedingungen durchgeführt, wobei bestätigt werden konnte, dass es dabei zu keiner Umsetzung von DME kommt. Eine Erklärung für die Abwesenheit von DME und Methylformiat bei der Anwesenheit von Wasser während der Experimente zur Methanolzersetzung wird in später in diesem Abschnitt gegeben.

In Abbildung 28 werden die CH<sub>3</sub>OH-Umsätze und die Verhältnisse der CO- zu CO<sub>2</sub>-Ausbeuten bei der CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung ohne und mit Wasser gegenübergestellt. Darin ist zu erkennen, dass Wasser einen positiven Einfluss auf den gesamten CH<sub>3</sub>OH-Umsatz zu CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> hat. Außerdem wird mit Wasser deutlich mehr CO<sub>2</sub> als CO gebildet, während ohne Wasser von diesen beiden Produkten nur CO aus der Zersetzung entsteht. Dies ist dadurch zu erklären, dass mit Wasser die WGS-Reaktion ablaufen kann, durch die CO<sub>2</sub> aus CO und H<sub>2</sub>O gebildet wird. In Abbildung 29a sind die Ausbeuten von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> in der CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung mit zugesetztem Wasser in Abhängigkeit der Kontaktzeit dargestellt. Darin ist zu sehen, dass die Ausbeuten der genannten Produkte mit Erhöhung der Kontaktzeit zunehmen.

Auch hier ist die Dominanz der CO<sub>2</sub>-Selektivität aus der WGS-Reaktion gegenüber der CO-Selektivität klar erkennbar. Darüber hinaus wird die Bildung der Kohlenstoffoxide von der Bildung großer Mengen Wasserstoff begleitet, welches bei dem Zersetzungsprozess übrigbleibt. Wenn dem CH<sub>3</sub>OH-Feed H<sub>2</sub> zugesetzt wird, wird dadurch die Ausbeute der Kohlenstoffoxide und damit der Umsatz von CH<sub>3</sub>OH deutlich inhibiert (Abbildung 29b-c). Dies ist mit der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung des Edukts (CH<sub>3</sub>OH) nach dem Prinzip von Le Chatelier zu erklären.

Der Einfluss des Reaktionsdrucks auf die Zersetzung von Methanol wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurde die Reaktion zusätzlich bei einem Druck von 3 bar durchgeführt und die Ausbeuten von CO<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub> mit denen bei 1,5 bar verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 zu sehen. Eine Erhöhung des Gesamtdrucks verursacht demnach eine Abnahme der Bildung dieser Produkte, weil die Gesamtzahl der Moleküle durch die Reaktion zunimmt und der Druck als äußerer Zwang das Reaktionsgleichgewicht in Richtung des Edukts Methanol verschiebt.

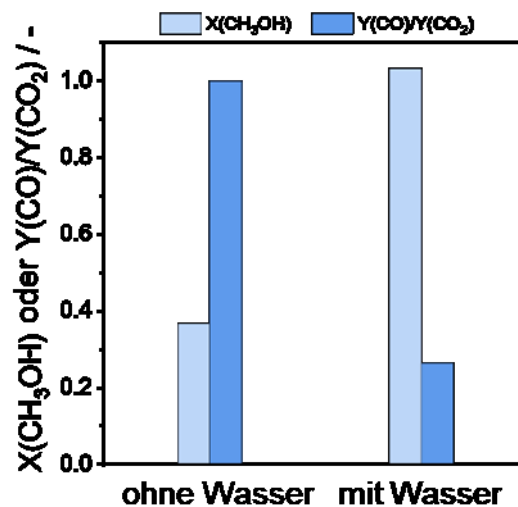


Abbildung 28: Der Umsatz von Methanol ( $X(\text{CH}_3\text{OH})$ ) und das Verhältnis der Ausbeuten von CO und CO<sub>2</sub> ( $Y(\text{CO})/Y(\text{CO}_2)$ ) in den Methanol-Zersetzungsexperimenten mit und ohne der Anwesenheit von Wasser. Reaktionsbedingungen:  $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=1,5\text{ bar}$ . Katalysatormenge: 900 mg. Gesamtflussrate:  $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Der Feedgasfluss bestand entweder aus  $4\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  gasförmigem CH<sub>3</sub>OH in N<sub>2</sub> oder aus  $2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  gasförmigem CH<sub>3</sub>OH und  $2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  gasförmigem H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

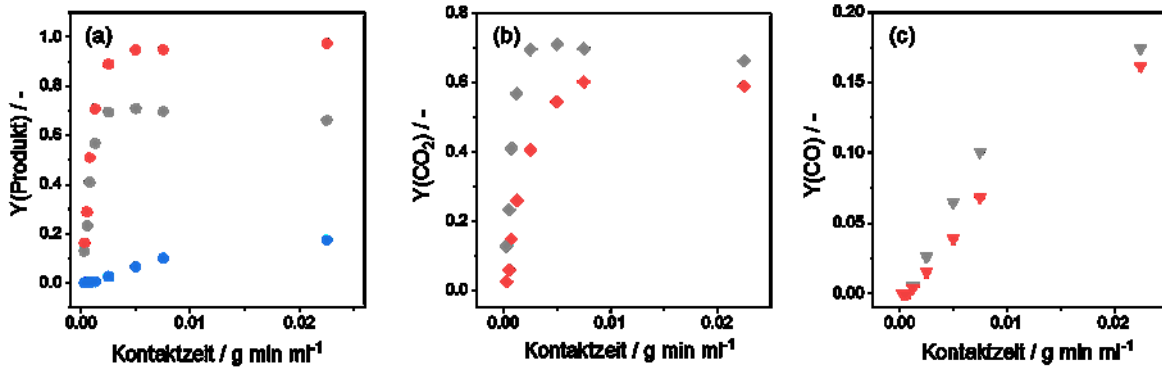


Abbildung 29: (a) Ausbeuten von  $\text{CO}_2$  ( $\bullet$ ),  $\text{H}_2$  ( $\bullet$ ) und  $\text{CO}$  ( $\bullet$ ) in den Methanol-Zersetzungsexperimenten an  $\text{CuZnAlO}_x$ . Reaktionsbedingungen:  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1,5\text{ bar}$ . Die Katalysatormengen wurden zwischen 10 und 900 mg variiert. Die gesamte Flussmenge war  $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  mit  $2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  gasförmigem  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  gasförmigem  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$ . Die Ausbeuten von (b)  $\text{CO}_2$  und (c)  $\text{CO}$  bei der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zersetzung ohne zugesetztem  $\text{H}_2$  ( $\blacklozenge$ ,  $\blacktriangledown$ ) und mit zugesetztem  $\text{H}_2$  ( $\blacklozenge$ ,  $\blacktriangledown$ ) im Feed.

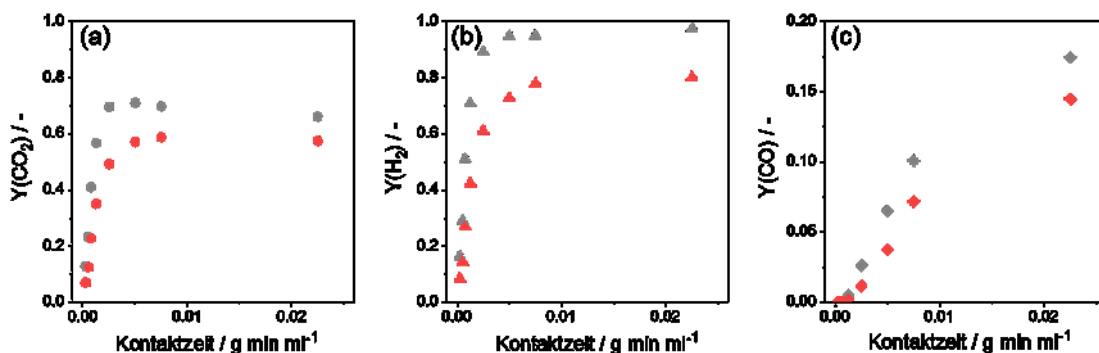


Abbildung 30: Die Ausbeuten von (a)  $\text{CO}_2$ , (b)  $\text{H}_2$  und (c)  $\text{CO}$  in den Methanol-Zersetzungsexperimenten an  $\text{CuZnAlO}_x$  bei  $p = 1,5\text{ bar}$  ( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ) und  $3\text{ bar}$  ( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ). Reaktionsbedingungen:  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Katalysatormengen wurden zwischen 10 und 900 mg variiert. Die gesamte Flussmenge war  $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  mit  $2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  gasförmigem  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  gasförmigem  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$ .

### Natur der aktiven Zentren für die Bildung und Zersetzung von $\text{CH}_3\text{OH}$

Es bleibt die Frage, welcher Art die unterschiedlichen aktiven Zentren für die Bildung und Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  genau sind.

Obwohl die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  an Cu-basierten Katalysatoren ein seit Jahrzehnten intensiv erforschtes Themengebiet ist, herrscht bis heute keine einheitliche Übereinstimmung über die Natur der aktiven Zentren zur  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Bildung.[2] Diskutiert dazu werden unter anderem:



- Metallisches Cu als aktives Material zur H<sub>2</sub>-Adsorption und -Dissoziation, während die Grenzflächen zwischen Cu und Metalloxiden wie ZnO die aktiven Zentren für die weitere Reaktion sind, bei der CO<sub>2</sub> adsorbiert und zu CH<sub>3</sub>OH via Format als Intermediat hydriert wird.[194]
- Durch starke Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI) mit partiell reduziertem ZnO strukturell verändertes metallisches Cu als aktive Phase.[113]
- Metallische CuZn-Legierung als aktive Spezies.[115]
- Durch ZnO<sub>x</sub> stabilisierte Cu<sup>+</sup>-Spezies als aktive Zentren.[120]

Ungeachtet der tatsächlichen Art der aktiven Zentren für die CH<sub>3</sub>OH-Bildung verläuft die Bildung von CH<sub>3</sub>OH am CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysator über die Format-Route. Dies wurde durch DRIFT-Spektroskopie des benutzten Katalysators (nach 188 h CO<sub>2</sub>-Hydrierungsreaktion bei p= 20 bar) in Abbildung 31 bestätigt. Im Spektrum wurde neben adsorbiertem Methoxy (CH<sub>3</sub>O\*), also dem letzten Intermediat vor der CH<sub>3</sub>OH-Bildung (Abbildung 3), (zu erkennen an νCH-Schwingungen zwischen 2830-2960 cm<sup>-1</sup> und an δ<sub>as/s</sub>CH-Schwingungen um 1460 cm<sup>-1</sup>) auch adsorbiertes Format auf der Katalysatoroberfläche identifiziert. Diese sind zu erkennen an den ν<sub>as/s</sub>O-C-O-Schwingungen um 1560 und 1390 cm<sup>-1</sup>. Es ist weithin bekannt, dass die Anwesenheit von Zn die Stabilisierung dieser Spezies während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung begünstigt.[84]

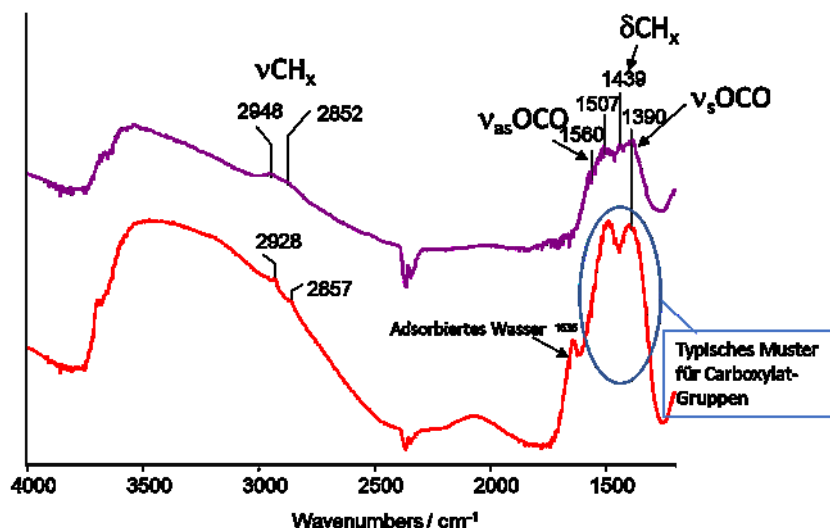


Abbildung 31: DRIFT-Spektren des benutzten (nach 188 h CO<sub>2</sub>-Hydrierungsreaktion bei p= 20 bar) CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysators, aufgenommen bei Raumtemperatur (rot) und nach 30 min bei 250 °C (lila).

Gewiss ist, dass die Zentren für die gewünschte  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Bildungsreaktion sich von denen für die sekundäre  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Transformation zu  $\text{CO}$  unterscheiden. Andererseits wäre es unmöglich, einen Anstieg der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Selektivität ab einem bestimmten  $\text{CO}_2$ -Umsatzwert zu beobachten. Da die Zugabe von Wasser im Reaktionsgemisch das  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Selektivitätsminimum zu kleineren  $\text{CO}_2$ -Umsätzen verschiebt (Abbildung 26), liegt es nahe, dass Wasser mit Methanol um dieselben aktiven Zentren konkurriert. Solche Konkurrenz könnte durch die basischen Eigenschaften dieser beiden Verbindungen entstehen, wodurch es wahrscheinlich ist, dass sie an gleiche Adsorptionszentren binden. Dabei kann es sich um Lewis-azide Zentren handeln, wie es beispielsweise bereits für die konkurrenzinduzierte Inhibierung der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Bildung während der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  an  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  vorgeschlagen wurde.[195]

Mit der Konkurrenz zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  um dieselben aktiven Zentren lässt sich außerdem das Verschieben des  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Selektivitätsminimums zu höheren  $\text{CO}_2$ -Umsätzen mit höheren  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnissen (Abbildung A 10) durch die folgende Argumentation erklären. In Abbildung 15b und Abbildung A 10b ist ersichtlich, dass sich die Selektivität zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit dem  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis erhöht, die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Reaktion zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Gleichung 8) steigt demnach stärker an als der konkurrierende Umsatz zu  $\text{CO}$  (RWGS-Reaktion, Gleichung 6). Da beide Reaktionen jeweils ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül hervorbringen, verringert sich insgesamt das Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  und geht in Richtung 1 bei hohen  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnissen. Folglich wird die Selektivität zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  ihr Minimum bei höheren  $\text{CO}_2$ -Umsätzen erreichen, wenn erst dann genügend Wasser gebildet wurde, um die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  $\text{CO}$  durch Blockieren der entsprechenden Zentren zu verhindern. Wenn der Gesamtdruck der Reaktion erhöht wird (Abbildung A 10), wäre normalerweise eine Verschiebung des Selektivitätsminimums zu geringeren  $\text{CO}_2$ -Umsätzen zu erwarten, weil die Partialdrücke von Methanol und Wasser steigen und die begrenzte Anzahl der aktiven Zentren des Katalysators zur  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zersetzung zu einem früheren Reaktionsfortschritt gesättigt werden. Allerdings ist der beschriebene Effekt trotz des großen Druckunterschieds zwischen 20 und 50 bar eher klein. Diese Beobachtung hängt ebenfalls mit der bei hohem Druck höheren  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Selektivität (durch die stärkeren Effekte der  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke auf die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Bildung im Vergleich mit der RWGS-Reaktion) zusammen. Dadurch ist das  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ -Verhältnis bei hohem Druck kleiner als bei niedrigem Druck und die Blockierung der Reaktionszentren durch Wasser hindert die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zersetzung erst bei fortgeschrittenerem Reaktionsverlauf. Dies scheint dem vorherig beschriebenen Effekt entgegenzuwirken. Der

Abhängigkeit des  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Selektivitätsminimums von der dritten Reaktionsbedingung, der Temperatur, lässt sich nicht unbedingt der Konkurrenz zwischen Wasser und Methanol um aktive Zentren zuschreiben. Der beobachtbare Effekt, dass das Minimum mit steigender Reaktionstemperatur bei einem höheren  $\text{CO}_2$ -Umsatz auftritt (Abbildung 15a und Abbildung A 10a) lässt sich jedoch ebenfalls plausibel mit der Existenz der Zentren zur  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zersetzung erklären: Es ist bekannt, dass die meisten chemischen Reaktionen bei höheren Temperaturen schneller ablaufen, wie bereits 1884 mit der van-'t-Hoff'schen RGT-Regel beschrieben wurde.[196] Demzufolge verläuft auch die Zersetzung des entstehenden Methanols bei höheren Temperaturen schneller. Möglicherweise ist die Abhängigkeit der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zersetzung sensibler gegenüber der Temperatur als die der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Entstehung, sodass und die verantwortlichen Reaktionszentren erst bei deutlich höherem Aufkommen der zu zersetzenden Spezies blockiert werden. Außerdem korreliert die Geschwindigkeit der Oberflächendesorption von Molekülen mit der Temperatur. Die erhöhte Desorptionsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur und dadurch erhöhte Molekülkonzentrationen, die für die Blockierung der Zentren für die Methanolzersetzung notwendig sind, können daher ebenfalls als Faktor für die Verschiebung des Selektivitätsminimums zu höheren  $\text{CO}_2$ -Umsätzen in Betracht gezogen werden.

Auf Grundlage der vorhandenen Ergebnisse und deren Diskussion sowie früheren Studien zu der Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$ [193], stellen wir die Theorie auf, dass die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zersetzung durch die Adsorption an sauren Zentren, die auf dem metallischen Cu angesiedelt sind, initiiert wird, indem an ihnen  $\text{CH}_3\text{OH}$ -verwandte Oberflächen-Intermediate gebildet werden. In Abwesenheit von Wasser können diese langsam zu Formaldehyd, Methylformiat und letztlich zu Kohlenstoffoxiden und Wasserstoff zersetzt werden. Dimethylether kann ebenfalls gebildet werden, diese Reaktion verläuft allerdings signifikant langsamer und ist stärker durch den Druck inhibiert im Vergleich mit den Zersetzungsreaktionen. Dies ist in Abbildung 32 zu sehen. In dieser Abbildung sind die Stoffmengenanteile der Produkte aus der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zersetzung bei 1,5 und bei 3 bar verglichen. Während die Konzentrationen der restlichen Produkte bei Verdopplung des Reaktionsdrucks verhältnismäßig schwach sinken, entspricht der Konzentrationsunterschied bei DME etwa einem Faktor von 10.000. Die Vorherrschaft der Kohlenstoffoxide und Wasserstoff in Anwesenheit von Wasser kann also durch die druckinduzierte Inhibierung der DME-Bildung und mit durch Wasser verursachter Beschleunigung des Umsatzes der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -verwandten Oberflächen-Intermediate (Abbildung 28 und Abbildung 29b-c) erklärt werden. Dies erklärt auch die Abwesenheit der organischen Verbindungen außer  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung bei 20 bar.

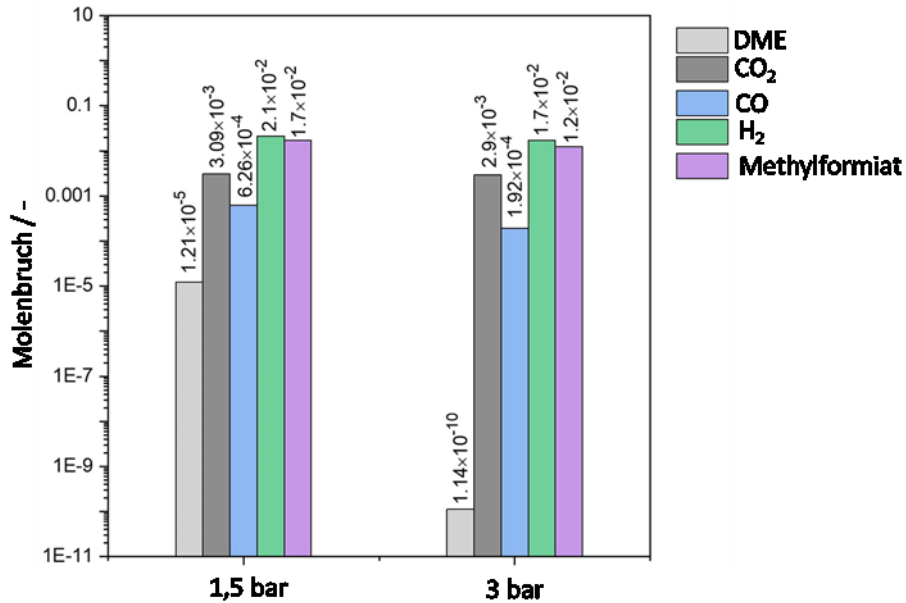


Abbildung 32: Molenbrüche von DME, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> und Methylformiat am Reaktorausgang während der CH<sub>3</sub>OH-Zersetzungstests bei T= 200 °C und p= 1,5 bzw. 3 bar. Katalysatormenge= 10 mg. Gesamte Flussrate: 40 ml min<sup>-1</sup> mit 4 ml min<sup>-1</sup> gasförmigem CH<sub>3</sub>OH in N<sub>2</sub>.

Obwohl die genaue Natur der CH<sub>3</sub>OH-verwandten Oberflächen-Intermediate und die Struktur der metallischen Cu-Zentren für die CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung noch ungeklärt sind, gibt es keine Zweifel darüber, dass die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol nicht nur aus der gewünschten CH<sub>3</sub>OH-Bildung und der parallel ablaufenden RWGS-Reaktion als einzig relevante Reaktionen besteht. Die konsekutive Zersetzung des gebildeten Methanols spielt ebenfalls eine wichtige Rolle und dessen Signifikanz erhöht sich entlang des Katalysatorbetts.

