

Die Rolle der Oxidkomponente für die Entwicklung von Kupfer-Komposit-Katalysatoren zur Synthese von Methanol**

Stefan Zander, Edward L. Kunkes, Manfred E. Schuster, Julia Schumann, Gisela Weinberg, Detre Teschner, Nikolas Jacobsen, Robert Schlögl und Malte Behrens*

Die Entwicklung und Optimierung von industriell eingesetzten Hochleistungskatalysatoren ist üblicherweise ein langwieriger Prozess, der zu einem erheblichen Anteil auf den Erfahrungen des Katalysatorherstellers beruht. Durch die Kombination von Versuch-und-Irrtum mit einer Feinoptimierung, die von Struktur-Funktions-Beziehungen geleitet wird, entstehen unter den besonderen Rahmenbedingungen der industriellen Durchführbarkeit und Skalierbarkeit oft sehr komplizierte Synthesevorschriften, die bestimmten Katalysatorsynthesen den Ruf einer „schwarzen Magie“ verleihen. Basierend auf dem detailliert dokumentierten industriellen Syntheseprotokoll, haben wir in der jüngsten Vergangenheit ein besseres Verständnis für die Präparation und die Wirkungsweise des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators zur Methanolsynthese erarbeitet.^[1] Als Ergebnis konnten Modelle sowohl für das sogenannte „chemische Gedächtnis“ der Katalysatorherstellung^[2] als auch für das aktive Zentrum^[3] präsentiert werden. Hier zeigen wir, wie dieses Wissen zur Entwicklung einer neuartigen Kupferkatalysatorfamilie angewendet wurde.

Mithilfe von Struktur-Funktions-Beziehungen von Realkatalysatoren und Dichtefunktionaltheorie wurde die Kombination aus Oberflächendefekten mit der Anwesenheit von teilreduziertem Zinkoxid an der Katalysatoroberfläche als aktives Zentrum der industriellen Methanolsynthese identifiziert,^[3] wodurch der in vielen Studien umfassend untersuchte synergetische Effekt von Kupfer und Zinkoxid erklärt werden kann.^[4] Im Rahmen der industriellen Katalysatorherstellung wird eine hohe Konzentration dieser Zentren erreicht, indem defektive Kupfernanopartikel präpariert werden und diese als Ergebnis von starken Metall-Träger-

Wechselwirkungen ausgehend von den Cu-ZnO-Grenzflächen partiell von ZnO_x-Einheiten eingeschlossen werden.^[3,5] Gleichzeitig ist die gesamte zugängliche Kupferoberfläche (OF_{Cu}) dieser Kompositmaterialien ausreichend hoch, weil die nanostrukturierten Cu/ZnO-Aggregate als sogenannte Volumenkatalysatoren mit poröser Mikrostruktur aus einer copräzipitierten Vorläuferverbindung synthetisiert werden.^[2a,6] In diesem Zusammenhang agiert das Zinkoxid als ein geometrischer Abstandhalter zwischen den Kupferpartikeln und bewirkt eine hohe und stabile Kupferdispersion.^[4b,7] Folglich kommen der Zinkoxidkomponente zwei unterschiedliche Funktionen zu: 1) Als Nanopartikel ist es ein physikalischer Stabilisator für die poröse Mikrostruktur und 2) als dünner Film an der Oberfläche der Kupferpartikel ist es ein wesentlicher Teil des aktiven Zentrums, welches die Adsorptionseigenschaften des Katalysators beeinflusst.^[8] Die hier vorgestellte Arbeit beschreibt eine modulare Trennung dieser beiden Funktionen.

Abbildung 1 a zeigt ein vereinfachtes Schema der für die Methanolsynthese relevanten Eigenschaften eines Cu/ZnO-

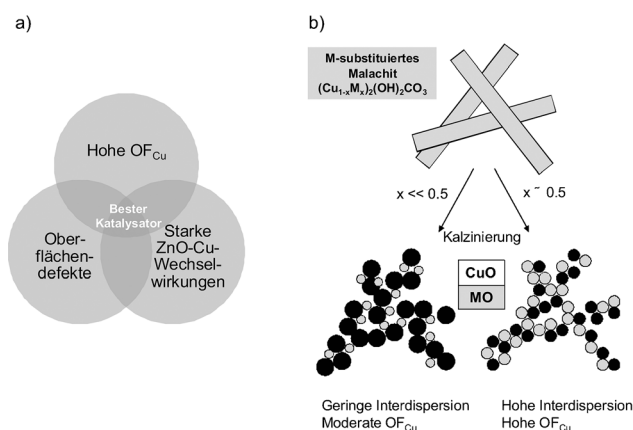


Abbildung 1. a) Schematische Darstellung der notwendigen Eigenschaften eines Hochleistungskatalysators für die industrielle Methanolsynthese. b) Verdeutlichung des Effekts der Zusammensetzung der Katalysatorvorstufe für die Kupferdispersion im resultierenden Katalysator.