#### 4.2.4 Zusammenfassung zu den kinetischen Untersuchungen am CuZnAlO<sub>x</sub>-Bulk-Katalysator

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol bei 200 °C, 50 bar und einem stöchiometrischen H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3 eine Methanol-Selektivität von ca. 93 % bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von ca. 19 % mit einem unedlen und industriell relevanten CuZnAlO<sub>x</sub>-Mischoxidkatalysator erzielt werden konnte, indem eine ungewöhnlich geringe GHSV von 280 ml·h<sup>-1</sup>·g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> genutzt wurde. Der Katalysator zeigte für mindestens 1900 h im Reaktionsgemisch unter unterschiedlichen Bedingungen eine stabile Leistung. Die fundamentalen Gründe für diese effiziente CO<sub>2</sub>-Hydrierung wurden durch kinetische und mechanistische Analysen aufgeklärt. Der Schlüssel ist die Existenz von zwei voneinander unabhängigen aktiven Zentren, wobei das eine für den erwünschten direkten CO<sub>2</sub>-Umsatz zu

CH<sub>3</sub>OH und das andere für die unerwünschte Zersetzung von CH<sub>3</sub>OH zu CO verantwortlich ist. Die letztgenannten Zentren können gesättigt werden, sobald die Partialdrücke von CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O bestimmte Werte überschritten haben, wodurch diese Reaktion entlang des Katalysatorbetts zum Erliegen kommt. An diesem Punkt sind die Zentren für die CH<sub>3</sub>OH-Bildung noch nicht gesättigt und diese gewünschte Reaktion verläuft weiter über das gesamte Katalysatorbett hinweg. Dadurch steigt die Selektivität zu Methanol mit Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Umsatzes (= Erhöhung der Kontaktzeit). Diese Abhängigkeit zwischen Selektivität und Umsatz wurde auch für andere Katalysatoren (CuZnZrO<sub>x</sub> und CuZn/TiZrO<sub>x</sub>) beobachtet.

Weitergehende mechanistische, kinetische und strukturelle Untersuchungen könnten weitere fundamentale Einsichten liefern bezüglich der Natur der Spezies und aktiven Zentren. Diese Erkenntnisse könnten genutzt werden, um Synthesemethoden zu entwickeln, die gezielt die reaktiven Anteile der Zentren zur CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung in den fertigen Katalysatoren reduzieren. Außerdem könnte untersucht werden, wie die Reaktionsführung mit herkömmlichen Katalysatoren optimiert werden kann, zusätzlich zu der hier dargestellten Methode mit möglichst hohen Kontaktzeiten. Beispielsweise, indem die Zentren zur CH<sub>3</sub>OH-Zersetzung durch Zugabe eines weiteren Stoffs im Reaktionsgemisch gezielt blockiert werden.

### 4.3 Katalytische Informatik

Um aus der Masse der vorhandenen Literatur zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol bislang versteckte Informationen zu extrahieren, wurde eine Datenbank mit Katalysatoren für diese Reaktion angefertigt und analysiert. Diese Datenbank enthält experimentelle Daten aus 1028 katalytischen Tests aus 86 wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Diese Daten sind einerseits Angaben zu den Katalysatoren, also zur Katalysatorzusammensetzung, Herstellungsmethode, verwendete Chemikalien, pH-Wert und Fällungs- und Kalzinierungstemperatur bei der Synthese. Außerdem wurden relevante Daten zu den Bedingungen während der Katalysatorvorbehandlung (Temperatur, H<sub>2</sub>-Druck, Zeit) und während der Reaktionsbedingungen (Temperatur, CO<sub>2</sub>-Druck, H<sub>2</sub>-Druck, p(H<sub>2</sub>)/p(CO<sub>2</sub>)-Verhältnis, Gesamtdruck, Raumgeschwindigkeit des Reaktionsgemischs) erhoben. Für jede Reaktion mit jedem Katalysator wurden schließlich der CO<sub>2</sub>-Umsatz, die CH<sub>3</sub>OH-Selektivität und CH<sub>3</sub>OH-Bildungsgeschwindigkeit in die Datenbank aufgenommen.

Zunächst wurden aus den gesammelten Daten zur Methanol-Selektivität und zum CO<sub>2</sub>-Umsatz Abhängigkeits-Diagramme bei gleichen Reaktionstemperaturen und -Drücken für Katalysatoren mit Cu bzw. In als Hauptkomponente erstellt (Abbildung 33). Durch diese Diagramme soll geprüft werden, ob die in Kapitel 4.1 und in 4.2 gezeigte und in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung wichtige Zersetzungsreaktion des entstehenden Methanols allgemein bzw. über die wissenschaftliche Literatur hinweg gültig ist. In Abbildung 33 ist zu erkennen, dass es selbst ohne Unterscheidung von spezifischer Katalysatorzusammensetzung, GHSV-Werten, Vorbehandlung und über mehrere Literaturquellen hinweg tatsächlich einen Trend zur abfallenden Methanelselektivität bei steigendem CO<sub>2</sub>-Umsatz gibt, was auf sich zersetzendes Methanol hindeutet. Dies gibt einen ersten Hinweis auf die vorhandene Validität und Sinnhaftigkeit der Ermittlung von Tendenzen über mehrere Literaturdaten hinweg mit Hilfe der statistischen Auswertung dieser Daten. Bemerkenswert ist außerdem, dass auch ohne die erwähnten Unterscheidungen die Effekte der Temperatur, des Drucks und der aktiven Komponenten auf die Methanolzersetzung über die betrachteten Literaturdaten hinweg durch die Abbildungen aufgedeckt werden. Beim Vergleich zwischen den Selektivitäts-Umsatz-Kurven für Cu-basierte Katalysatoren bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und jeweils gleichen Drücken (Abbildung 33a-c) fällt auf, dass die Steigungen dieser Kurven durch höhere Temperaturen stärker negativ werden. Dies zeigt die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Methanolzersetzung durch höhere Temperaturen. Einzig die Kurve für 50 bar und 240 °C (Abbildung 33b) fällt wegen Katalysatoren, bei denen die jeweiligen Autoren über teils

besonders hohe Methanolsekktivität bei hohem  $\text{CO}_2$ -Umsatz berichten, aus diesem Muster. Die Kurven fallen (bei gleicher Temperatur) bei 50 bar zudem flacher aus als bei 20 bar. Dies deutet auf stabileres Methanol gegenüber Zersetzung bei höherem Druck hin. Valide Vergleiche für die In-basierten Katalysatoren (Abbildung 33d-f) sind wegen der deutlich geringeren Anzahl an Literaturdaten schwerer herzustellen. Dennoch scheinen die Selektivitäts-Umsatz-Kurven insgesamt flachere negative Steigungen aufzuweisen als die für Cu-basierte Katalysatoren. Dieser Vergleich ist wegen der deutlich unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zwischen In- und Cu-basierten Katalysatoren nicht direkt verlässlich, der Trend deckt sich jedoch mit der Beobachtung aus Kapitel 4.1, dass In-haltige Katalysatoren die Methanolzersetzung teilweise verhindern können. Außerdem sind die Steigungen der Selektivitäts-Umsatz-Kurven und damit die Geschwindigkeiten der Methanolzersetzung für In-basierte Katalysatoren (Abbildung 33d-f) deutlich unabhängiger von der Temperatur als für Cu-basierte (Abbildung 33a-c) Katalysatoren.

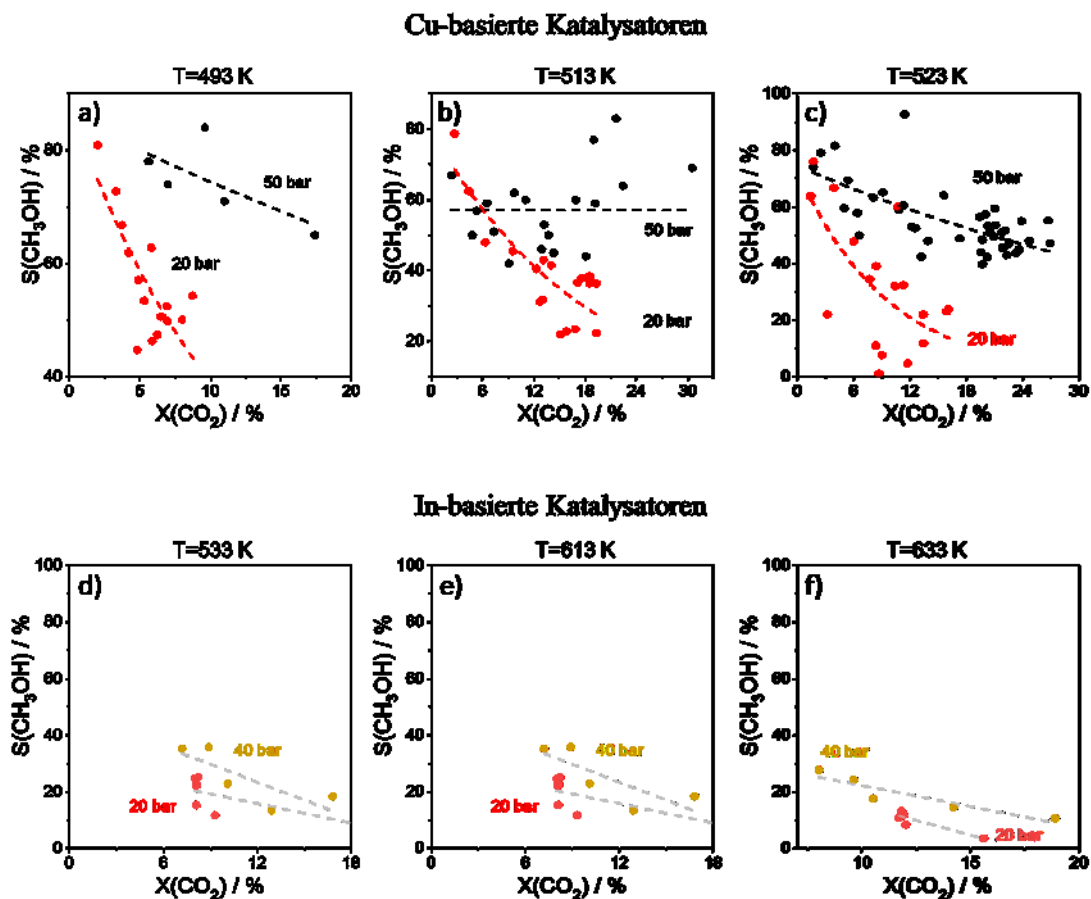


Abbildung 33: Selektivitäts-Umsatz-Beziehungen für verschiedene Temperaturen und Drücke für die  $\text{CO}_2$ -Synthese aus Methanol mit  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 3$  aus Literaturdaten, aufgeteilt nach (a)-(c) Cu- und (d)-(f) In-basierte Katalysatoren.

### 4.3.1 Regressionsbaumanalyse

Eine weitergehende Analyse der vorhandenen Katalysatordaten wurde durch die Erstellung von Regressionsbäumen durchgeführt. Dies diente dem Zweck, die Einflüsse verschiedener Deskriptoren auf die Selektivität zu Methanol und die Methanol-Bildungsgeschwindigkeit aufzudecken. Eine Liste der Deskriptoren ist in Tabelle 3 gegeben. Für die Datenanalyse wurden die Katalysatoren aus der Literatur in Bulk-katalysatoren und geträgerte Katalysatoren eingeteilt, weil sich diese Katalysatortypen durch die Anteile der aktiven Phasen an der gesamten Katalysatormasse voneinander unterscheiden und damit nicht unbedingt untereinander vergleichbar sind. Außerdem haben geträgerte Katalysatoren mit dem Trägermaterial einen Deskriptor, der nicht direkt auf Bulk-katalysatoren anwendbar ist. Die Deskriptoren wurden für die beiden Katalysatortypen wiederum jeweils in zwei Gruppen eingeteilt: Katalysatoreigenschaften und Reaktionsbedingungen. Die Bildungsgeschwindigkeit  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  wurde auf die Reaktionsdrücke von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  normiert ( $r_N(\text{CH}_3\text{OH}) = r(\text{CH}_3\text{OH})/p(\text{CO}_2)/p(\text{H}_2)$ ). Dies erlaubt den direkten Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten auch bei unterschiedlichen Drücken.



Tabelle 3: Deskriptoren, deren Einfluss auf die Performance von Katalysatoren im Zuge der statistischen Datenanalyse untersucht wurden.

Bulkkatalysatoren		Geträgerte Katalysatoren	
Katalysatoreigenschaften (Gruppe 1)	Reaktionseigenschaften (Gruppe 2)	Katalysatoreigenschaften (Gruppe 1)	Reaktionseigenschaften (Gruppe 2)
- Herstellungsmethode („HM“)	- Temperatur der Vorbehandlung („VT“)	- Herstellungsmethode („HM“)	- Temperatur der Vorbehandlung („VT“)
- Hauptkomponente („HK“)	- p(H <sub>2</sub> ) in Vorbehandlung („Vp(H <sub>2</sub> )“)	- Hauptkomponente („HK“)	- p(H <sub>2</sub> ) in Vorbehandlung („Vp(H <sub>2</sub> )“)
- Strukturegebender Promotor („SP“)	- c(H <sub>2</sub> ) in Vorbehandlung („Vc(H <sub>2</sub> )“)	- Strukturegebender Promotor („SP“)	- c(H <sub>2</sub> ) in Vorbehandlung („Vc(H <sub>2</sub> )“)
- Katalytisch aktiver Promotor („AP“)	- Druck in Vorbehandlung („Vp“)	- Katalytisch aktiver Promotor („AP“)	- Druck in Vorbehandlung („Vp“)
- Fällungstemperatur („FT“)	- Zeit der Vorbehandlung („Vt“)	- Trägermaterial („TM“)	- Zeit der Vorbehandlung („Vt“)
- Kalzinierungstemperatur („KT“)	- Reaktionstemperatur („T“)	- Fällungsmittel („FM“)	- Reaktionstemperatur („T“)
-Anzahl aktiver Komponenten (ZAK)	- H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis („H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> “)	- Kalzinierungstemperatur („KT“)	- H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis („H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> “)
	- p(CO <sub>2</sub> ) in Reaktion („p(CO <sub>2</sub> )“)	-Anzahl aktiver Komponenten (ZAK)	- p(CO <sub>2</sub> ) in Reaktion („p(CO <sub>2</sub> )“)
	- p(H <sub>2</sub> ) in Reaktion („p(H <sub>2</sub> )“)		- p(H <sub>2</sub> ) in Reaktion („p(H <sub>2</sub> )“)
	- Reaktionsdruck („p“)		- Reaktionsdruck („p“)

Basierend auf den in Tabelle 3 definierten Deskriptoren wurden Regressionsbäume für Bulk-katalysatoren (Abbildung 34) und geträgerte Katalysatoren (Abbildung 35) erstellt. Die Abbildungen zeigen nur die ersten vier Knotenpunkt-Ebenen eines Baumes, die vollständigen Regressionsbäume sind in Abbildung A 12 bis Abbildung A 19 gegeben. Die Zahlen in den Knotenpunkten der Regressionsbäume stehen für den durchschnittlichen Wert jeder jeweiligen katalytischen Performance. Der Wurzelknoten, das heißt die oberste Zahl in der Hierarchie eines Regressionsbaums, steht für dem Durchschnitt aller jeweiligen Daten in der Datenbank. Die Pfade von den Knotenpunkten zu den nächsten darunterliegenden Knotenpunkten des Baums zeigen jeweils den Einfluss eines bestimmten Deskriptors auf die katalytische Performance. Die Relevanz der Deskriptoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol sinkt von oben nach unten.[167] Die Zahlencodes auf den Pfaden, die für bestimmte Komponenten (HK, SP, AP) und Herstellungsmethoden (HM) stehen, sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 aufgeschlüsselt.

Die ausschlaggebendsten Deskriptoren für die Methanolsekktivität in der Gruppe der Bulk-Katalysatoreigenschaften (Abbildung 34a) in absteigender Bedeutung sind der strukturegebende Promotor (das ist ein Promotor, der die aktive Phase durch seine Anwesenheit verändert, ohne für die Reaktion direkt selbst katalytisch aktiv zu sein), die Herstellungsmethode und schließlich ein weiterer katalytisch aktiver Promotor. Für einen Katalysator mit einer besonders hohen Bildungsrate von Methanol (Abbildung 34c) sind ebenfalls der strukturegebende Promotor und die Herstellungsmethode besonders entscheidend, an dritter Stelle steht die Fällungstemperatur der Präkursoren, die über 307 K liegen sollte. Kombiniert man die Erkenntnisse dieser beiden Regressionsbäume, entsteht statistisch gesehen ein Katalysator mit einer besonders hohen Methanolsekktivität und -Bildungsgeschwindigkeit durch Zugabe von Zr als Promotor aus Zr-Nitrat oder Zr-Acetat als Präkursoren und durch eine umgekehrte Cofällung mit Ultraschall als Herstellungsmethode. Aus reaktionstechnischer Sicht ist für  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  (Abbildung 34b) die Temperatur der mit Abstand entscheidendste Faktor. Diese sollte unter 458 K liegen. Durch ein  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis über 3 wird die Selektivität weiter erhöht. Für  $r_{\text{N}}(\text{CH}_3\text{OH})$  (Abbildung 34d) ist weniger die Temperatur, sondern vielmehr ein  $\text{CO}_2$ -Partialdruck unter 6,25 bar entscheidend. Vermutlich stammt dieses Ergebnis aus Daten, die ein hohes  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis beinhalten. Außerdem sollte nach der Analyse die reduktive Vorbehandlungszeit des Katalysators über 11 h betragen und der  $\text{H}_2$ -Partialdruck bei der Vorbehandlung über 0,525 bar liegen.

Für die Methanolsekktivität von geträgerten Katalysatoren haben die folgenden Katalysatoreigenschaften (Abbildung 35a) einen besonders hohen Stellenwert. Die Art des Trägermaterials ist der wichtigste Deskriptor für diese Eigenschaft, gefolgt von der katalytisch aktiven Hauptkomponente auf dem Träger. Eine hohe Selektivität ergibt sich demnach mit Zn aus Zn-Nitrat als Hauptkomponente auf  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiTiO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgAlO}_x$  oder  $\text{AlCeO}_x$  als Trägermaterial. Für die Reaktion (Abbildung 35b) ist wie bei den Bulk-katalysatoren eine eher geringe Temperatur wichtig für eine hohe  $S(\text{CH}_3\text{OH})$ . Sie sollte bei unter 508 K liegen. Daraus ergibt sich ebenfalls eine tendenziell höhere  $r_{\text{N}}(\text{CH}_3\text{OH})$  (Abbildung 35d) bei geringeren Temperaturen, hier zeigt sich sogar eine Temperatur unter 458 K als beste Wahl. Die statistische Auswertung zeigt außerdem höhere  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  bei einer  $\text{H}_2$ -Konzentration unter 18,5 % während der Vorbehandlung und bei einem  $\text{CO}_2$ -Reaktionsdruck über 7,2 bar. Das Ergebnis einer derart drastischen Verbesserung von  $r_{\text{N}}(\text{CH}_3\text{OH})$  bei einer Kalzinierungstemperatur unter 545 K, wie sie in Abbildung 35c zu sehen, ist höchst fraglich. Dieses Ergebnis basiert auf einer einzigen Veröffentlichung mit unrealistisch erhöhten

Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber allen anderen Veröffentlichungen in der Datenbank. Diese Beobachtung zeigt trotz des großen Mehrwerts der katalytischen Informatik die Grenzen einer statistischen Analyse bzw. die Wichtigkeit einer vielfältigen und verlässlichen Datenbank.

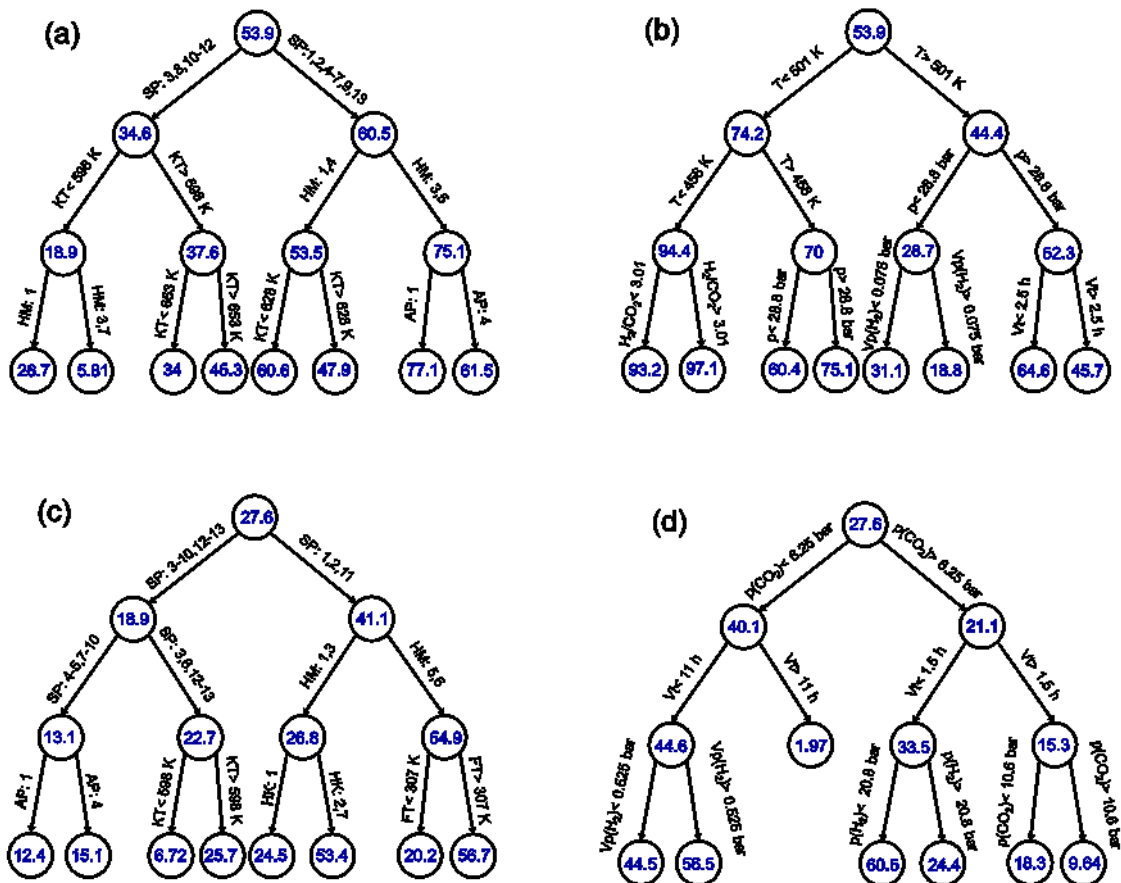


Abbildung 34: Regressionsbäume für Bulk-Katalysatoren für (a) S(CH<sub>3</sub>OH) auf der Basis von Gruppe-1-Deskriptoren, (b) S(CH<sub>3</sub>OH) auf der Basis von Gruppe-2-Deskriptoren, (c) r<sub>N</sub>(CH<sub>3</sub>OH) auf der Basis von Gruppe-1-Deskriptoren, (d) r<sub>N</sub>(CH<sub>3</sub>OH) auf der Basis von Gruppe-2-Deskriptoren.

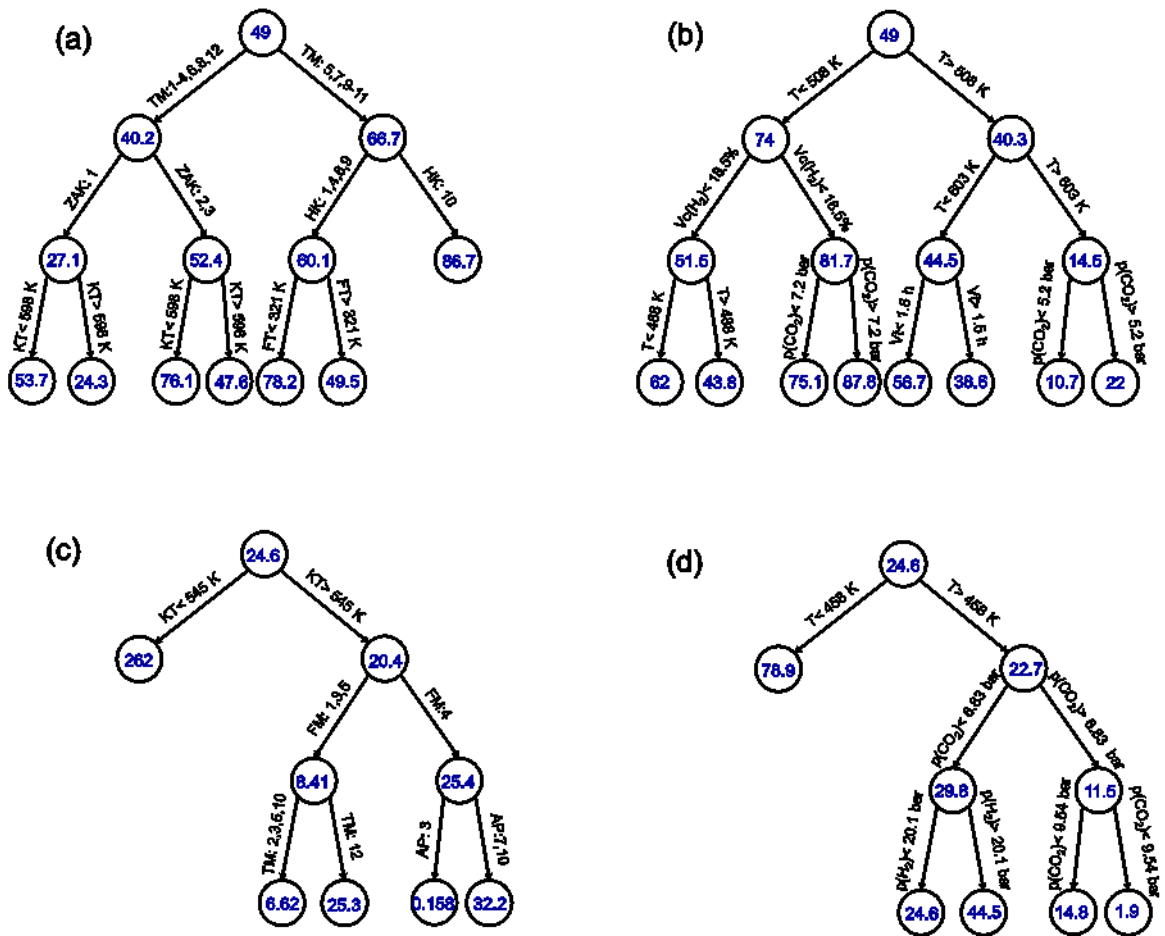


Abbildung 35: Regressionsbäume für geträgerte Katalysatoren für (a)  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  auf der Basis von Gruppe-1-Deskriptoren, (b)  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  auf der Basis von Gruppe-2-Deskriptoren, (c)  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  auf der Basis von Gruppe-1-Deskriptoren, (d)  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  auf der Basis von Gruppe-2-Deskriptoren.

Tabelle 4: Zuordnungen der Deskriptoren zu den entsprechenden Deskriptor-Nummern für Bulk-katalysatoren.

Deskriptor-Nr.	Deskriptoren für Bulk-katalysatoren			
	HK	SP	AP	HM
1	Cu-Nitrat	Zr-Nitrat	Zn-Nitrat	Cofällung
2	Cu-Acetat	Zr-Acetat	Zn-acac	Imprägnierung
3	Cu-Methoxid	Al-Nitrat	Pd-Chlorid	Verbrennung
4	In-Nitrat	La-Nitrat + Zr-Nitrat	Zn-Acetat	Sol-basiert
5	ZnO	Al-Nitrat + Zr-Nitrat	Zn-Acetat + Pd-Chlorid	Umgekehrte Cofällung mit Ultraschall
6	Zn-Acetat	Ce-Nitrat + Zr-Nitrat	In-Nitrat	Umgekehrte Cofällung
7	Zn-Nitrat	Ce-Nitrat	Ga-Nitrat	Festkörpermethode
8	Cu-Sulfat	La-Nitrat	Ni-Nitrat	Abscheidungs- Cofällung
9	Zr-Nitrat	Al-Acetat	Rh-Nitrat	
10	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti-Nitrat + Zr-Nitrat		
11		Zr-Chlorid		
12		Si-Nitrat + Zr-Chlorid		
13		Wolframat + Zr-Nitrat		

Tabelle 5: Zuordnungen der Deskriptoren zu den entsprechenden Deskriptor-Nummern für geträgerte Katalysatoren.

Deskriptor-Nr.	Deskriptoren für geträgerte Katalysatoren					
	HK	SP	AP	TM	HM	FM
1	Cu-Nitrat	Zr-Nitrat	Zn-acac	ZrO <sub>2</sub>	Imprägnierung	Carbonate
2	Cu-Methoxid	Y-Nitrat	Zn-acac + Ga-Nitrat	SiO <sub>2</sub>	Abscheidungs-Cofällung	Glycin
3	Cu-Acetat	La-Nitrat	Zn-Nitrat	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verbrennung	Hydroxide
4	Cu-Chlorid	Mg-Nitrat + Zr-Nitrat	Zn-Acetat	AlZrO <sub>x</sub>	Cofällung	Säure
5	In-Nitrat	Al-Nitrat	Ga-Nitrat	CeO <sub>2</sub>		Harnstoff
6	Pd-Nitrat	Mn-Nitrat	Pd-Chlorid	SiO <sub>2</sub>		
7	ZnO	Ca-Nitrat	Pd-Acetat	SiTiO <sub>x</sub>		
8	Ag-Nitrat	Cr-Nitrat	Ag-Nitrat	CuZrO <sub>x</sub>		
9	Zn_acac	Fe-Nitrat	Pd-acac	TiO <sub>2</sub>		
10	Zn-Nitrat	Co-Nitrat	Pd-Nitrat	MgAlO <sub>x</sub>		
11	Co-Nitrat	Ni-Nitrat		AlCeO <sub>x</sub>		
12				ZnAlO <sub>x</sub>		

#### 4.3.2 Klassische Mittelwertanalyse

Zusätzlich zur Regressionsbaumanalyse wurde für die Auswertung der Literatur-Datenbank ein klassischerer Ansatz ohne statistische Gewichtungen genutzt. Dieser Ansatz sollte zeigen, ob auch mit einem geringeren mathematischen Aufwand verwertbare Tendenzen zum Zusammenhang zwischen Deskriptoren und der Selektivität zu Methanol und Methanol-Bildungsgeschwindigkeit entstehen, die mit der Regressionsbaumanalyse übereinstimmen. Sollte dies der Fall sein, könnte diese simplere Auswertung ein adäquates Mittel für Voranalysen darstellen. Für die Auswertung wurden ohne Berücksichtigung der Synthese- und der Reaktionsbedingungen die Mittelwerte der Methanolselektivitäten und der normierten Methanol-Bildungsgeschwindigkeiten für elementar gleiche Katalysatoren gebildet. Die Bildungsgeschwindigkeiten wurden wegen der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Reaktionstemperatur auf ihre jeweiligen theoretischen Werte bei 200 °C (473 K) umgerechnet, damit sie miteinander verglichen werden können. Als Grundlage für diese Berechnung nach Gleichung 29 dient die Arrhenius-

Gleichung.  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})^0$  steht für die ursprüngliche auf den Reaktionsdruck normierte Reaktionsgeschwindigkeit,  $R$  für die universelle Gaskonstante,  $T$  für die Reaktionstemperatur und für die Aktivierungsenergie  $E_A$  wurde der Mittelwert der Aktivierungsenergien der aktiven Komponenten ( $63,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) gewählt.

$$r_N(\text{CH}_3\text{OH}) = r_N(\text{CH}_3\text{OH})^0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot (\frac{1}{T} + \frac{1}{473 \text{ K}})}} \quad 29$$

Für die Vergleiche wurde für Bulk-katalysatoren und geträgerte Katalysatoren jeweils unterschieden, ob es eine oder zwei aktive Komponenten gibt, außerdem wurden für das erstgenannte Katalysatorsystem die strukturgebenden Promotoren als wichtigste Deskriptoren und für geträgerte Katalysatorsysteme die Trägermaterialien als wichtigste Deskriptoren miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 zu sehen.

Für die Bulk-katalysatoren (Abbildung 36a-c) zeigt die Mittelwertanalyse, dass die Dotierung mit strukturgebenden Promotoren (Abbildung 36a) die Methanol-Bildungsgeschwindigkeiten in den meisten Fällen erhöht. In dieser Kategorie weisen nur die La-dotierten Bulk-katalysatoren geringere  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$ -Werte im Vergleich zum undotierten Katalysator auf. Die mit Abstand größte Erhöhung und damit der einzige Wert über dem Mittelwert aller Materialien lässt sich durch Zr-Dotierung erreichen. Dieser Promotor führt zusätzlich zu einer hohen Methanolsekktivität, welche ebenfalls leicht über dem Mittelwert liegt. Die im Durchschnitt einzigen Katalysatoren mit einer höheren  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  als der Durchschnitt der promotorfreien Materialien sind diejenigen mit Ce als Promotor. Unter den Bulk-katalysatoren mit nur einer aktiven Komponente (Abbildung 36b) erweisen sich Cu-basierte Katalysatoren als die beste Wahl. Diese weisen im Schnitt deutlich höhere  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  und minimal höhere  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  als In- oder Zn-basierte Katalysatoren auf. Bei den Bulk-katalysatoren mit zwei aktiven Komponenten (Abbildung 36c) haben Cu/Zn-basierte Materialien die höchste  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  aber geringere  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  als diejenigen auf Basis von Cu/In, In/Ni, In/Rh oder Zn/Pd.

Für die geträgerten Katalysatoren (Abbildung 36d-f) zeigt die Auswertung, dass  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oder deren Kombination  $\text{SiTiO}_x$  als Trägermaterialien für die höchsten Methanol-Bildungsgeschwindigkeiten sorgen. Die vorteilhafte Wirkung von Ti im Träger für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde auch durch unsere Tests mit  $\text{TiZrO}_x$  (Abschnitt 4.1.2) bestätigt. In Bezug auf  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  sind nach Abbildung 36d  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlCeO}_x$  und  $\text{MgAlO}_x$  die besten Träger. Wie auch bei den Bulk-katalysatoren sind geträgerte Cu-basierte Katalysatoren unter den Materialien mit einer aktiven Komponente sowohl in Bezug auf

$r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  als auch  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  den anderen überlegen, in diesem Fall In- und Pd-basierten Katalysatoren (Abbildung 36e). Unter den Katalysatoren mit zwei aktiven Komponenten (Abbildung 36f) heben sich Zn/Pd-basierte Katalysatoren mit den höchsten Methanolsekktivitäten hervor. Auch die Methanol-Bildungsgeschwindigkeit ist am höchsten und knapp höher als die von Cu/Zn-basierten Katalysatoren. Cu/Pd und In/Pd zeigen im durchschnittlichen Vergleich schwächere Performances.

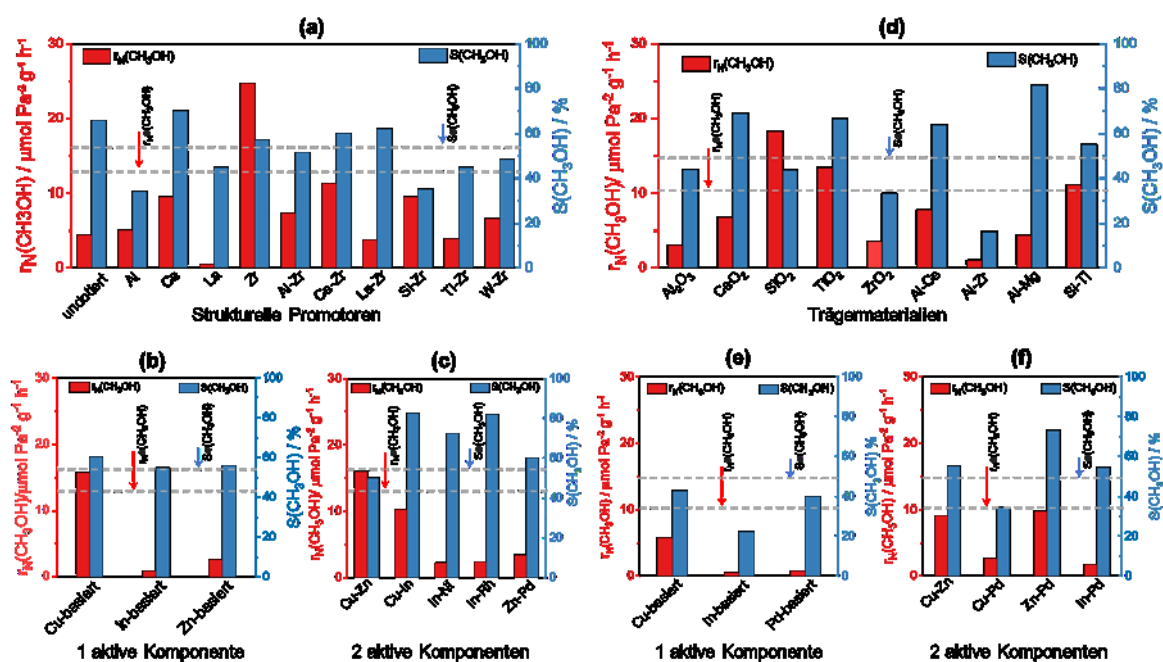


Abbildung 36: Mittelwerte von  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  und  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  aus Literaturdaten für Bulk- und geträgerte Katalysatoren (a-f). Es werden die Werte für Katalysatoren aus jeweils einer Kategorie verglichen. Die gestrichelten Linien stehen für die Durchschnittswerte der Katalysatoren über diese Kategorien hinweg.

### 4.3.3 Zusammenfassung zur katalytischen Informatik

Zusammenfassend wurde eine Datenbank aus Literaturdaten über die Performances verschiedener Katalysatoren für die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methanol erstellt und durch Regressionsbaumanalysen statistisch ausgewertet. Dadurch wurden Deskriptoren für die Synthese und Reaktionsbedingungen herausgearbeitet, die zu hohen Methanol-Bildungsgeschwindigkeiten und Selektivitäten führen sollten. Zusätzlich wurde eine Methode genutzt, bei der die Mittelwerte der Performances von Katalysatoren gleicher elementarer Zusammensetzungen miteinander verglichen wurden. Bei beiden Auswertungsmethoden gibt es deutliche Überschneidungen der Ergebnisse, beispielsweise werden  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiTiO}_x$ ,  $\text{MgAlO}_x$  und  $\text{TiO}_2$  als besonders effiziente Träger für geträgerte Katalysatoren und Zr als besonders effektiver Promotor in Bulk-Katalysatoren herausgestellt. Damit lässt sich trotz der



offensichtlichen Nachteile der Mittelwertanalyse wegen des alleinigen Fokus auf die Katalysatorzusammensetzung ohne statistische Auswertung und ohne Beachtung der Reaktionsbedingungen, Synthesemethoden, etc., in Bezug auf die Vorhersagekraft dieser Methode feststellen, dass sie sich als gute Voranalyse eignet. Eine anschließende genauere Auswertung, beispielsweise mit der in dieser Arbeit angewandten Regressionsbaumanalyse, ist hingegen notwendig für tiefergehende Erkenntnisse mit mehr Informationen, da zwischen mehr Deskriptoren unterschieden und gewichtet werden kann. Insgesamt können die durch katalytische Informatik gewonnenen Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen verschiedenen Deskriptoren und der Katalysatorperformance zur Synthese neuer Katalysatoren beitragen.

In einem nächsten Schritt sollte die Validität der Vorhersagen experimentell geprüft werden, indem verschiedene hier diskutierte Katalysatoren hergestellt werden und unter gleichen Laborbedingungen direkt in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung miteinander verglichen werden.

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Reihe von fundamentalen Erkenntnissen gesammelt, die wichtige Grundlagen für die Synthese von Katalysatoren und die ideale Reaktionsführung darstellen, um eine möglichst selektive CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol mit hoher Methanol-Bildungsgeschwindigkeit zu erreichen. Durch die Erstellung und die Analyse von Selektivitäts-Umsatz-Diagrammen wurde ein allgemeines Reaktionsschema für diese Reaktion erstellt. Dieses beinhaltet neben den parallelen Umsätzen von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>3</sub>OH ( $r_1$ ) und CO ( $r_1'$ ) auch die konsekutive Zersetzung von Methanol zu CO ( $r_2$ ).

Durch die Herstellung und Tests geträgerter Katalysatoren der Form CuZnIn<sub>y</sub>/MZrO<sub>x</sub> ( $y= 0,2/ 0,05$ . M= La, Y, Ti) wurden die Einflüsse der Dopanten In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> auf die Reaktionspfade des Reaktionsschemas an einem CuZn/ZrO<sub>x</sub>-Katalysatorsystem untersucht. Die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Anwesenheit von TiO<sub>2</sub> im ZrO<sub>2</sub>-Träger deutlich erhöht. H<sub>2</sub>-TPR-Tests legten offen, dass dies auf die durch TiO<sub>2</sub>-Dotierung stark erhöhte Cu-Dispersion auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist. Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten zeigten, dass der Einbau von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in das Trägermaterial bei gleichen CO<sub>2</sub>-Umsätzen zu einer erhöhten Methanolsekktivität führt. Außerdem wurde die primäre Methanolsekktivität, das heißt der direkt aus CO<sub>2</sub> entstehende CH<sub>3</sub>OH-Anteil und damit das  $r_1/r_1'$ -Verhältnis, erhöht. Aus CO<sub>2</sub>-TPD-Tests wurde hergeleitet, dass dies der steigenden Anzahl stark basischer Zentren auf der Katalysatoroberfläche zuzuschreiben ist. Dadurch wird CO<sub>2</sub> stärker adsorbiert und neigt eher zur Weiterreaktion zu Methanol anstatt zur Zersetzung zu CO. Ein positiver Zusammenhang zwischen der Anzahl stark basischer Zentren und höherer Methanolsekktivität konnte grafisch dargestellt werden. Durch den Zusatz von In zur katalytisch aktiven CuZn-Spezies wird die Anzahl der stark basischen Zentren und dadurch die (primäre) Methanolsekktivität tendenziell verringert. Ein Vorteil, den die In-Dotierung hingegen bringt, ist die Hinderung der unerwünschten Methanolzersetzung ( $r_2$ ) zu CO. Dies ließ sich aus den flacheren Selektivitäts-Umsatz-Geraden der In-haltigen Katalysatoren im Gegensatz zu den In-freien Katalysatoren schließen.