Katalysators. Ein Hochleistungskatalysator muss drei Bedingungen erfüllen. Das Material sollte erstens eine hohe OF_{Cu} und damit eine ausreichende absolute Anzahl an aktiven Zentren exponieren. Die enthaltenen Kupferpartikel sollten zweitens viele Defekte an der Oberfläche aufweisen, um eine hohe Konzentration an aktiven Zentren zu gewährleisten. Schließlich sollte drittens der durch Metall-Träger-

[*] Dr. S. Zander, Dr. E. L. Kunkes, Dr. M. E. Schuster, J. Schumann, G. Weinberg, Dr. D. Teschner, Prof. R. Schlögl, Dr. M. Behrens
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: behrens@fhi-berlin.mpg.de

Dr. N. Jacobsen
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, BU Catalysts
Bruckmühl (Deutschland)

[**] Wir danken Edith Kitzelmann (Röntgenbeugung), Achim Klein-Hoffmann und Olaf Timpe (RFA), Gisela Lorenz (BET) und Nygil Thomas (Katalysmessungen) für experimentelle Hilfe sowie Martin Muhler und Graham J. Hutchings für wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde durch Clariant Produkte (Deutschland) GmbH und das Bayerische Wissenschaftsministerium (NW-0810-0002) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301419> zu finden.

Wechselwirkungen hervorgerufene synergetische Effekt des Zinkoxids wirksam sein, um die Oberflächendefekte für die Methanolsynthese zu aktivieren. Nur wenn alle drei Faktoren zusammenkommen, in Abbildung 1a als Schnittmenge dargestellt, wird ein hochaktiver Katalysator erhalten. Während die Defekte durch die besondere mehrstufige Synthese von „gestörten“ Kupferpartikeln^[9] erreicht werden, bestimmt die Zinkoxidkomponente die beiden anderen Eigenschaften durch ihre oben beschriebenen Funktionen (1) und (2).

Die mehrstufige Synthesevorschrift für die Präparation von Cu/ZnO/(Al₂O₃)-Katalysatoren beinhaltet die Temperatur- und pH-kontrollierte Copräzipitation^[2b] von wässrigen Cu,Zn,Al-Nitratlösungen mit Na₂CO₃-Lösung, an die sich eine Alterungsphase anschließt.^[10] Waschen und Trocknen führt zu einer Hydroxid-Carbonat-Vorstufe, die kalziniert und schließlich durch Reduktion des erhaltenen Kupferoxids zu metallischem Kupfer aktiviert wird. Industriellen Katalysatoren werden zusätzlich geringe Anteile an Aluminiumoxid als struktureller Promoter beigegeben.^[11]

Als wesentliche Katalysatorvorstufe wurde zinkhaltiges Malachit (Cu,Zn)₂(OH)₂CO₃ identifiziert, das in Form von dünnen Nadeln anfällt.^[2a] Aufgrund der perfekten Verteilung beider Komponenten in einer Vorstufenverbindung führt der Einbau von Zn²⁺ in das Kationenuntergitter von Malachit zu einer Nanostrukturierung der CuO/ZnO-Aggregate, die bei der Kalzinierung entstehen. Dies kann als ein rein geometrischer Effekt aufgefasst werden, der schematisch in Abbildung 1b dargestellt ist und die Funktion (1) von Zinkoxid begründet. Zn²⁺ eignet sich in besonderem Maße für diesen Zweck, weil es die gleiche Ladung wie Cu²⁺ und einen sehr ähnlichen Ionenradius aufweist, was die gewünschte Substitution im Malachitgitter fördert. Trotzdem ist der Zinkeinbau in Malachit festkörperchemisch auf < 30 % limitiert,^[12] was wahrscheinlich eine Folge der unterschiedlichen Koordinationsgeometrien ist, die das Jahn-Teller-Kation Cu²⁺ (d⁹) und Zn²⁺ (d¹⁰) bevorzugen. In diesem Zusammenhang erscheint Mg²⁺ mit ebenfalls passender Ladung und einem ebenfalls um weniger als 2 % abweichenden Ionenradius als ein interessanter Ersatz für Zn²⁺. Darüber hinaus kristallisiert (Cu,Mg)₂(OH)₂CO₃ in der Rosasitstruktur, die mit der Kristallstruktur von Malachit eng verwandt ist. Dies eröffnet die Möglichkeit einer vergleichbaren Vorstufenchemie zwischen den etablierten Cu,Zn- und den neuen Cu,Mg-Malachitderivaten. Im natürlich vorkommenden Mineral McGuinnessit^[13] (Cu,Mg)₂(OH)₂CO₃ wurden Substitutionsgrade von > 50 % gefunden, was in synthetischen zinkhaltigen Malachitproben bisher nicht erreicht werden konnte. Die Verwendung von Mg²⁺ anstelle von Zn²⁺ könnte daher durch eine höhere „Verdünnung“ der Cu²⁺-Kationen in der Vorstufe eine noch effizientere Nanostrukturierung und höhere Kupferdispersion im Katalysator ermöglichen.

Hier vergleichen wir einen herkömmlichen Cu/ZnO-Katalysator, der aus zinkhaltigem Malachit erhaltenen wurde, mit einem neuen Cu/MgO-Katalysator bei einem auf 80:20 festgelegtem molaren Verhältnis von Cu:Zn bzw. Cu:Mg. Dieses Verhältnis liegt oberhalb der limitierenden Zusammensetzung von zinkhaltigem Malachit, sodass damit phasenreine Vorstufenverbindungen als wohldefinierte Ausgangspunkte für die Katalysatorsynthese erhalten werden

können. Dies führt zu einer verbesserten Vergleichbarkeit der Cu,Zn- und Cu,Mg-Systeme und zu Katalysatoren mit homogenen Mikrostrukturen, deren Eigenschaften sich zu den Vorstufen zurückverfolgen lassen. Beide Vorstufenverbindungen wurden aus gemischten Nitratlösungen durch kontrollierte Copräzipitation mit Na₂CO₃-Lösung erhalten und anschließend in der Mutterlauge bis zur Kristallisation gealtert. Sie werden im Folgenden mit CZ (Cu/ZnO) und CM (Cu/MgO) bezeichnet. Durch Imprägnierung des kalzinierten Katalysators CM mit 5 Gew.-% ZnO wurde ein dritter Katalysator erhalten, welcher CMZ genannt und auf den weiter unten genauer eingegangen wird.

Mittels Röntgenpulverbeugung konnte die Phasenreinheit der Vorstufenverbindungen und ihre strukturelle Verwandtschaft mit Malachit bestätigt werden (Abbildung 2a).

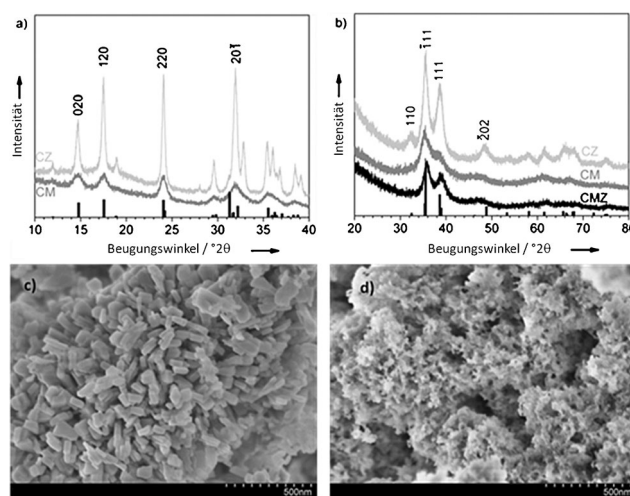


Abbildung 2. a) Röntgenpulverdiffraktogramme der Vorstufenverbindungen CZ (hellgrau) und CM (dunkelgrau). Als Referenz ist das Diffraktogramm von Malachit gezeigt (schwarzes Balkendiagramm; ICSD: 72-75). b) Röntgenpulverdiffraktogramme der kalzinierten Proben CZ (hellgrau), CM (dunkelgrau) und CMZ (schwarz). Das Referenzdiffraktogramm entspricht CuO (schwarzes Balkendiagramm; ICSD: 80-76). c) SEM-Aufnahmen von CZ und d) von CM.