$r_2$  ließ sich außerdem inhibieren, indem der CO<sub>2</sub>-Umsatz durch Verringerung der Reaktionsgas-Raumgeschwindigkeit über einen kritischen Wert, der zwischen  $X(\text{CO}_2)= 10-15\%$  lag, gebracht wurde. Dies führte an einem CuZnAlO<sub>x</sub>-Bulkkatalysator, mit dem katalytische Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung durchgeführt wurden, zu einem Selektivitätsminimum für Methanol, ab welchem mit steigendem  $X(\text{CO}_2)$  auch  $S(\text{CH}_3\text{OH})$

stieg. Durch diesen Effekt konnte bei  $T=200\text{ °C}$ ,  $p=50\text{ bar}$  und  $H_2/CO_2=3$  eine Methanolausbeute von  $Y(CH_3OH)=17,6\%$  ( $X(CO_2)=18,9\%$ ,  $S(CH_3OH)=93\%$ ) erreicht werden, was weit über dem Literatur-Durchschnitt liegt. Die Tatsache, dass die steigende Methanelselektivität tatsächlich durch eine Verlangsamung der  $CH_3OH$ -Zersetzung hervorgerufen wird, wurde durch die Auswertung des Verhältnisses der  $CO$ -Bildungsgeschwindigkeit aus der Zersetzung von  $CH_3OH$  zur  $CO$ -Bildungsgeschwindigkeit via RWGS ( $r_{CO}^{CH_3OH}/r_{CO}^{RWGS}$ ) in Abhängigkeit von  $X(CO_2)$  gezeigt. Dabei zeigte sich nach zunächst steigendem Wert ein Maximum, ab dem  $r_{CO}^{CH_3OH}/r_{CO}^{RWGS}$  mit weiter zunehmenden  $X(CO_2)$  sank, was sich nur durch eine sinkende  $r_{CO}^{CH_3OH}$  erklären ließ. Ein Vergleich der segmentalen Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_1$ ,  $r_2$  und  $r_1'$  entlang des Katalysatorbetts zeigte, dass nur die Bildung von Methanol ( $r_1$ ) am Ende des Katalysatorbetts noch stattfand. Auf dieser Basis wurde vorgeschlagen, dass es separate Zentren für die Bildung und die Zersetzung von Methanol gibt. Bei Zersetzungstests von Methanol am untersuchten Katalysator in unterschiedlichen Konzentrationen zeigte sich eine sinkende Reaktionsgeschwindigkeit bei steigenden Methanol-Konzentrationen. Dies deutet auf die Sättigung der Methanol-Zersetzungscentren durch höhere Methanolkonzentrationen hin, wodurch  $r_2$  blockiert wird, während  $r_1$  weiterläuft. Außerdem wurde durch  $CO_2$ -Hydrierungstests mit zusätzlichem  $H_2O$  im Feed eine Konkurrenz von  $H_2O$  mit Methanol um diese Zersetzungscentren entdeckt.

Des Weiteren wurde durch die mathematische Analyse einer eigens erstellten Katalysator-Datenbank mit 1028 katalytischen Tests aus 86 wissenschaftlichen Veröffentlichungen versucht, in der Masse der Literaturdaten verborgene Informationen zur optimierten Synthese von Katalysatoren für eine hohe Selektivität und Bildungsgeschwindigkeit zu finden. Dazu wurden Regressionsbäume erstellt, die die Einflüsse von verschiedenen Deskriptoren auf die katalytische Performance darstellen. Demnach sind laut dieser statistischen Auswertung  $CeO_2$ ,  $SiTiO_x$ ,  $TiO_2$ ,  $MgAlO_x$  und  $AlCeO_x$  die besten Trägermaterialien für geträgerte Katalysatoren in Bezug auf Aktivität und Methanelselektivität. Zr ist nach dieser Analyse außerdem statistisch gesehen der beste Promotor für Bulk-katalysatoren. Sehr ähnliche Schlüsse wurden auch aus einer klassischen Mittelwertanalyse dieser Datenbank gezogen, bei der ohne Berücksichtigung der Synthesebedingungen die Mittelwerte der Methanelselektivitäten und der normierten Methanol-Bildungsgeschwindigkeiten für ähnlich zusammengesetzte Katalysatoren gebildet und miteinander verglichen wurden.

## 6 Ausblick

In dieser Arbeit konnten einige fundamentale Struktur-Aktivitäts-Beziehungen aufgeklärt werden, die Richtungen für die Herstellung verbesserter Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol vorgeben können. Dennoch bleiben Fragen offen, insbesondere in Bezug auf die genaue Natur der aktiven Zentren für die Methanolbildung und für die unerwünschte Zersetzung dieses Produktes zu CO. Weiterführende Forschungen sollten darauf abzielen, diese Natur durch *in situ/operando*-spektroskopische Methoden aufzuklären, um in der Katalysatorherstellung durch die Entwicklung neuer präziser Synthesemethoden das Konzentrationsverhältnis dieser Zentren steuern zu können. In diesem Zusammenhang sollte auch der genaue Grund für die Verhinderung der Methanolzersetzung nach Dotierung mit In durch *in situ/operando*-spektroskopische Methoden aufgeklärt werden, um dieses Wissen gezielt auf die Katalysatorsynthese für eine bessere Methanelselektivität anwenden zu können.

Außerdem könnten Methoden überprüft werden, um die Konkurrenz zwischen Methanol und anderen Stoffen um die Adsorptionsplätze an den Zentren auszunutzen, die für die unerwünschte Methanolzersetzung verantwortlich sind. Diese Konkurrenz und die damit einhergehende früher einsetzende Sättigung der Zentren führt zu steigender Methanelselektivität bereits ab geringerem CO<sub>2</sub>-Umsatz, wie in dieser Arbeit bereits für Wasser und Methanol gezeigt wurde. Allerdings zeigte sich auch eine beschleunigte Zersetzung von Methanol durch Anwesenheit von Wasser im Reaktionsfeed. Durch den Zusatz eines Stoffes im Reaktionsfeed, der diese Konkurrenz zu Methanol ebenfalls aufweist, aber sich nicht auf die Zersetzung von Methanol auswirkt, könnte die Methanelselektivität auch bei höheren Raumzeiten erhöht werden. Denkbar wären Tests mit chemisch ähnlichen Stoffen wie Ethanol.

Die Ergebnisse für die theoretisch besten Katalysatoren aus der statistischen Datenbankanalyse mittels katalytischer Informatik sollten experimentell überprüft werden, indem die verschiedenen diskutierten Katalysatoren entsprechend der Deskriptoren hergestellt und unter gleichen Laborbedingungen direkt miteinander verglichen werden. Außerdem kann eine statistische Analyse nur so gut sein, wie der Datensatz der entsprechenden Datenbank es zulässt. In diesem Sinne sollte die Datenbank weiterhin mit so vielen validen Literaturdaten versorgt werden wie möglich, um immer bessere und verlässlichere Ergebnisse zu erhalten.

## II. Literaturverzeichnis

- [1] IEA, CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion: Overview, IEA, Paris, 2020.
- [2] J. Zhong, X. Yang, Z. Wu, B. Liang, Y. Huang, T. Zhang, State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Chem. Soc. Rev.*, 49 (2020) 1385-1413.
- [3] X. Zheng, D. Streimikiene, T. Balezentis, A. Mardani, F. Cavallaro, H. Liao, A review of greenhouse gas emission profiles, dynamics, and climate change mitigation efforts across the key climate change players, *Journal of Cleaner Production*, 234 (2019) 1113-1133.
- [4] G. Luderer, Z. Vrontisi, C. Bertram, O.Y. Edelenbosch, R.C. Pietzcker, J. Rogelj, H.S. De Boer, L. Drouet, J. Emmerling, O. Fricko, S. Fujimori, P. Havlík, G. Iyer, K. Keramidas, A. Kitous, M. Pehl, V. Krey, K. Riahi, B. Saveyn, M. Tavoni, D.P. Van Vuuren, E. Kriegler, Residual fossil CO<sub>2</sub> emissions in 1.5–2 °C pathways, *Nat. Clim. Change*, 8 (2018) 626-633.
- [5] Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases (noaa.gov).
- [6] E.C. Ra, K.Y. Kim, E.H. Kim, H. Lee, K. An, J.S. Lee, Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives, *ACS Catal.*, 10 (2020) 11318–11345.
- [7] R. Chauvy, G. De Weireld, CO<sub>2</sub> Utilization Technologies in Europe: A Short Review, *Energy Technol.*, 8 (2020) 2000627.
- [8] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO<sub>2</sub> to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO<sub>2</sub>, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 1709-1742.
- [9] S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, R.I. Masel, Direct Formic Acid Fuel Cells with 600 mA cm<sup>-2</sup> at 0.4 V and 22 °C, *Fuel Cells*, 4 (2004) 337-343.
- [10] K. Sordakis, C. Tang, L.K. Vogt, H. Junge, P.J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy, Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols, *Chemical Reviews*, 118 (2018) 372-433.
- [11] P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 259-272.
- [12] R. Sun, Y. Liao, S.-T. Bai, M. Zheng, C. Zhou, T. Zhang, B.F. Sels, Heterogeneous catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid/formate: from nanoscale to single atom, *Energy Environ. Sci.*, 14 (2021) 1247-1285.
- [13] Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, Synthesis of formates from alcohols, carbon dioxide, and hydrogen catalysed by a combination of group VIII transition-metal complexes and tertiary amines, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1975) 718-719.
- [14] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, CATALYTIC FIXATION OF CARBON DIOXIDE TO FORMIC ACID BY TRANSITION-METAL COMPLEXES UNDER MILD CONDITIONS, *Chemistry Letters*, 5 (1976) 863-864.
- [15] P.G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids: Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide to Formic Acid, Alkyl Formates, and Formamides, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 344-355.
- [16] C.-C. Tai, T. Chang, B. Roller, P.G. Jessop, High-Pressure Combinatorial Screening of Homogeneous Catalysts: Hydrogenation of Carbon Dioxide, *Inorganic Chemistry*, 42 (2003) 7340-7341.

- [17] D. Preti, C. Resta, S. Squarzialupi, G. Fachinetti, Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid by Using a Heterogeneous Gold Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 12551-12554.
- [18] G.A. Filonenko, W.L. Vrijburg, E.J.M. Hensen, E.A. Pidko, On the activity of supported Au catalysts in the liquid phase hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formates, *J. Catal.*, 343 (2016) 97-105.
- [19] H. Park, J.H. Lee, E.H. Kim, K.Y. Kim, Y.H. Choi, D.H. Youn, J.S. Lee, A highly active and stable palladium catalyst on a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> support for direct formic acid synthesis under neutral conditions, *Chemical Communications*, 52 (2016) 14302-14305.
- [20] L.T.M. Nguyen, H. Park, M. Banu, J.Y. Kim, D.H. Youn, G. Magesh, W.Y. Kim, J.S. Lee, Catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid over carbon nanotube-graphene supported PdNi alloy catalysts, *RSC Advances*, 5 (2015) 105560-105566.
- [21] C. Hao, S. Wang, M. Li, L. Kang, X. Ma, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid on supported ruthenium catalysts, *Catal. Today*, 160 (2011) 184-190.
- [22] K. Mori, T. Taga, H. Yamashita, Isolated Single-Atomic Ru Catalyst Bound on a Layered Double Hydroxide for Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid, *ACS Catal.*, 7 (2017) 3147-3151.
- [23] C. Vogt, M. Monai, G.J. Kramer, B.M. Weckhuysen, The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space, *Nature Catalysis*, 2 (2019) 188-197.
- [24] W.K. Fan, M. Tahir, Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable methane: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105460.
- [25] A. Karelavic, P. Ruiz, Mechanistic study of low temperature CO<sub>2</sub> methanation over Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Catal.*, 301 (2013) 141-153.
- [26] J.H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi, CO<sub>2</sub> Reduction on Supported Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity, *ACS Catal.*, 3 (2013) 2449-2455.
- [27] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, Methanation of CO<sub>2</sub> and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 4154-4163.
- [28] V. Iablokov, S.K. Beaumont, S. Alayoglu, V.V. Pushkarev, C. Specht, J. Gao, A.P. Alivisatos, N. Kruse, G.A. Somorjai, Size-Controlled Model Co Nanoparticle Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation: Synthesis, Characterization, and Catalytic Reactions, *Nano Letters*, 12 (2012) 3091-3096.
- [29] F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO<sub>2</sub> Catalyst toward CO<sub>2</sub> Methanation, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 6298-6305.
- [30] E.N. Hugo Strunz, Strunz Mineralogical Tables. Chemical-structural Mineral Classification System, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart, 2001.
- [31] W. Li, G. Zhang, X. Jiang, Y. Liu, J. Zhu, F. Ding, Z. Liu, X. Guo, C. Song, CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Unpromoted and M-Promoted Co/TiO<sub>2</sub> Catalysts (M = Zr, K, Cs): Effects of Crystal Phase of Supports and Metal-Support Interaction on Tuning Product Distribution, *ACS Catal.*, 9 (2019) 2739-2751.
- [32] S.K. Beaumont, S. Alayoglu, C. Specht, W.D. Michalak, V.V. Pushkarev, J. Guo, N. Kruse, G.A. Somorjai, Combining in Situ NEXAFS Spectroscopy and CO<sub>2</sub> Methanation Kinetics To Study Pt and Co Nanoparticle Catalysts Reveals Key Insights into the Role of Platinum in Promoted Cobalt Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 9898-9901.
- [33] Y. Zhu, S. Zhang, Y. Ye, X. Zhang, L. Wang, W. Zhu, F. Cheng, F. Tao, Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane on Ruthenium-Cobalt Bimetallic Nanocatalysts and

Correlation between Surface Chemistry of Catalysts under Reaction Conditions and Catalytic Performances, *ACS Catal.*, 2 (2012) 2403-2408.

[34] J.-N. Park, E.W. McFarland, A highly dispersed Pd–Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, 266 (2009) 92-97.

[35] D. Wierzbicki, R. Baran, R. Dębek, M. Motak, M.E. Gálvez, T. Grzybek, P. Da Costa, P. Glatzel, Examination of the influence of La promotion on Ni state in hydrotalcite-derived catalysts under CO<sub>2</sub> methanation reaction conditions: Operando X-ray absorption and emission spectroscopy investigation, *Appl. Catal. B*, 232 (2018) 409-419.

[36] G. Zhan, H.C. Zeng, ZIF-67-Derived Nanoreactors for Controlling Product Selectivity in CO<sub>2</sub> Hydrogenation, *ACS Catal.*, 7 (2017) 7509-7519.

[37] S. Al-Khattaf, M.R. Saeed, A. Aitani, M.T. Klein, Catalytic Cracking of Light Crude Oil to Light Olefins and Naphtha over E-Cat and MFI: Microactivity Test versus Advanced Cracking Evaluation and the Effect of High Reaction Temperature, *Energy & Fuels*, 32 (2018) 6189-6199.

[38] I. Amghizar, J.N. Dedeyne, D.J. Brown, G.B. Marin, K.M. Van Geem, Sustainable innovations in steam cracking: CO<sub>2</sub> neutral olefin production, *Reaction Chemistry & Engineering*, 5 (2020) 239-257.

[39] E.T.C. Vogt, B.M. Weckhuysen, Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 7342-7370.

[40] D. Weber, T. He, M. Wong, C. Moon, A. Zhang, N. Foley, N.J. Ramer, C. Zhang, Recent Advances in the Mitigation of the Catalyst Deactivation of CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Light Olefins, *Catalysts*, 11 (2021).

[41] W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts, *RSC Advances*, 8 (2018) 7651-7669.

[42] E. de Smit, B.M. Weckhuysen, The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 2758-2781.

[43] D. Wang, Z. Xie, M.D. Porosoff, J.G. Chen, Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to produce olefins and aromatics, *Chem*, 7 (2021) 2277-2311.

[44] R.-P. Ye, J. Ding, W. Gong, M.D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C.K. Russell, Z. Xu, A.G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y.-G. Yao, CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis, *Nat. Commun*, 10 (2019) 5698.

[45] R. Sathawong, N. Koizumi, C. Song, P. Prasassarakich, Light olefin synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over K-promoted Fe–Co bimetallic catalysts, *Catal. Today*, 251 (2015) 34-40.

[46] Y. Xu, C. Shi, B. Liu, T. Wang, J. Zheng, W. Li, D. Liu, X. Liu, Selective production of aromatics from CO<sub>2</sub>, *Catalysis Science & Technology*, 9 (2019) 593-610.

[47] N. Boreriboon, X. Jiang, C. Song, P. Prasassarakich, Higher Hydrocarbons Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation Over K- and La-Promoted Fe–Cu/TiO<sub>2</sub> Catalysts, *Top. Catal.*, 61 (2018) 1551-1562.

[48] J. Wei, J. Sun, Z. Wen, C. Fang, Q. Ge, H. Xu, New insights into the effect of sodium on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- based nanocatalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 4786-4793.

[49] J. Wang, Z. You, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts, *Catal. Today*, 215 (2013) 186-193.

- [50] M. Amoyal, R. Vidruk-Nehemya, M.V. Landau, M. Herskowitz, Effect of potassium on the active phases of Fe catalysts for carbon dioxide conversion to liquid fuels through hydrogenation, *J. Catal.*, 348 (2017) 29-39.
- [51] B. Liu, S. Geng, J. Zheng, X. Jia, F. Jiang, X. Liu, Unravelling the New Roles of Na and Mn Promoter in CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Based Catalysts for Enhanced Selectivity to Light  $\alpha$ -Olefins, *ChemCatChem*, 10 (2018) 4718-4732.
- [52] C.G. Visconti, M. Martinelli, L. Falbo, L. Fratolocchi, L. Lietti, CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts, *Catal. Today*, 277 (2016) 161-170.
- [53] W. Wang, X. Jiang, X. Wang, C. Song, Fe–Cu Bimetallic Catalysts for Selective CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Olefin-Rich C<sub>2</sub>+ Hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (2018) 4535-4542.
- [54] X. Nie, H. Wang, M.J. Janik, Y. Chen, X. Guo, C. Song, Mechanistic Insight into C–C Coupling over Fe–Cu Bimetallic Catalysts in CO<sub>2</sub> Hydrogenation, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 13164-13174.
- [55] B. Sun, K. Xu, L. Nguyen, M. Qiao, F. Tao, Preparation and Catalysis of Carbon-Supported Iron Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis, *ChemCatChem*, 4 (2012) 1498-1511.
- [56] H. Xiong, L.L. Jewell, N.J. Coville, Shaped Carbons As Supports for the Catalytic Conversion of Syngas to Clean Fuels, *ACS Catal.*, 5 (2015) 2640-2658.
- [57] A. Ramirez, L. Gevers, A. Bavykina, S. Ould-Chikh, J. Gascon, Metal Organic Framework-Derived Iron Catalysts for the Direct Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Short Chain Olefins, *ACS Catal.*, 8 (2018) 9174-9182.
- [58] T. Wu, J. Lin, Y. Cheng, J. Tian, S. Wang, S. Xie, Y. Pei, S. Yan, M. Qiao, H. Xu, B. Zong, Porous Graphene-Confined Fe–K as Highly Efficient Catalyst for CO<sub>2</sub> Direct Hydrogenation to Light Olefins, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (2018) 23439-23443.
- [59] O.A. Ojelade, S.F. Zaman, A review on CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower olefins: Understanding the structure-property relationships in heterogeneous catalytic systems, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 47 (2021) 101506.
- [60] Z. Li, J. Wang, Y. Qu, H. Liu, C. Tang, S. Miao, Z. Feng, H. An, C. Li, Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Lower Olefins, *ACS Catal.*, 7 (2017) 8544-8548.
- [61] P. Gao, S. Dang, S. Li, X. Bu, Z. Liu, M. Qiu, C. Yang, H. Wang, L. Zhong, Y. Han, Q. Liu, W. Wei, Y. Sun, Direct Production of Lower Olefins from CO<sub>2</sub> Conversion via Bifunctional Catalysis, *ACS Catal.*, 8 (2018) 571-578.
- [62] X. Liu, M. Wang, C. Zhou, W. Zhou, K. Cheng, J. Kang, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SAPO-34, *Chemical Communications*, 54 (2018) 140-143.
- [63] S. Wang, L. Zhang, W. Zhang, P. Wang, Z. Qin, W. Yan, M. Dong, J. Li, J. Wang, L. He, U. Olsbye, W. Fan, Selective Conversion of CO<sub>2</sub> into Propene and Butene, *Chem*, 6 (2020) 3344-3363.
- [64] J.J.C. Geerlings, M.C. Zonneville, C.P.M. de Groot, Studies of the Fischer-Tropsch reaction on Co(0001), *Surface Science*, 241 (1991) 302-314.
- [65] A. Nakhaei Pour, H. Khodabandeh, M. Izadyar, M.R. Housaindokht, Mechanistic double ASF product distribution study of Fischer–Tropsch synthesis on precipitated iron catalyst, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 15 (2013) 53-58.
- [66] L. Guo, Y. Cui, P. Zhang, X. Peng, Y. Yoneyama, G. Yang, N. Tsubaki, Enhanced Liquid Fuel Production from CO<sub>2</sub> Hydrogenation: Catalytic Performance of Bimetallic Catalysts over a Two-Stage Reactor System, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 13705-13711.



- [67] Z. Shi, H. Yang, P. Gao, X. Li, L. Zhong, H. Wang, H. Liu, W. Wei, Y. Sun, Direct conversion of CO<sub>2</sub> to long-chain hydrocarbon fuels over K-promoted CoCu/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Today*, 311 (2018) 65-73.
- [68] J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel, *Nat. Commun.*, 8 (2017) 15174.
- [69] J. Wei, R. Yao, Q. Ge, Z. Wen, X. Ji, C. Fang, J. Zhang, H. Xu, J. Sun, Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Isoparaffins over Fe-Based Multifunctional Catalysts, *ACS Catal.*, 8 (2018) 9958-9967.
- [70] X. Cui, P. Gao, S. Li, C. Yang, Z. Liu, H. Wang, L. Zhong, Y. Sun, Selective Production of Aromatics Directly from Carbon Dioxide Hydrogenation, *ACS Catal.*, 9 (2019) 3866-3876.
- [71] Z. Chen, Y. Ni, Y. Zhi, F. Wen, Z. Zhou, Y. Wei, W. Zhu, Z. Liu, Coupling of Methanol and Carbon Monoxide over H-ZSM-5 to Form Aromatics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018) 12549-12553.
- [72] S.-S. Nam, H. Kim, G. Kishan, M.-J. Choi, K.-W. Lee, Catalytic conversion of carbon dioxide into hydrocarbons over iron supported on alkali ion-exchanged Y-zeolite catalysts, *Appl. Catal. A*, 179 (1999) 155-163.
- [73] S.-S. Nam, G. Kishan, M.-W. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, Selective Synthesis of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Olefins and C<sub>5</sub>+ Hydrocarbons over Unpromoted and Cerium-promoted Iron Catalysts Supported on Ion Exchanged (H, K) Zeolite-Y, *Journal of Chemical Research, Synopses*, (1999) 344-345.
- [74] X. Wang, G. Yang, J. Zhang, S. Chen, Y. Wu, Q. Zhang, J. Wang, Y. Han, Y. Tan, Synthesis of isoalkanes over a core (Fe-Zn-Zr)-shell (zeolite) catalyst by CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Chemical Communications*, 52 (2016) 7352-7355.
- [75] Y. Ni, Z. Chen, Y. Fu, Y. Liu, W. Zhu, Z. Liu, Selective conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into aromatics, *Nat. Commun.*, 9 (2018) 3457.
- [76] J. Sehested, Industrial and scientific directions of methanol catalyst development, *J. Catal.*, 371 (2019) 368-375.
- [77] M. Bender, An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins – C<sub>4</sub> Hydrocarbons, *ChemBioEng Rev.*, 1 (2014) 136-147.
- [78] A. Goepfert, M. Czaun, J.-P. Jones, G.K. Surya Prakash, G.A. Olah, Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7995-8048.
- [79] E. Sendzikiene, V. Makareviciene, P. Janulis, S. Kitrys, Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 106 (2004) 831-836.
- [80] M.B. Çelik, B. Özdalyan, F. Alkan, The use of pure methanol as fuel at high compression ratio in a single cylinder gasoline engine, *Fuel*, 90 (2011) 1591-1598.
- [81] Y. Choi, H.G. Stenger, Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Appl. Catal. B*, 38 (2002) 259-269.
- [82] S. Wasmus, A. Küver, Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review in honour of Professor W. Vielstich on the occasion of his 75th birthday and in appreciation of his contributions to electrochemistry as well as fuel cell development.1, *J. Electroanal. Chem.*, 461 (1999) 14-31.
- [83] G.A. Olah, Towards Oil Independence Through Renewable Methanol Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 104-107.

- [84] R. Guil-López, N. Mota, J. Llorente, E. Millán, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, M.R. Navarro, Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis, *Materials*, 12 (2019).
- [85] X.-M. Liu, G.Q. Lu, Z.-F. Yan, J. Beltramini, Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 6518-6530.
- [86] G.C. Chinchén, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer, D.A. Whan, Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of <sup>14</sup>C-labelled reactants, *Appl. Catal.*, 30 (1987) 333-338.
- [87] B. Liang, J. Ma, X. Su, C. Yang, H. Duan, H. Zhou, S. Deng, L. Li, Y. Huang, Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2019) 9030-9037.
- [88] B. Denise, R.P.A. Sneed, B. Beguin, O. Cherifi, Supported copper catalysts in the synthesis of methanol: N<sub>2</sub>O-titrations, *Appl. Catal.*, 30 (1987) 353-363.
- [89] D.S. King, R.M. Nix, Thermal Stability and Reducibility of ZnO and Cu/ZnO Catalysts, *J. Catal.*, 160 (1996) 76-83.
- [90] J.S. Lee, K.H. Lee, S.Y. Lee, Y.G. Kim, A Comparative Study of Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and CO/H<sub>2</sub> over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *J. Catal.*, 144 (1993) 414-424.
- [91] A.P.E. York, T. Xiao, M.L.H. Green, Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, *Top. Catal.*, 22 (2003) 345-358.
- [92] E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 3112-3135.
- [93] T. Wilberforce, A. Baroutaji, B. Soudan, A.H. Al-Alami, A.G. Olabi, Outlook of carbon capture technology and challenges, *Sci. Total Environ*, 657 (2019) 56-72.
- [94] G.A. Olah, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2636-2639.
- [95] U. Mondal, G.D. Yadav, Methanol economy and net zero emissions: critical analysis of catalytic processes, reactors and technologies, *Green Chem.*, 23 (2021) 8361-8405.
- [96] A. Kaviraj, F. Bhunia, N.C. Saha, Toxicity of Methanol to Fish, Crustacean, Oligochaete Worm, and Aquatic Ecosystem, *International Journal of Toxicology*, 23 (2004) 55-63.
- [97] M. Bowker, R.A. Hadden, H. Houghton, J.N.K. Hyland, K.C. Waugh, The mechanism of methanol synthesis on copper/zinc oxide/alumina catalysts, *J. Catal.*, 109 (1988) 263-273.
- [98] H. Baussart, R. Delobel, M. Le Bras, D. Le Maguer, J.-M. Leroy, A macroscopic study of Cu/Zn/Al catalyst for carbon dioxide hydrogenation, *Appl. Catal.*, 14 (1985) 381-389.
- [99] C. Hobson, Renewable Methanol Report, in: C. Márquez (Ed.), ATA Markets Intelligence S.L., 2018.
- [100] <https://www.carbonrecycling.is/projects>.
- [101] M. Bowker, Methanol Synthesis from CO(2) Hydrogenation, *ChemCatChem*, 11 (2019) 4238-4246.
- [102] M. Mikkelsen, M. Jørgensen, F.C. Krebs, The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide, *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010) 43-81.
- [103] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion, *Catal. Today*, 148 (2009) 221-231.

- [104] M. Bayat, M.R. Rahimpour, Production of hydrogen and methanol enhancement via a novel optimized thermally coupled two-membrane reactor, *Int. J. Energy Res.*, 37 (2013) 105-120.
- [105] Y. Yang, J. Evans, J.A. Rodriguez, M.G. White, P. Liu, Fundamental studies of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(000), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 9909-9917.
- [106] T. Witoon, T. Numpilai, T. Phongamwong, W. Donphai, C. Boonyuen, C. Warakulwit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst by adding graphene oxide for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Chem. Eng. J.*, 334 (2018) 1781-1791.
- [107] S. Kattel, P.J. Ramírez, J.G. Chen, J.A. Rodriguez, P. Liu, Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts, *Science*, 355 (2017) 1296-1299.
- [108] S.T. Yong, K. Hidajat, S. Kawi, The roles of Cu, Zn and Mn in Cu<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-lattice catalyst for methanol decomposition, *Catal. Today*, 131 (2008) 188-196.
- [109] C. Tisseraud, C. Comminges, T. Belin, H. Ahouari, A. Soualah, Y. Pouilloux, A. Le Valant, The Cu-ZnO synergy in methanol synthesis from CO<sub>2</sub>, Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu-ZnO coprecipitate catalysts, *J. Catal.*, 330 (2015) 533-544.
- [110] M.M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, Implication of the microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis, *Catal. Lett.*, 71 (2001) 37-44.
- [111] I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, Role of Lattice Strain and Defects in Copper Particles on the Activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Methanol Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 7324-7327.
- [112] A. Le Valant, C. Comminges, C. Tisseraud, C. Canaff, L. Pinard, Y. Pouilloux, The Cu-ZnO synergy in methanol synthesis from CO<sub>2</sub>, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu+ZnO mechanical mixtures, *J. Catal.*, 324 (2015) 41-49.
- [113] J. Schumann, M. Eichelbaum, T. Lunkenbein, N. Thomas, M.C. Álvarez Galván, R. Schlögl, M. Behrens, Promoting Strong Metal Support Interaction: Doping ZnO for Enhanced Activity of Cu/ZnO:M (M = Al, Ga, Mg) Catalysts, *ACS Catal.*, 5 (2015) 3260-3270.
- [114] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Köhl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R.W. Fischer, J.K. Nørskov, R. Schlögl, The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts, *Science*, 336 (2012) 893-897.
- [115] T. Fujitani, J. Nakamura, The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity, *Catal. Lett.*, 56 (1998) 119-124.
- [116] S. Kuld, C. Conradsen, P.G. Moses, I. Chorkendorff, J. Sehested, Quantification of Zinc Atoms in a Surface Alloy on Copper in an Industrial-Type Methanol Synthesis Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 5941-5945.
- [117] J. Nakamura, Y. Choi, T. Fujitani, On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts, *Top. Catal.*, 22 (2003) 277-285.
- [118] X. Dong, F. Li, N. Zhao, F. Xiao, J. Wang, Y. Tan, CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by precipitation-reduction method, *Appl. Catal. B*, 191 (2016) 8-17.

- [119] J. Toyir, P.R.r. de la Piscina, J.L.G. Fierro, N.s. Homs, Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter, *Appl. Catal. B*, 29 (2001) 207-215.
- [120] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts, *Catal. Lett.*, 38 (1996) 157-163.
- [121] V.D.B.C. Dasireddy, B. Likozar, The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation and methanol productivity, *Renew. Energy*, 140 (2019) 452-460.
- [122] S. Zander, E.L. Kunkes, M.E. Schuster, J. Schumann, G. Weinberg, D. Teschner, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, The Role of the Oxide Component in the Development of Copper Composite Catalysts for Methanol Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 6536-6540.
- [123] M. Behrens, S. Zander, P. Kurr, N. Jacobsen, J. Senker, G. Koch, T. Ressler, R.W. Fischer, R. Schlögl, Performance Improvement of Nanocatalysts by Promoter-Induced Defects in the Support Material: Methanol Synthesis over Cu/ZnO:Al, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 6061-6068.
- [124] M. Behrens, R. Schlögl, How to Prepare a Good Cu/ZnO Catalyst or the Role of Solid State Chemistry for the Synthesis of Nanostructured Catalysts, *Z. anorg. allg. Chem.*, 639 (2013) 2683-2695.
- [125] E. Samei, M. Taghizadeh, M. Bahmani, Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by colloidal silica and metal oxides additives for methanol synthesis from a CO<sub>2</sub>-rich feed, *Fuel Process. Technol.*, 96 (2012) 128-133.
- [126] H. Lei, Z. Hou, J. Xie, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared via a solvent-free routine, *Fuel*, 164 (2016) 191-198.
- [127] P.J. Smith, S.A. Kondrat, P.A. Chater, B.R. Yeo, G.M. Shaw, L. Lu, J.K. Bartley, S.H. Taylor, M.S. Spencer, C.J. Kiely, G.J. Kelly, C.W. Park, G.J. Hutchings, A new class of Cu/ZnO catalysts derived from zincian georgeite precursors prepared by co-precipitation, *Chem. Sci.*, 8 (2017) 2436-2447.
- [128] E. Lam, J.J. Corral-Pérez, K. Larmier, G. Noh, P. Wolf, A. Comas-Vives, A. Urakawa, C. Copéret, CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Role of the Metal/Support Interface in Driving Activity and Selectivity of a Bifunctional Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019) 13989-13996.
- [129] H. Zhan, X. Shi, B. Tang, G. Wang, B. Ma, W. Liu, The performance of Cu/Zn/Zr catalysts of different Zr/(Cu+Zn) ratio for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Catal. Commun.*, 149 (2021) 106264.
- [130] C. Jeong, Y.-W. Suh, Role of ZrO<sub>2</sub> in Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared from the precipitated Cu/Zn/Zr precursors, *Catal. Today*, 265 (2016) 254-263.
- [131] F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, S. Bordiga, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH, *Appl. Catal. A*, 350 (2008) 16-23.
- [132] Y. Nitta, O. Suwata, Y. Ikeda, Y. Okamoto, T. Imanaka, Copper-zirconia catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide: Effect of ZnO addition to Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Lett.*, 26 (1994) 345-354.
- [133] T. Witoon, N. Kachaban, W. Donphai, P. Kidkhunthod, K. Faungnawakij, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Tuning of catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation by changing composition of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Energy Convers. Manage.*, 118 (2016) 21-31.

- [134] P. Gao, F. Li, H. Zhan, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, L. Zhong, H. Wang, Y. Sun, Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *J. Catal.*, 298 (2013) 51-60.
- [135] C. Li, X. Yuan, K. Fujimoto, Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide, *Appl. Catal. A*, 469 (2014) 306-311.
- [136] J. Kim, C. Jeong, J.H. Baik, Y.-W. Suh, Phases of Cu/Zn/Al/Zr precursors linked to the property and activity of their final catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Catal. Today*, (2018).
- [137] P. Gao, F. Li, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, L. Zhong, Y. Sun, Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Appl. Catal. A*, 468 (2013) 442-452.
- [138] L. Zhang, Y. Zhang, S. Chen, Effect of promoter SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> on the performance of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Appl. Catal. A*, 415-416 (2012) 118-123.
- [139] H. Teterycz, R. Klimkiewicz, M. Łaniecki, The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide, *Appl. Catal. A*, 249 (2003) 313-326.
- [140] R.-x. Zhou, T.-m. Yu, X.-y. Jiang, F. Chen, X.-m. Zheng, Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, 148 (1999) 263-270.
- [141] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, G. Wu, The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO<sub>2</sub> for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 345 (2011) 60-68.
- [142] O. Martín, A.J. Martín, C. Mondelli, S. Mitchell, T.F. Segawa, R. Hauert, C. Drouilly, D. Curulla-Ferré, J. Pérez-Ramírez, Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (2016) 6261-6265.
- [143] K. Sun, Z. Fan, J. Ye, J. Yan, Q. Ge, Y. Li, W. He, W. Yang, C.-j. Liu, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 12 (2015) 1-6.
- [144] J. Ye, C. Liu, Q. Ge, DFT Study of CO<sub>2</sub> Adsorption and Hydrogenation on the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 7817-7825.
- [145] M.S. Frei, M. Capdevila-Cortada, R. García-Muelas, C. Mondelli, N. López, J.A. Stewart, D. Curulla Ferré, J. Pérez-Ramírez, Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation on indium oxide, *J. Catal.*, 361 (2018) 313-321.
- [146] L. Yao, X. Shen, Y. Pan, Z. Peng, Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *J. Catal.*, 372 (2019) 74-85.
- [147] T. Umegaki, K. Kuratani, Y. Yamada, A. Ueda, N. Kuriyama, T. Kobayashi, Q. Xu, Hydrogen production via steam reforming of ethyl alcohol over nano-structured indium oxide catalysts, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 566-570.
- [148] C. Yang, C. Pei, R. Luo, S. Liu, Y. Wang, Z. Wang, Z.-J. Zhao, J. Gong, Strong Electronic Oxide-Support Interaction over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> for Highly Selective CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol, *J. Am. Chem. Soc.*, 142 (2020) 19523-19531.
- [149] M.S. Frei, C. Mondelli, A. Cesarini, F. Krumeich, R. Hauert, J.A. Stewart, D. Curulla Ferré, J. Pérez-Ramírez, Role of Zirconia Carrier on Indium Oxide-Catalyzed CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol, *ACS Catal.*, (2019).
- [150] J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. An, H. Liu, T. Liu, C. Li, A highly selective and stable ZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Science Advances*, 3 (2017).

- [151] Z. Han, C. Tang, F. Sha, S. Tang, J. Wang, C. Li, CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on ZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution catalysts with ordered mesoporous structure, *J. Catal.*, 396 (2021) 242-250.
- [152] C. Temvutirojn, Y. Poo-arporn, N. Chanlek, C.K. Cheng, C.C. Chong, J. Limtrakul, T. Witoon, Role of Calcination Temperatures of ZrO<sub>2</sub> Support on Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation at High Reaction Temperatures over ZnOx/ZrO<sub>2</sub> Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2020).
- [153] C. Huang, Z. Wu, H. Luo, S. Zhang, Z. Shao, H. Wang, Y. Sun, CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over PdZnZr Solid Solution: Effects of the PdZn Alloy and Oxygen Vacancy, *ACS Applied Energy Materials*, 4 (2021) 9258-9266.
- [154] O.A. Ojelade, S.F. Zaman, M.A. Daous, A.A. Al-Zahrani, A.S. Malik, H. Driss, G. Shterk, J. Gascon, Optimizing Pd:Zn molar ratio in PdZn/CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Appl. Catal. A*, 584 (2019) 117185.
- [155] J. Xu, X. Su, X. Liu, X. Pan, G. Pei, Y. Huang, X. Wang, T. Zhang, H. Geng, Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Catalyst structure dependence of methanol selectivity, *Appl. Catal. A*, 514 (2016) 51-59.
- [156] M. Zabilskiy, V.L. Sushkevich, M.A. Newton, F. Krumeich, M. Nachtegaal, J.A. van Bokhoven, Mechanistic study of carbon dioxide hydrogenation over Pd/ZnO-based catalysts: the role of palladium-zinc alloy in selective methanol synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, n/a (2021).
- [157] L. Wang, E. Guan, Y. Wang, L. Wang, Z. Gong, Y. Cui, X. Meng, B.C. Gates, F.-S. Xiao, Silica accelerates the selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol on cobalt catalysts, *Nat. Commun*, 11 (2020) 1033.
- [158] J. Hu, L. Yu, J. Deng, Y. Wang, K. Cheng, C. Ma, Q. Zhang, W. Wen, S. Yu, Y. Pan, J. Yang, H. Ma, F. Qi, Y. Wang, Y. Zheng, M. Chen, R. Huang, S. Zhang, Z. Zhao, J. Mao, X. Meng, Q. Ji, G. Hou, X. Han, X. Bao, Y. Wang, D. Deng, Sulfur vacancy-rich MoS<sub>2</sub> as a catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol, *Nature Catalysis*, 4 (2021) 242-250.
- [159] A. Mittasch, W. Frankenburg, Early Studies of Multicomponent Catalysts, in: W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, E.K. Rideal (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press 1950, pp. 81-104.
- [160] D.W. Goodman, Model studies in catalysis using surface science probes, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 523-536.
- [161] A.J. Medford, M.R. Kunz, S.M. Ewing, T. Borders, R. Fushimi, Extracting Knowledge from Data through Catalysis Informatics, *ACS Catal.*, 8 (2018) 7403-7429.
- [162] K. Takahashi, L. Takahashi, I. Miyazato, J. Fujima, Y. Tanaka, T. Uno, H. Satoh, K. Ohno, M. Nishida, K. Hirai, J. Ohyama, T.N. Nguyen, S. Nishimura, T. Taniike, The Rise of Catalyst Informatics: Towards Catalyst Genomics, *ChemCatChem*, 11 (2019) 1146-1152.
- [163] H. Masood, C.Y. Toe, W.Y. Teoh, V. Sethu, R. Amal, Machine Learning for Accelerated Discovery of Solar Photocatalysts, *ACS Catal.*, 9 (2019) 11774-11787.
- [164] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns, Statistical Analysis of Past Catalytic Data on Oxidative Methane Coupling for New Insights into the Composition of High-Performance Catalysts, *ChemCatChem*, 3 (2011) 1935-1947.
- [165] E.V. Kondratenko, M. Schlüter, M. Baerns, D. Linke, M. Holena, Developing catalytic materials for the oxidative coupling of methane through statistical analysis of literature data, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 1668-1677.

- [166] R. Schmack, A. Friedrich, E.V. Kondratenko, J. Polte, A. Werwatz, R. Kraehnert, A meta-analysis of catalytic literature data reveals property-performance correlations for the OCM reaction, *Nat. Commun.*, 10 (2019) 441.
- [167] Q. Yang, A. Skrypnik, A. Matvienko, H. Lund, M. Holena, E.V. Kondratenko, Revealing property-performance relationships for efficient CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons over Fe-based catalysts: Statistical analysis of literature data and its experimental validation, *Appl. Catal. B*, 282 (2021) 119554.
- [168] Ç. Odabaşı, M.E. Günay, R. Yıldırım, Knowledge extraction for water gas shift reaction over noble metal catalysts from publications in the literature between 2002 and 2012, *Int. J. Hydrog. Energy*, 39 (2014) 5733-5746.
- [169] A. Smith, A. Keane, J.A. Dumesic, G.W. Huber, V.M. Zavala, A machine learning framework for the analysis and prediction of catalytic activity from experimental data, *Appl. Catal. B*, 263 (2020) 118257.
- [170] M.J.G. Fait, A. Ricci, M. Holena, J. Rabeah, M.M. Pohl, D. Linke, E.V. Kondratenko, Understanding trends in methane oxidation to formaldehyde: statistical analysis of literature data and based hereon experiments, *Catalysis Science & Technology*, 9 (2019) 5111-5121.
- [171] M. Suvarna, T.P. Araújo, J. Pérez-Ramírez, A generalized machine learning framework to predict the space-time yield of methanol from thermocatalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Appl. Catal. B*, 315 (2022) 121530.
- [172] S. Han, D. Zhao, T. Otroshchenko, H. Lund, U. Bentrup, V.A. Kondratenko, N. Rockstroh, S. Bartling, D.E. Doronkin, J.-D. Grunwaldt, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, G. Jiang, E.V. Kondratenko, Elucidating the Nature of Active Sites and Fundamentals for their Creation in Zn-Containing ZrO<sub>2</sub>-Based Catalysts for Nonoxidative Propane Dehydrogenation, *ACS Catal.*, 10 (2020) 8933-8949.
- [173] S. Jaenicke, G.K. Chuah, V. Raju, Y.T. Nie, Structural and Morphological Control in the Preparation of High Surface Area Zirconia, *Catal. Surv. Asia*, 12 (2008) 153-169.
- [174] T.-y. Chen, C. Cao, T.-b. Chen, X. Ding, H. Huang, L. Shen, X. Cao, M. Zhu, J. Xu, J. Gao, Y.-F. Han, Unraveling Highly Tunable Selectivity in CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Bimetallic In-Zr Oxide Catalysts, *ACS Catal.*, 9 (2019) 8785-8797.
- [175] J. Słoczyński, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek, Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, *Appl. Catal. A*, 310 (2006) 127-137.
- [176] E.L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, M. Behrens, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol and CO on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Is there a common intermediate or not?, *J. Catal.*, 328 (2015) 43-48.
- [177] Q. Sun, C.-W. Liu, W. Pan, Q.-M. Zhu, J.-F. Deng, In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis over an ultrafine Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Appl. Catal. A*, 171 (1998) 301-308.
- [178] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima, Development of an active Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen, *Appl. Catal. A*, 125 (1995) L199-L202.
- [179] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, G. Wu, Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation, *J. Catal.*, 271 (2010) 178-185.
- [180] S. Chen, J. Zhang, P. Wang, X. Wang, F. Song, Y. Bai, M. Zhang, Y. Wu, H. Xie, Y. Tan, Effect of vapor-phase-treatment to CuZnZr catalyst on the reaction behaviors in CO<sub>2</sub> hydrogenation into methanol, *ChemCatChem*, 11 (2019) 1448-1457.