Im Vergleich zum Diffraktogramm von Malachit fällt die deutliche Verschiebung der 201-Linie in beiden Proben auf. Dies ist ein Hinweis auf den erfolgreichen Einbau von anderen als Jahn-Teller-Kationen in die Kristallstruktur. Aufgrund der ähnlichen Position der Signale auf der Winkelskala kann ein ähnliches Ausmaß der Substitution in beiden Proben abgeschätzt werden (Tabelle 1), was für einen vollständigen Einbau aller Zn²⁺- bzw. Mg²⁺-Ionen spricht. Es sei darauf hingewiesen, dass das Diffraktogramm von CM deutlich breitere Linienprofile aufweist, was auf kleinere Kristallite in dieser Probe hindeuten könnte. Entsprechend erscheint die Probenmorphologie in der SEM-Aufnahme eher schwammartig (Abbildung 2d), während in CZ größere und gut separierte Partikel vorliegen (Abbildung 2c). In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung weist die Probe CM eine größere Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche auf (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte Charakterisierungsergebnisse der Proben CZ, CM und CMZ.^[a]

Probe	Verhältnis Cu:M	$D^{[d]}$ [nm] Vorst./kalz.	OF_{BET} [m ² g ⁻¹] Vorst./kalz.	$OF_{Cu}^{[e]}$ [m ² g _{cat} ⁻¹]
CZ	80:20 ^[b]	26.6/5.8	36/83	16.0
CM	83:17 ^[b]	8.0/2.8	81/73	20.3
CMZ	79:16:5 ^[c]	8.0/3.9	81/80	24.2

[a] Vorst. = Vorstufe, kalz. = kalziniertes Material. [b] Molar, bestimmt durch RFA, ± 1 Mol-%. [c] Molar, abgeschätzt. [d] Domänengröße von $(Cu,M)_2(OH)_2CO_3$ (Vorst.) und CuO (kalz.), ± 0.2 nm, aus den Linienprofilen der Röntgenbeugung. [e] Spezifische Kupferoberfläche des reduzierten Katalysators bestimmt mittels N_2O -Chemisorption, ± 1 m² g⁻¹.

Die Röntgenpulverbeugung zeigte, dass durch Kalzinierung bei 603 K in beiden Proben schlecht kristallines CuO gebildet wurde (Abbildung 2b), während die ZnO - bzw. MgO -Komponente nahezu röntgenamorph vorlag. Auch hier waren die aus den Linienprofilen ermittelten Kristallitgrößen von CM deutlich kleiner, was sich allerdings nicht in der spezifischen Oberfläche widerspiegelte (Tabelle 1). Allerdings wurde durch Reduktion mit der Probe CM eine um mehr als 20 % größere OF_{Cu} erhalten.

TEM-Untersuchungen der reduzierten Katalysatoren bestätigten eine allgemeine mikrostrukturelle Ähnlichkeit der beiden Katalysatoren CZ (Abbildung 3a,b) und CM (Abbildung 4a,b,c). In beiden Fällen lagen rundliche Kupfernanopartikel vor, die durch ZnO - bzw. MgO -Partikel verschiedener Größen voneinander separiert waren. In Übereinstimmung mit den beobachteten Unterschieden der OF_{Cu} (Tabelle 1) zeigte der Katalysator CZ deutlich größere Kupfer-