- [181] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Synthesis, characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol, *J. Catal.*, 249 (2007) 185-194.
- [182] H.-W. Lim, M.-J. Park, S.-H. Kang, H.-J. Chae, J.W. Bae, K.-W. Jun, Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 10448-10455.
- [183] I.A. Fisher, A.T. Bell, A Mechanistic Study of Methanol Decomposition over Cu/SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, and Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, 184 (1999) 357-376.
- [184] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, F. Arena, F. Frusteri, The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction to methanol, *Appl. Catal. B*, 152-153 (2014) 152-161.
- [185] X. An, J. Li, Y. Zuo, Q. Zhang, D. Wang, J. Wang, A Cu/Zn/Al/Zr Fibrous Catalyst that is an Improved CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol Catalyst, *Catal. Lett.*, 118 (2007) 264-269.
- [186] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu based catalyst supported on zirconia modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Energy Convers. Manage.*, 47 (2006) 3360-3367.
- [187] H. Ren, C.-H. Xu, H.-Y. Zhao, Y.-X. Wang, J. Liu, J.-Y. Liu, Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified by ZnO, ZrO<sub>2</sub> and MgO, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28 (2015) 261-267.
- [188] T. Numpilai, P. Kidkhunthod, C.K. Cheng, C. Wattanakit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, T. Wittoon, CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol at high reaction temperatures over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Influence of calcination temperatures of ZrO<sub>2</sub> support, *Catal. Today*, 375 (2021) 298-306.
- [189] Q. Sun, Y.-L. Zhang, H.-Y. Chen, J.-F. Deng, D. Wu, S.-Y. Chen, A Novel Process for the Preparation of Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ultrafine Catalyst: Structure, Surface Properties, and Activity for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, *J. Catal.*, 167 (1997) 92-105.
- [190] F. Arena, G. Mezzatesta, G. Zafarana, G. Trunfio, F. Frusteri, L. Spadaro, Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu–ZnO system in the synthesis of methanol via CO<sub>2</sub> hydrogenation, *J. Catal.*, 300 (2013) 141-151.
- [191] Y. Wang, W. Gao, K. Li, Y. Zheng, Z. Xie, W. Na, J.G. Chen, H. Wang, Strong Evidence of the Role of H<sub>2</sub>O in Affecting Methanol Selectivity from CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>, *Chem*, 6 (2020) 419-430.
- [192] M.C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, *Surf. Interface Anal.*, 49 (2017) 1325-1334.
- [193] R. Zhang, Y. Sun, S. Peng, In situ FTIR studies of methanol adsorption and dehydrogenation over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Fuel*, 81 (2002) 1619-1624.
- [194] Y. Wang, S. Kattel, W. Gao, K. Li, P. Liu, J.G. Chen, H. Wang, Exploring the ternary interactions in Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub> catalysts for efficient CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Nat. Commun.*, 10 (2019) 1166.
- [195] K. Larmier, W.-C. Liao, S. Tada, E. Lam, R. Verel, A. Bansode, A. Urakawa, A. Comas-Vives, C. Copéret, CO<sub>2</sub>-to-Methanol Hydrogenation on Zirconia-Supported Copper Nanoparticles: Reaction Intermediates and the Role of the Metal–Support Interface, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017) 2318-2323.
- [196] A. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter-Verlag, Berlin, 1995.



## Anhang

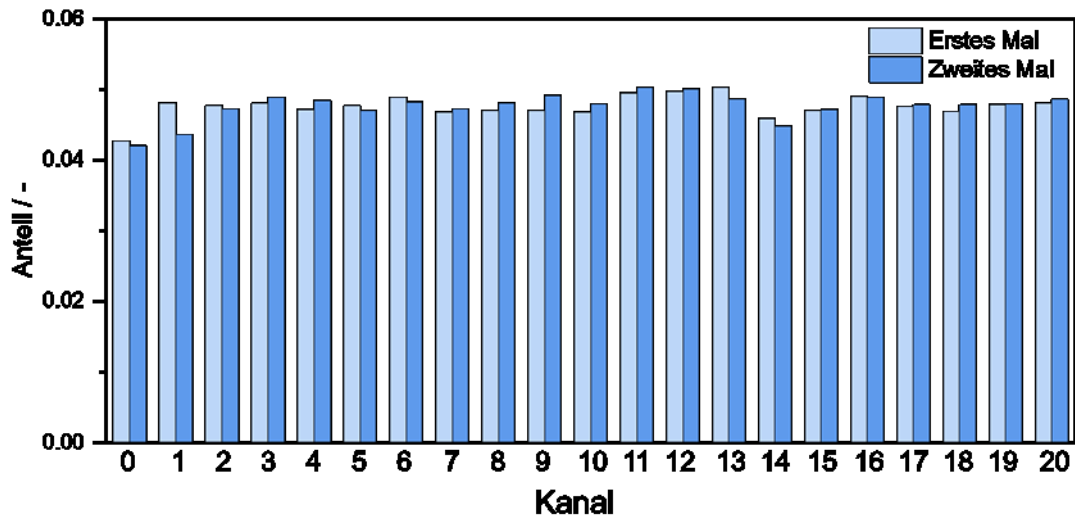


Abbildung A 1: Eine typische Flussratenverteilung für das Reaktorsetup, welches für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung und die Methanol-Zersetzung bei bis zu 20 bar verwendet wurde. Für diese Flussratenverteilung wurde ein N<sub>2</sub>-Fluss von 210 ml min<sup>-1</sup> für 20 Reaktoren und einen Bypass (Kanal 0) benutzt. T= 200 °C, p= 20 bar.

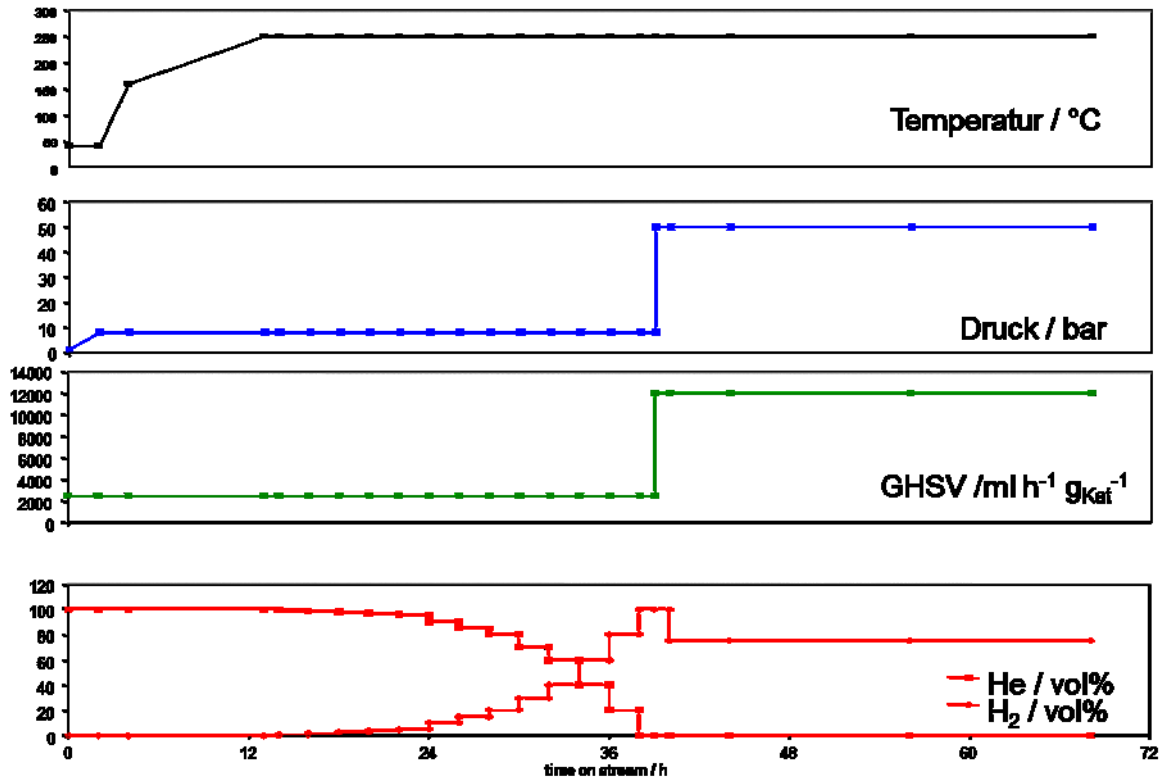


Abbildung A 2: Standard-Protokoll für die Reduktion des Katalysators in der bis zu 50 bar ausgelegten Testanlage.

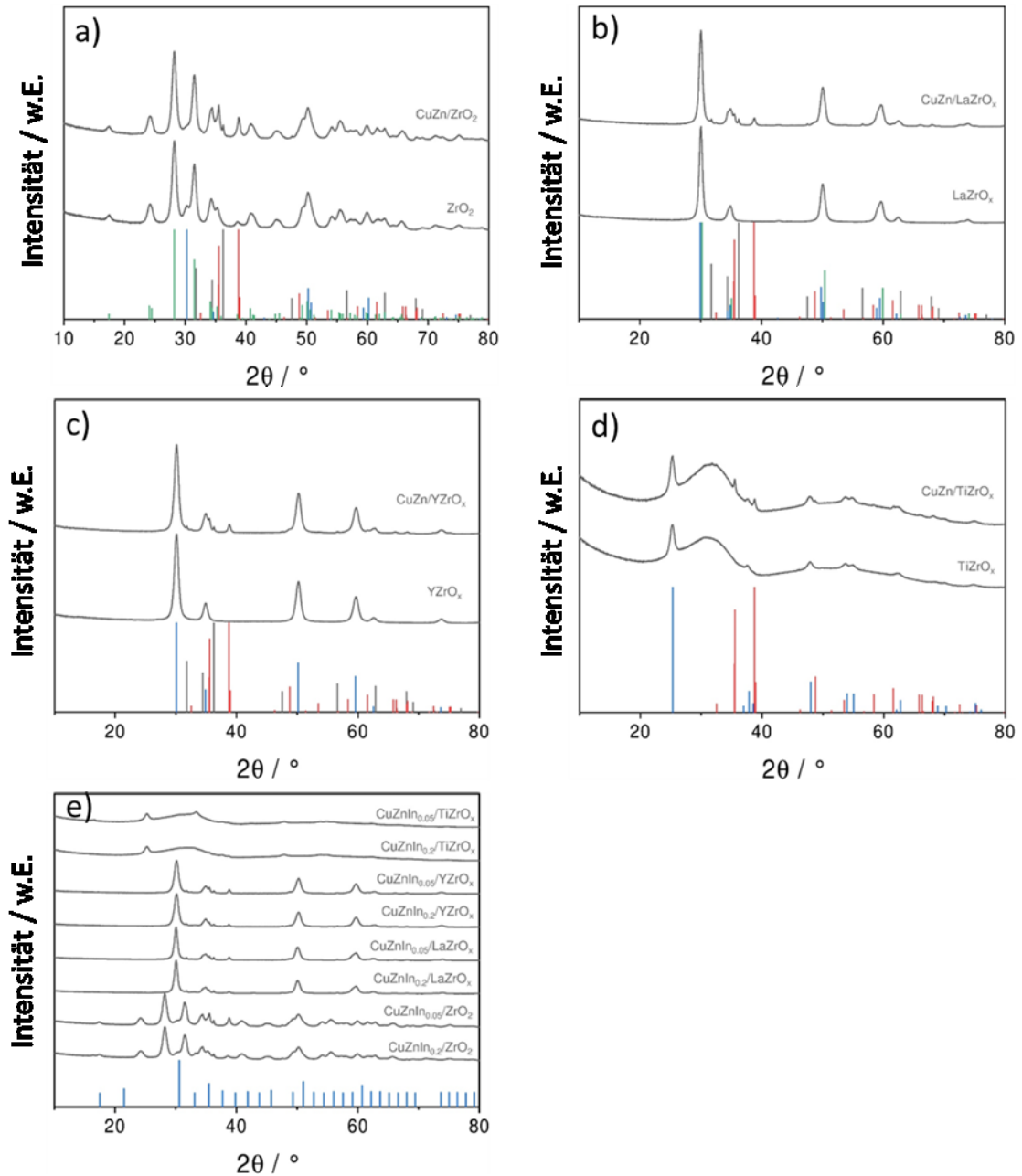


Abbildung A 3: Zuordnungen der XRD-Spektren von

- (a)  $\text{ZrO}_2$ -Träger mit und ohne  $\text{CuZnO}_x$ -Beladung. Rot: CuO. Schwarz: ZnO. Blau: *t*- $\text{ZrO}_2$ . Grün: *m*- $\text{ZrO}_2$
- (b)  $\text{LaZrO}_x$ -Träger mit und ohne  $\text{CuZnO}_x$ -Beladung. Rot: CuO. Schwarz: ZnO. Blau: *t*- $\text{La}_{90}\text{Zr}_{10}\text{O}_2$ . Grün: *c*- $\text{La}_{90}\text{Zr}_{10}\text{O}_2$ .
- (c)  $\text{YZrO}_x$ -Träger mit und ohne  $\text{CuZnO}_x$ -Beladung. Rot: CuO. Schwarz: ZnO. Blau: *c*- $\text{Y}_{85}\text{Zr}_{15}\text{O}_2$ .
- (d)  $\text{TiZrO}_x$ -Träger mit und ohne  $\text{CuZnO}_x$ -Beladung. Rot: CuO. Blau:  $\text{TiO}_2$
- (e) In-haltige Katalysatoren. Blau: *c*- $\text{In}_2\text{O}_3$

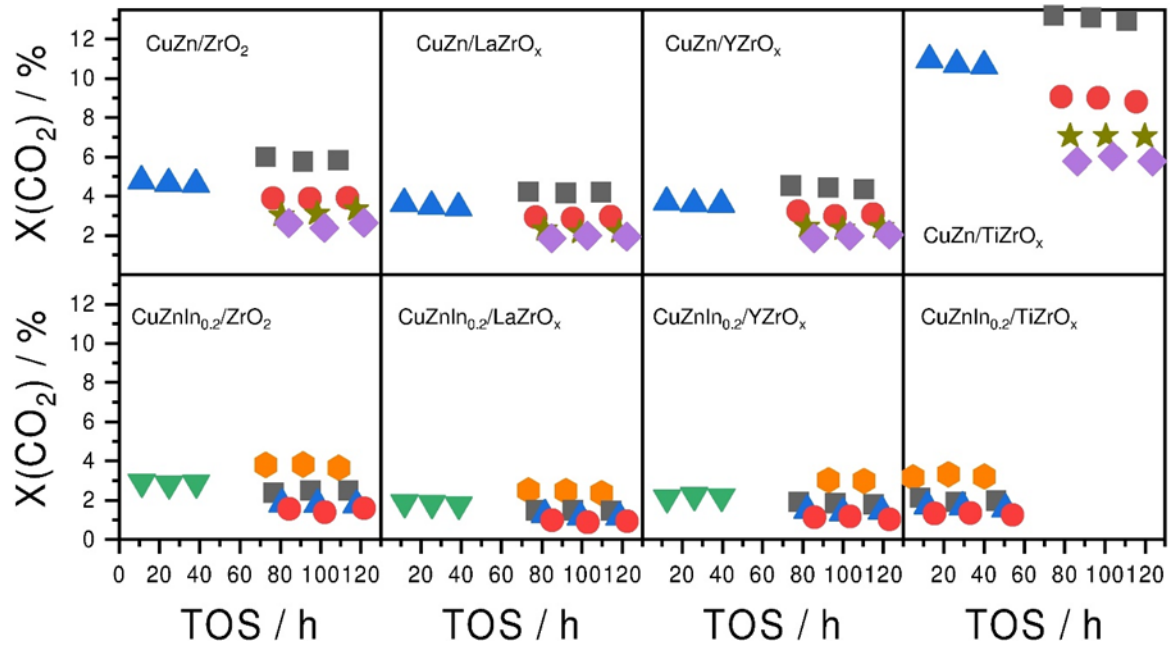


Abbildung A 4: CO<sub>2</sub>-Umsatz an In-freien und In-haltigen Katalysatoren in Abhängigkeit der Zeit im Strom (TOS) während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol. Die verschiedenen Symbole repräsentieren unterschiedliche GHSV-Werte, die während der Reaktion verändert wurden und wie folgt definiert sind. Orangefarbenes  $\bullet$ : 1090 ml h<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>. Grünes  $\blacktriangledown$ : 1580 ml h<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>. Schwarzes  $\blacksquare$ : 2180 ml h<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>. Blaues  $\blacktriangle$ : 3150 ml h<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>. Rotes  $\bullet$ : 4360 ml h<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>. Dunkelgelbes  $\star$ : 6550 ml h<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>. Lilafarbenes  $\blacklozenge$ : 8730 ml h<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>.

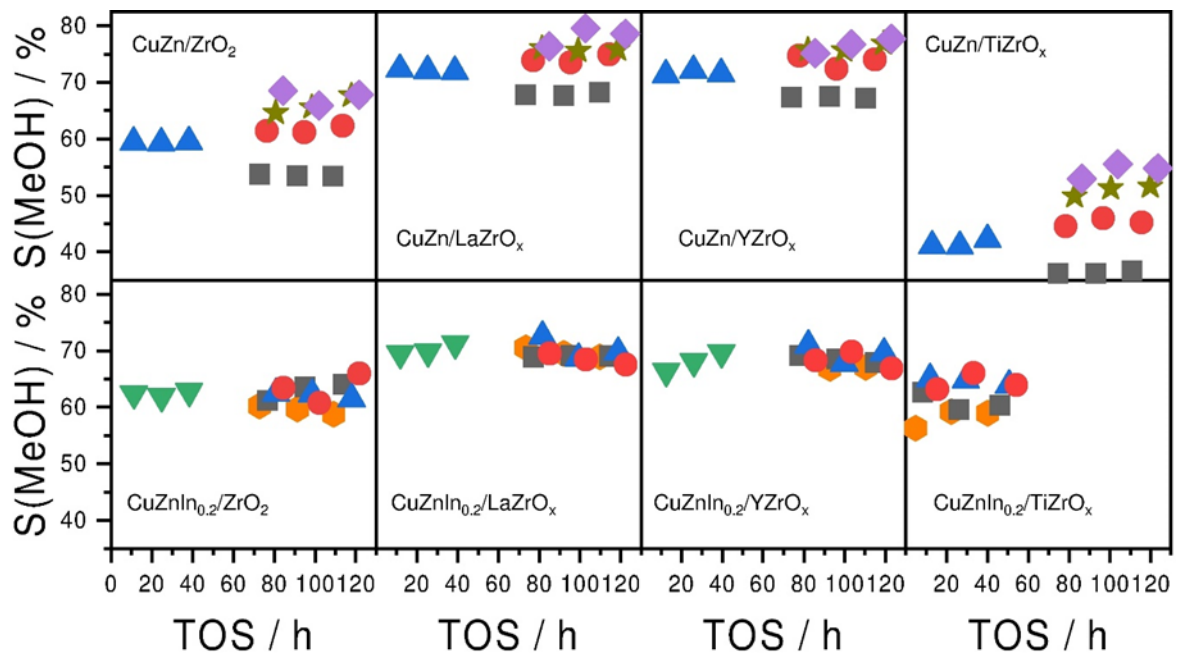


Abbildung A 5: Methanol-Selektivität an In-freien und In-haltigen Katalysatoren in Abhängigkeit der Zeit im Strom (TOS) während der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methanol. Die verschiedenen Symbole repräsentieren unterschiedliche GHSV-Werte, die während der Reaktion verändert wurden und wie folgt definiert sind. Orangefarbenes  $\bullet$ :  $1090 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ . Grünes  $\blacktriangledown$ :  $1580 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ . Schwarzes  $\blacksquare$ :  $2180 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ . Blaues  $\blacktriangle$ :  $3150 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ . Rotes  $\bullet$ :  $4360 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ . Dunkelgelbes  $\star$ :  $6550 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ . Lilafarbenes  $\blacklozenge$ :  $8730 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ .

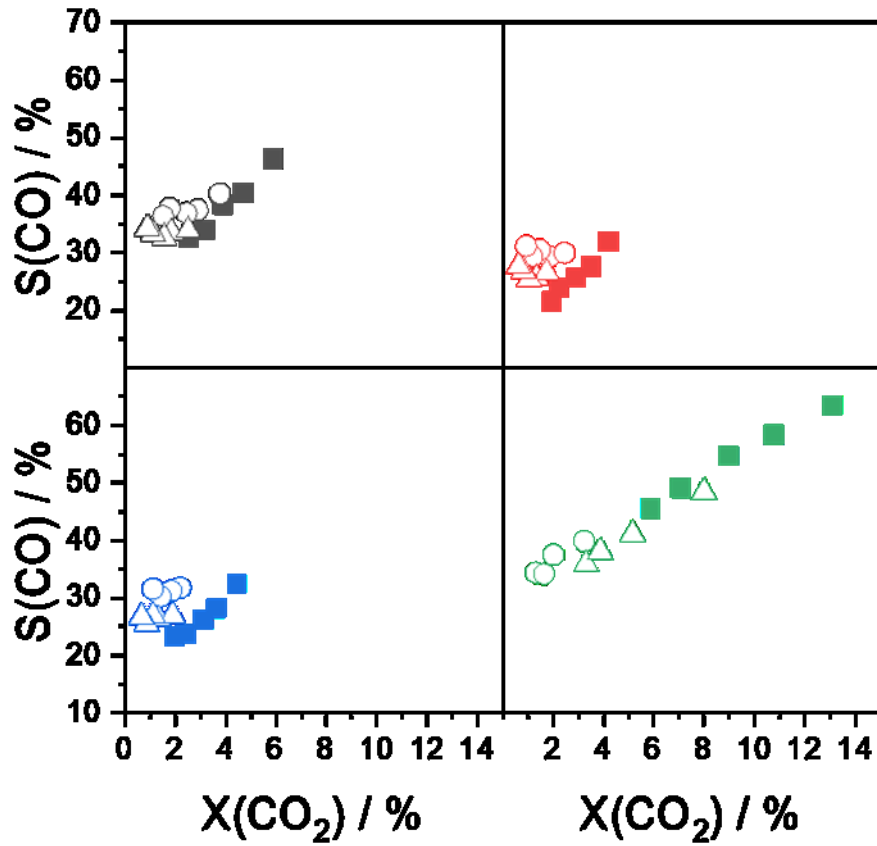


Abbildung A 6: CO-Selektivität in Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Umsatzes an CuZnIn<sub>y</sub>/MZrO<sub>x</sub>-Katalysatoren, geträgert auf ZrO<sub>2</sub> (Schwarz), LaZrO<sub>x</sub> (Rot), YZrO<sub>x</sub> (Blau) und TiZrO<sub>x</sub> (Grün). Die aktiven Phasen sind CuZn (■), CuZnIn<sub>0.05</sub> (▲) und CuZnIn<sub>0.2</sub> (●). H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=3:1:2, T= 225°C, GHSV= 1090-8730 mL h<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>.

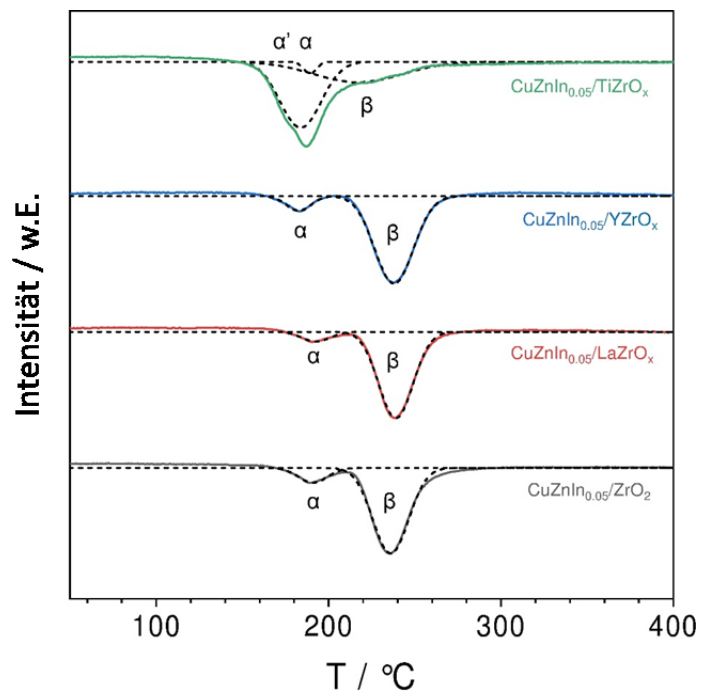


Abbildung A 7: H<sub>2</sub>-TPR-Profile der CuZnIn<sub>0.05</sub>/MZrO<sub>x</sub>-Katalysatoren.

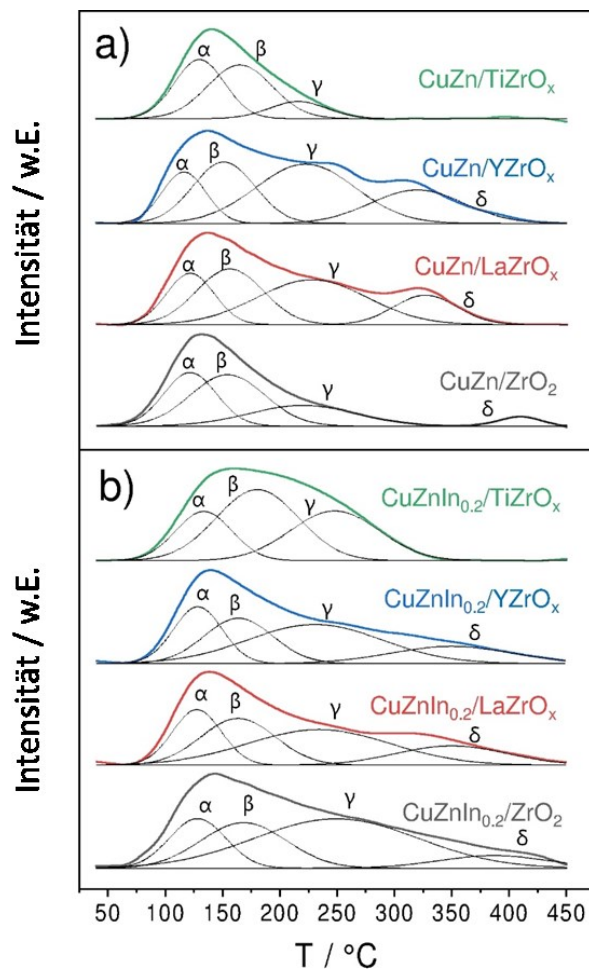


Abbildung A 8: CO<sub>2</sub>-TPD-Profile gebrauchter (a) In-freier Katalysatoren und (b) In-haltigen mit 4 wt% In Katalysatoren.

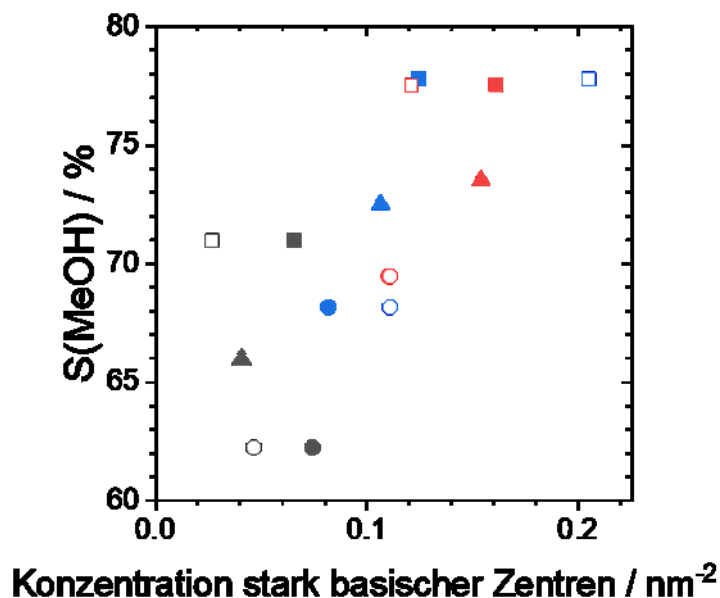


Abbildung A 9:: Methanolsekivität bei  $X(\text{CO}_2)=2\%$  in Abhängigkeit der relativen Menge stark basischer Zentren  $\delta$  an  $\text{CuZnIn}_y/\text{MZrO}_x$  basierend auf  $\text{ZrO}_2$  (**schwarz**),  $\text{LaZrO}_x$  (**rot**) und  $\text{YZrO}_x$  (**blau**) Träger. Die aktiven Phasen sind  $\text{CuZn}$  (**■**),  $\text{CuZnIn}_{0,05}$  (**▲**),  $\text{CuZnIn}_{0,2}$  (**●**).

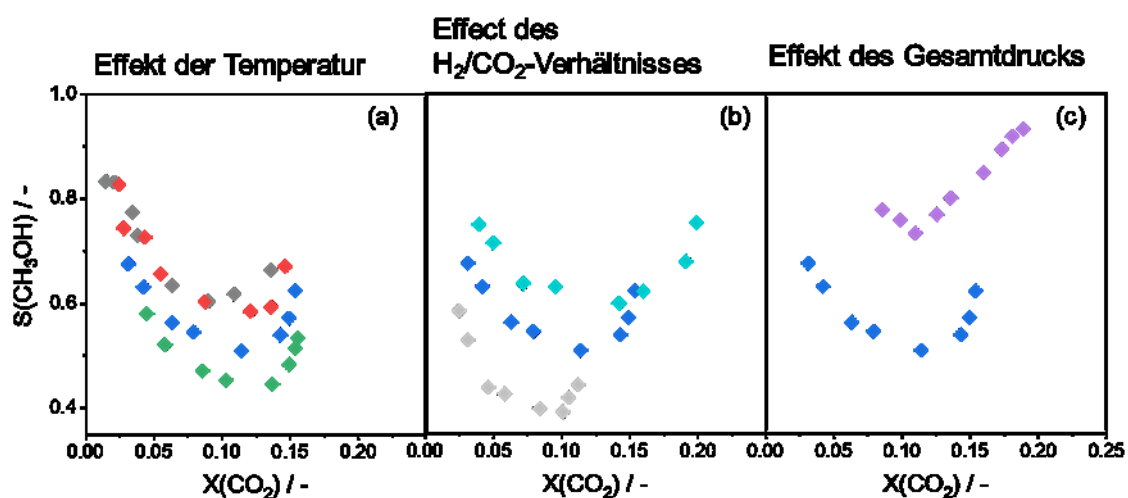


Abbildung A 10: : Selektivitäts-Umsatz-Beziehung für  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung am  $\text{CuZnAlO}_x$ -Katalysator, getestet (a) bei unterschiedlichen Temperaturen (180 ( $\blacklozenge$ ), 190 ( $\color{red}\blacklozenge$ ), 200 ( $\color{blue}\blacklozenge$ ) und 210 °C ( $\color{green}\blacklozenge$ )) mit einem  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis von 3, (b) bei 200 °C und unterschiedlichen  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnissen von 2 ( $\blacklozenge$ ), 3 ( $\color{blue}\blacklozenge$ ) und 4 ( $\color{cyan}\blacklozenge$ ), (c) bei 200 °C und einem Reaktionsdruck von 20 ( $\color{blue}\blacklozenge$ ) und 50 ( $\color{purple}\blacklozenge$ ) bar. Die farbigen Sterne markieren die Werte für die Gleichgewichtsselktivitäten.



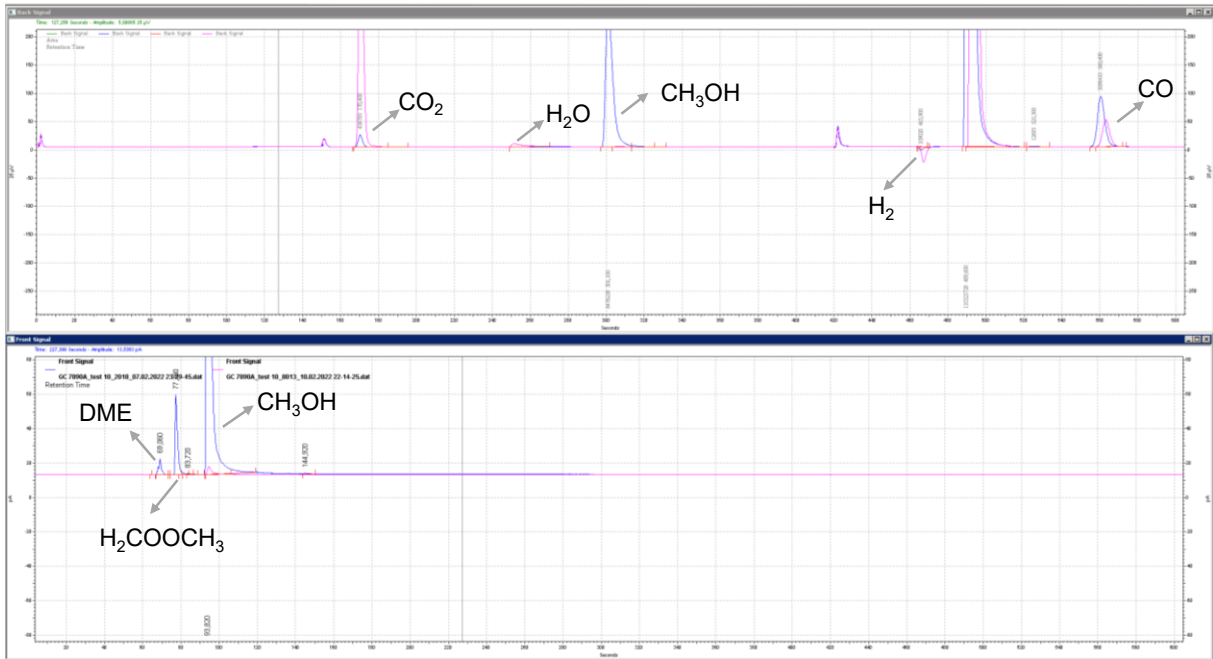


Abbildung A 11: Gaschromatogramme und Zuordnungen der Produkte, die bei der Methanol-Zersetzung am  $\text{CuZnAlO}_x$ -Katalysator entstehen. Blau: Ohne zugesetztes  $\text{H}_2\text{O}$ . Pink: Mit zugesetztem  $\text{H}_2\text{O}$ . Reaktionsbedingungen:  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1,5\text{ bar}$ . Katalysatormenge:  $900\text{ mg}$ . Gesamte Flussmenge:  $40\text{ ml min}^{-1}$ . Entweder  $4\text{ ml min}^{-1}$  gasförmiges  $\text{CH}_3\text{OH}$  in  $\text{N}_2$  oder  $2\text{ ml min}^{-1}$  gasförmiges  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit  $2\text{ ml min}^{-1}$  gasförmigem  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$ .

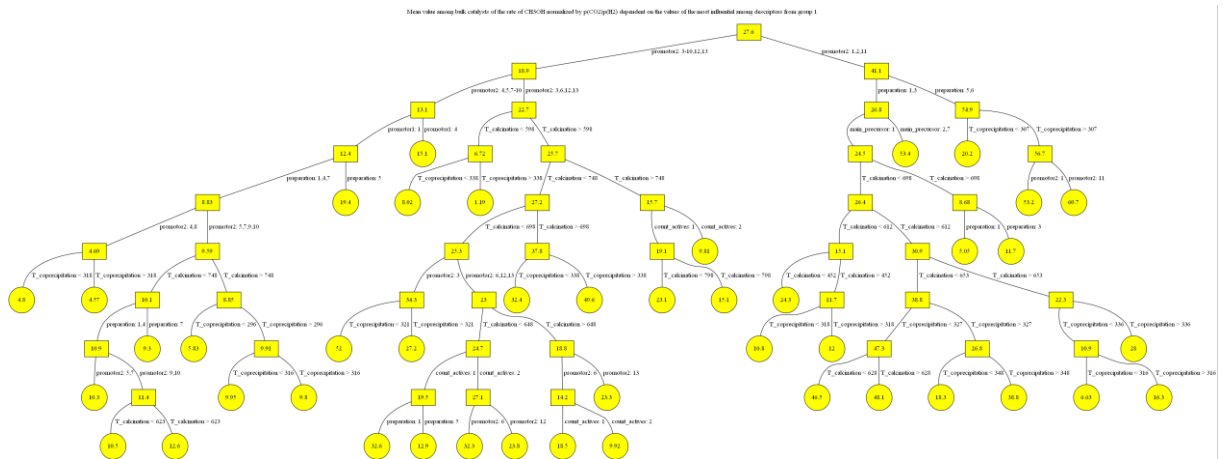


Abbildung A 12: Regressionsbaum für Bulkatalysatoren für  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  auf der Basis von Gruppe-1-Deskriptoren

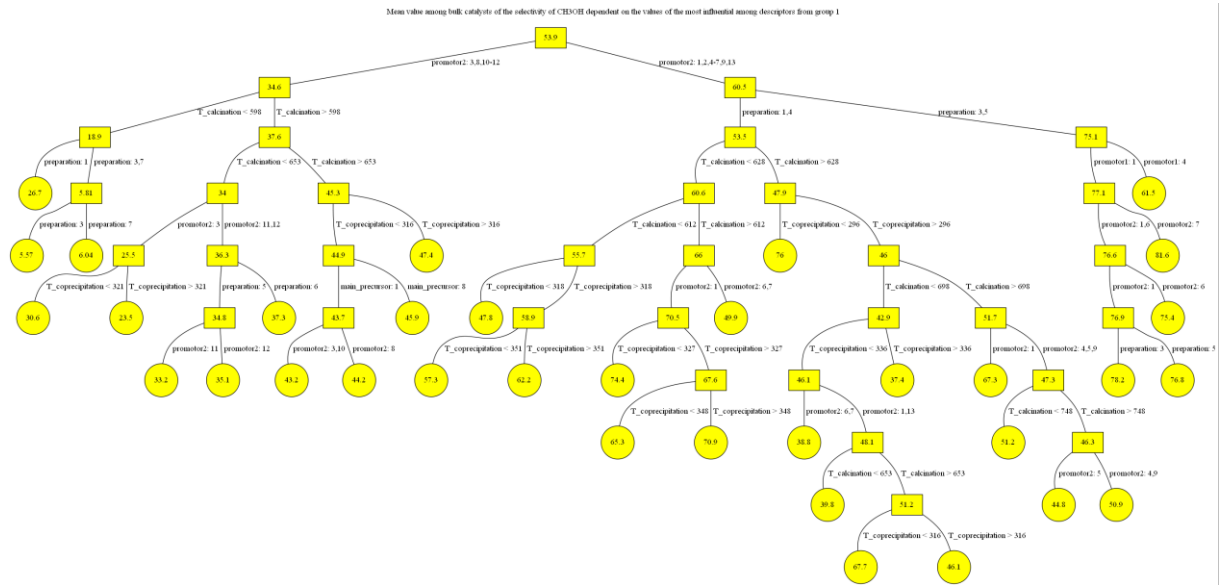


Abbildung A 13: Regressionsbaum für Bulkatalysatoren für S(CH<sub>3</sub>OH) auf der Basis von Gruppe-1-Deskriptoren.

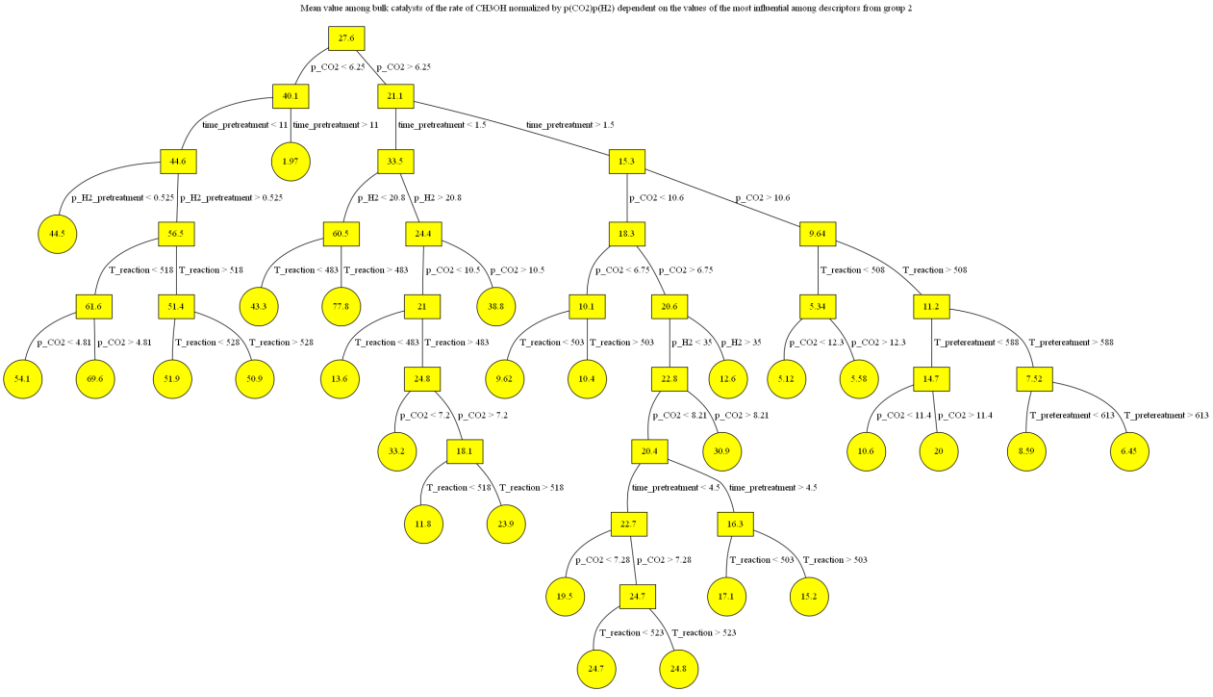


Abbildung A 14: Regressionsbaum für Bulkatalysatoren für r<sub>N</sub>(CH<sub>3</sub>OH) auf der Basis von Gruppe-2-Deskriptoren.

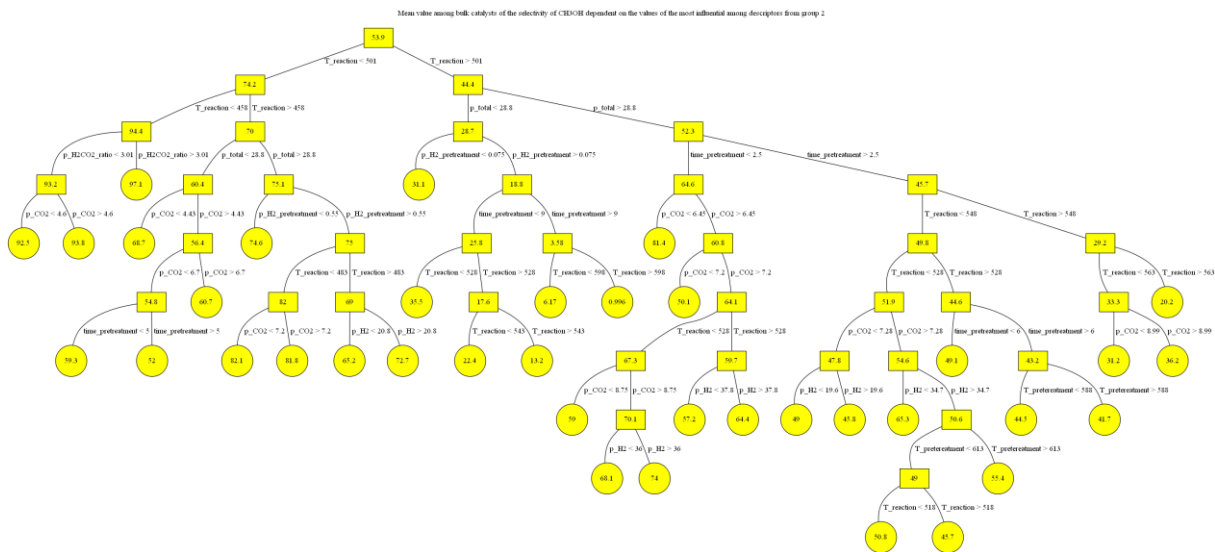


Abbildung A 15: Regressionsbaum für Bulk-Katalysatoren für S(CH<sub>3</sub>OH) auf der Basis von Gruppe-2-Deskriptoren.

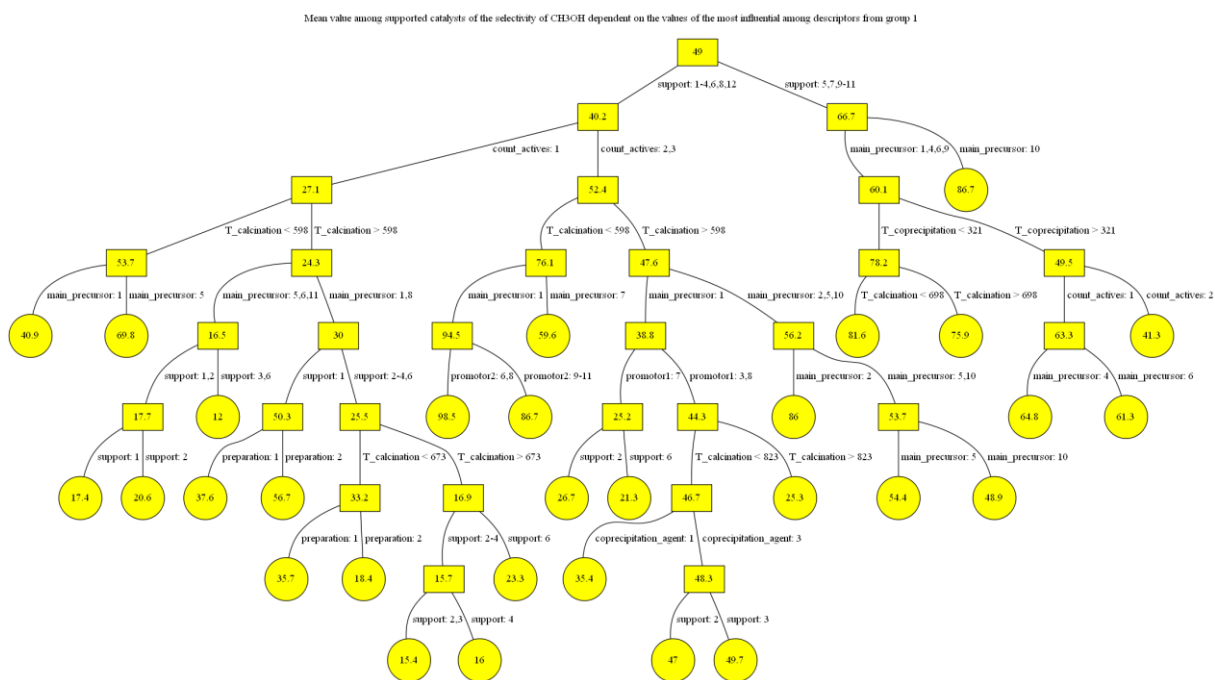


Abbildung A 16: Regressionsbaum für geträgerte Katalysatoren für S(CH<sub>3</sub>OH) auf der Basis von Gruppe-1-Deskriptoren.

Mean value among supported catalysts of the rate of CH<sub>3</sub>OH normalized by p(CO<sub>2</sub>)p(H<sub>2</sub>) dependent on the values of the most influential among descriptors from group 1

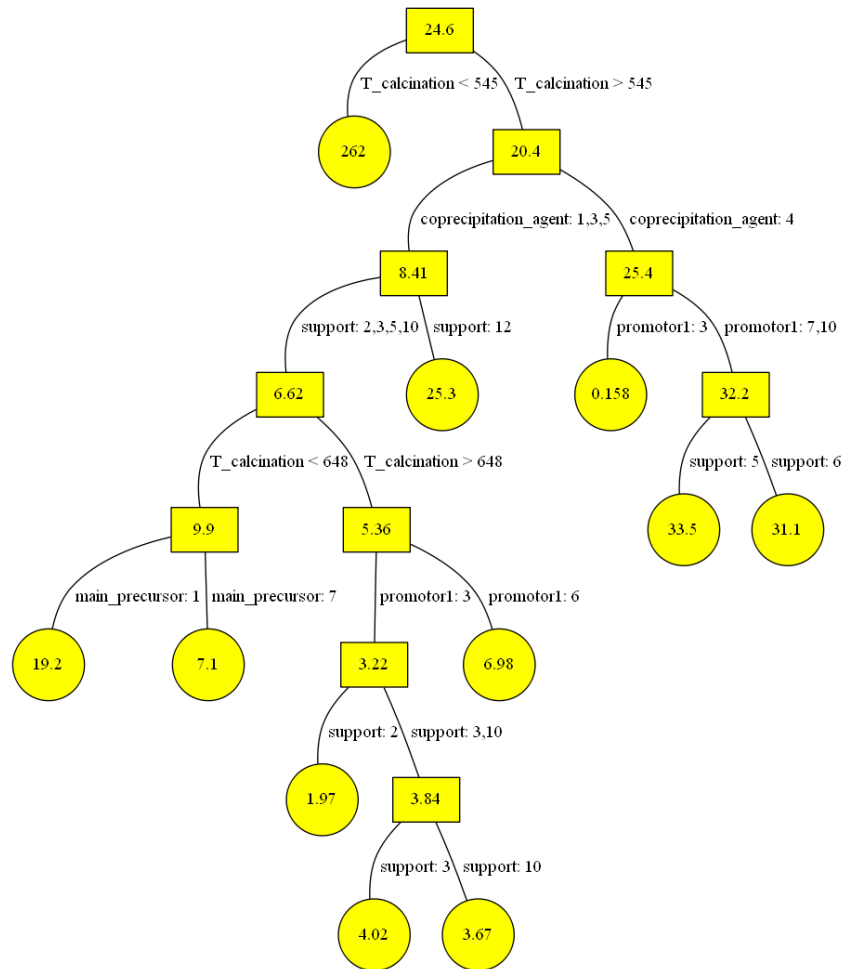


Abbildung A 17: Regressionsbaum für geträgerte Katalysatoren für  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  auf der Basis von Gruppe-1-Deskriptoren.

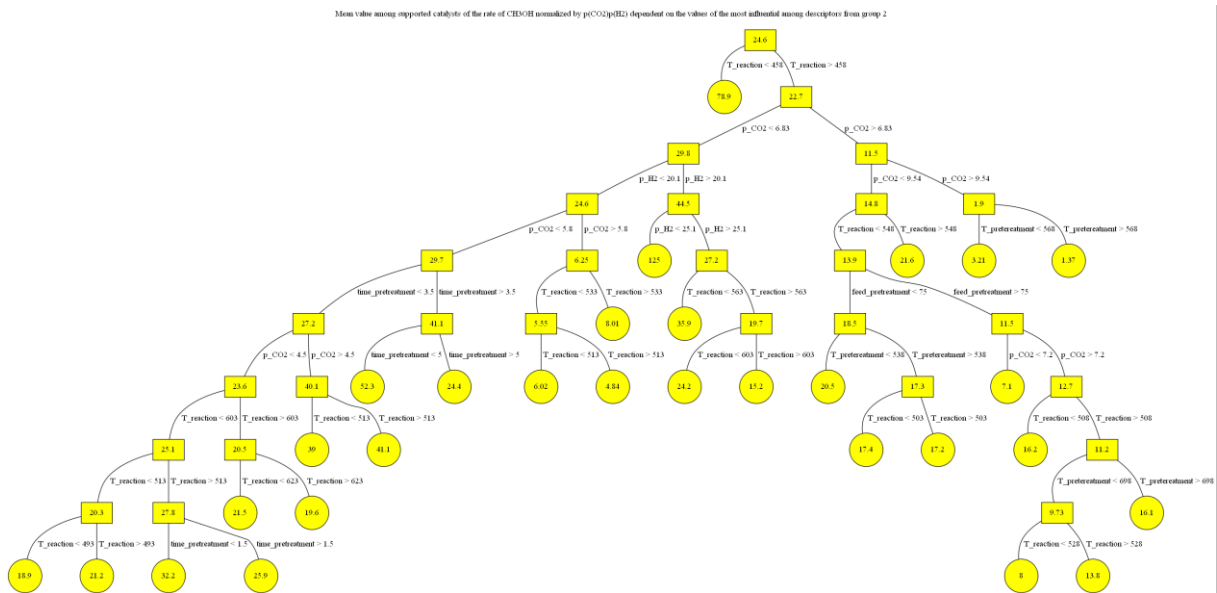


Abbildung A 18: Regressionsbaum für geträgerte Katalysatoren für  $r_N(\text{CH}_3\text{OH})$  auf der Basis von Gruppe-2-Deskriptoren.

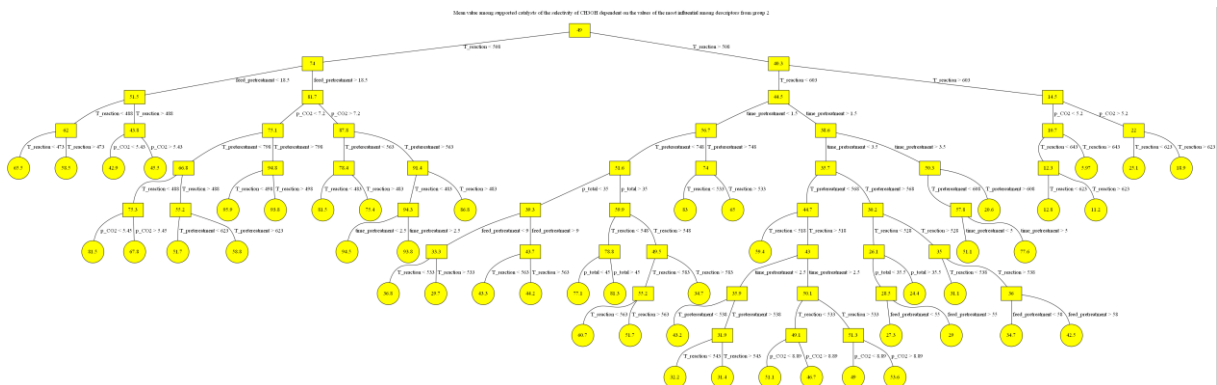


Abbildung A 19: Regressionsbaum für geträgerte Katalysatoren für  $S(\text{CH}_3\text{OH})$  auf der Basis von Gruppe-2-Deskriptoren.

Tabelle A 1: Scheinbare Oberflächendichten verschieden starker basischen Zentren, bestimmt aus der Dekonvolution der CO<sub>2</sub>-TPD-Profile und S<sub>BET</sub>-Werten.

Material	$\alpha /$ $\mu\text{mol m}^{-2}$	$\beta /$ $\mu\text{mol m}^{-2}$	$\gamma /$ $\mu\text{mol m}^{-2}$	$\delta /$ $\mu\text{mol m}^{-2}$
ZrO <sub>2</sub>	0.301	0.451	0.328	
LaZrO <sub>x</sub>	0.203	0.328	0.278	
YZrO <sub>x</sub>	0.247	0.389	0.324	
TiZrO <sub>x</sub>	0.075	0.131	0.024	
CuZn/ZrO <sub>2</sub>	0.386	0.233	0.305	0.109
CuZn/LaZrO <sub>x</sub>	0.233	0.327	0.309	0.268
CuZn/YZrO <sub>x</sub>	0.196	0.189	0.379	0.207
CuZn/TiZrO <sub>x</sub>	0.095	0.111	0.119	
CuZnIn <sub>0,05</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.278	0.418	0.329	0.068
CuZnIn <sub>0,05</sub> /LaZrO <sub>x</sub>	0.213	0.366	0.396	0.256
CuZnIn <sub>0,05</sub> /YZrO <sub>x</sub>	0.210	0.361	0.549	0.177
CuZnIn <sub>0,05</sub> /TiZrO <sub>x</sub>	0.212	0.239	0.188	
CuZnIn <sub>0,2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.308	0.529	0.684	0.124
CuZnIn <sub>0,2</sub> /LaZrO <sub>x</sub>	0.192	0.271	0.588	0.183
CuZnIn <sub>0,2</sub> /YZrO <sub>x</sub>	0.291	0.399	0.688	0.136
CuZnIn <sub>0,2</sub> /TiZrO <sub>x</sub>	0.272	0.381	0.356	

Tabelle A 2: Scheinbare Oberflächendichten verschieden starker basischen Zentren, bestimmt aus der Dekonvolution der CO<sub>2</sub>-TPD-Profile und S<sub>BET</sub>-Werten für ausgewählte Katalysatoren vor und nach der CO<sub>2</sub>-Hydrierungsreaktion.

Material	Fresh catalyst / μmol m <sup>-2</sup>	Spent catalyst / μmol m <sup>-2</sup>
CuZn/ZrO <sub>2</sub>	1.08	0.81
CuZn/LaZrO <sub>x</sub>	1.14	0.84
CuZn/YZrO <sub>x</sub>	0.97	1.0
CuZn/TiZrO <sub>x</sub>	0.35	0.37
CuZnIn <sub>0,2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1.60	1.66
CuZnIn <sub>0,2</sub> /LaZrO <sub>x</sub>	1.22	0.84
CuZnIn <sub>0,2</sub> /YZrO <sub>x</sub>	1.51	0.94
CuZnIn <sub>0,2</sub> /TiZrO <sub>x</sub>	1.01	1.48

Tabelle A 3: Die Gleichgewichtsumsätze und -Selektivitäten zu CO und CH<sub>3</sub>OH in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Feed-Zusammensetzung	T / °C	P / bar	X(CO <sub>2</sub> ) <sub>eq</sub>	S(CO) <sub>eq</sub>	S(CH <sub>3</sub> OH) <sub>eq</sub>
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =6:2:4	180	20	0.193	0.144	0.856
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =6:2:4	190	20	0.179	0.220	0.780
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =6:2:4	200	20	0.169	0.318	0.682
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =6:2:4	210	20	0.163	0.432	0.568
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =4:2:6	200	20	0.114	0.511	0.489
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =8:2:2	200	20	0.231	0.206	0.794
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =9:3:1	200	50	0.340	0.048	0.952
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=6:2:3.976:0.024	200	20	0.164	0.317	0.683
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=6:2:3.946:0.054	200	20	0.159	0.315	0.685
H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=6:2:3.922:0.078	200	20	0.154	0.314	0.686

Tabelle A 4: Reaktionsbedingungen, CO<sub>2</sub>-Umsätze und Methanol-Selektivitäten der leistungsstärksten Katalysatoren aus der Literatur im Vergleich mit dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit. Alle Katalysatoren wurden bei 50 bar getestet.

Zusammensetzung	T / °C	P / bar	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	GHSV / mL h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	Umsatz /	Selektivität /	Ref.
CuZnZr_TPABr	250	50	3	3000	0.114	0.927	
PdZn	220	50	3	3750	0.096	0.84	
PdZn	240	50	3	3750	0.216	0.83	
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> _7	190	50	3	4000	0.069	0.811	
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> _8	190	50	3	4000	0.085	0.806	
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> _9	190	50	3	4000	0.107	0.818	
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> _10	190	50	3	4000	0.090	0.816	
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> _11	190	50	3	4000	0.073	0.813	
Cu-Zn-Zr	180	50	3	880	0.057	0.9	
Cu-Zn-Zr	200	50	3	17600	0.062	0.84	
10% Pd/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15	260	50	4	15000	0.126	0.84	
10% Pd/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15	260	50	4	21000	0.087	0.85	
10% Pd/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15	260	50	4	27000	0.066	0.86	
Pd/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280	50	4	48000	0.1	0.8	
CuZnAlO <sub>x</sub>	200	50	3	280	0.189	0.932	Diese Arbeit

Tabelle A 5: XPS-Quantifizierungen des frischen, reduzierten und gebrauchten CuZnAlO<sub>x</sub>-Katalysators.

Katalysator	C [at.%]	O [at.%]	Cu [at.%]	Zn [at.%]	Al [at.%]
Frisch	13.3	45.8	14.0	24.4	2.5
Reduziert	14.5	43.8	13.0	21.9	6.8
Gebraucht	14.3	45.0	24.0	11.0	4.6



# Liste der Publikationen und wissenschaftlichen Beiträge

## Publikationen

N. Ortner, H. Lundt, U. Armbruster, S. Wohlrab, E.V. Kondratenko, *Factors affecting primary and secondary pathways in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over CuZnIn/MZrO<sub>x</sub> (La, Ti or Y)*, Catal. Today. **2022**, 387, 47-53

N. Ortner, D. Zhao, H. Mena, J. Weiß, H. Lundt, S. Bartling, S. Wohlrab, U. Armbruster, E.V. Kondratenko, *Revealing Origins of Methanol Selectivity Loss in CO<sub>2</sub> Hydrogenation over CuZn-Containing Catalysts*, ACS. Catal. **2023**, 13, 1, 60-71

## Poster

N. Ortner, T. Otroshchenko, S. Wohlrab, E.V. Kondratenko, *Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over CuO<sub>x</sub>- and InO<sub>x</sub>-based catalysts: Influence of active metal and nature of support*, 53. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11.-13. März 2020. (Pandemiebedingt abgesagt)

N. Ortner, S. Wohlrab, E.V. Kondratenko, *CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu-Zn/MZrO<sub>x</sub> catalysts: Effect of In addition and metal oxide promotor for ZrO<sub>2</sub>*, 54. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 16.-19. März 2021.

## **Nils Ortner**

Geburtstag: 28.01.1994  
Geburtsort: Reinbek, Deutschland

### **Ausbildung und beruflicher Werdegang**

Seit 01.2019 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Katalyse e.V.**

Promotion – *„Untersuchung und Entwicklung von Katalysatoren zur Beeinflussung der Reaktionswege für die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol“*

Betreuer: Prof. Dr. habil. Evgenii V. Kondratenko

10/2016 bis 12/2018 **Masterstudium Chemie an der Universität Leipzig**

Gesamtnote: 1,8

Masterarbeit – *„Katalytische Aktivierung von Peroxoverbindungen für die oxidative Wasserreinigung“*

Betreuer: Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke

10/2013 bis 09/2016 **Bachelorstudium Chemie an der Universität Leipzig**

Gesamtnote: 2,4

Bachelorarbeit – *„Hydrierversuche an Mayenit und verwandten Verbindungen“*

Betreuer: Prof. Dr. Holger Kohlmann

08/2004 bis 07/2013 **Stormarnschule Ahrensburg**

Abitur

Gesamtnote: 2,7