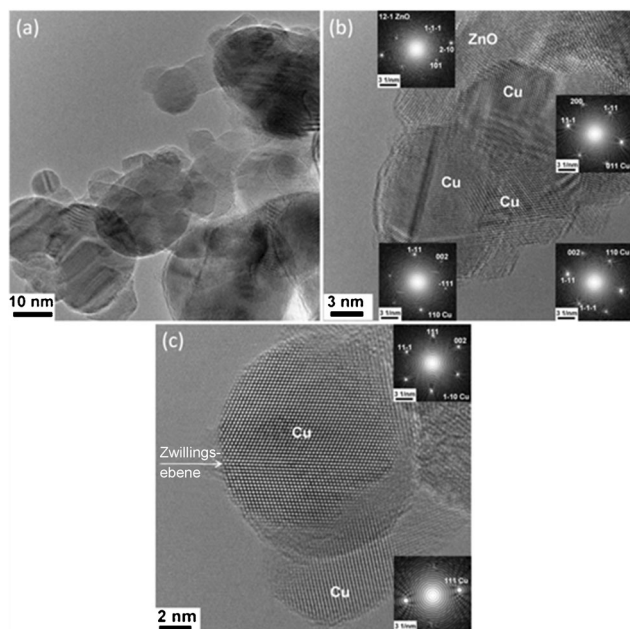


Abbildung 3. (Hochauflösungs-)TEM-Aufnahmen des reduzierten CZ-Katalysators. Die Einschübe zeigen Fourier-Transformationen der beobachteten Partikel, die zur Phasenidentifizierung herangezogen wurden.

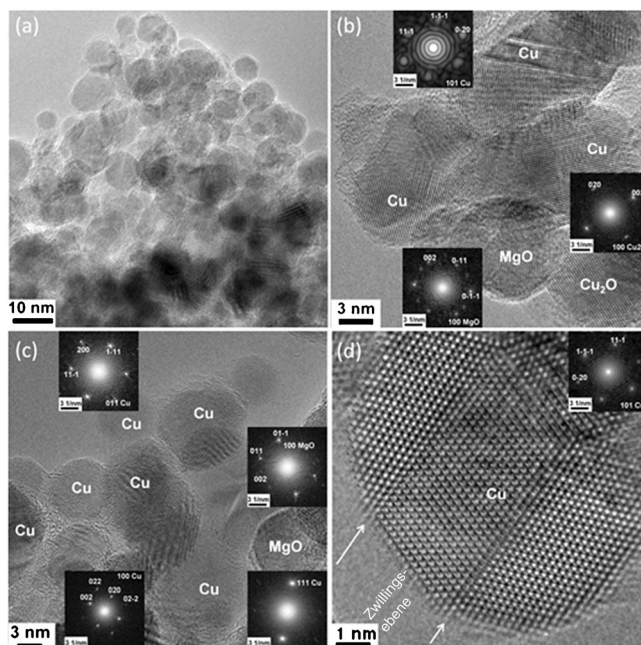


Abbildung 4. (Hochauflösungs-)TEM-Aufnahmen des reduzierten Katalysators CM.

ferpartikel. Diese Ergebnisse erlauben die Schlussfolgerung, dass MgO im Vergleich mit ZnO ein intrinsisch besserer geometrischer Abstandhalter für die auf diese Weise hergestellten Kupferkatalysatoren ist. Sogar beim nichtidealen Verhältnis von 80:20 konnten Kupfernanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe < 10 nm hergestellt werden, wie sie auch in $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Stand der Technik beobachtet werden.^[6] Die Funktion (1) der Oxidkomponente kann also nach Substitution von ZnO auch erfolgreich durch MgO ausgeführt werden.

Die Ausbildung eines dünnen Oberflächenfilms aus ZnO_x durch die Reduktion^[3,5b] des Katalysators CZ konnte zwar nicht direkt mit Hochauflösungs-TEM beobachtet werden, aber die ZnO_x -Bedeckung der Kupferoberfläche wurde eindeutig durch die Tiefenprofile der XP-Spektren bestätigt (Abbildung 5a und Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Die Auswertung der Daten zeigte eine deutliche Anreicherung von Zn-Spezies an der Oberfläche des Katalysators. Diese starke Abweichung vom nominellen 80:20-Verhältnis beschränkte sich jedoch auf die äußersten Schichten und nahm mit größerer Informationstiefe bis über 2 nm langsam ab. Dieser Trend stimmt mit Literaturangaben über Cu/ZnO -basierte Katalysatoren überein^[3,14] und bestätigt, dass ein Teil des Zinkoxids an der Oberfläche des Katalysators in Form eines dünnen Films die Kupferpartikel teilweise einschließt. Beim Katalysator CM ist die Situation anders, und es wurde bereits in einer Informationstiefe von ca. 1 nm Kupfer als häufigstes Element gefunden, wie es aufgrund der nominell kupferreichen Zusammensetzung der Probe zu erwarten ist (Abbildung 5b). Lediglich in der all-eräußersten Schicht zeigte sich eine Anreicherung von Mg. Diese geringere Tendenz zur Ausbildung eines Films auf der Metalloberfläche korreliert mit den schwächeren Metall-

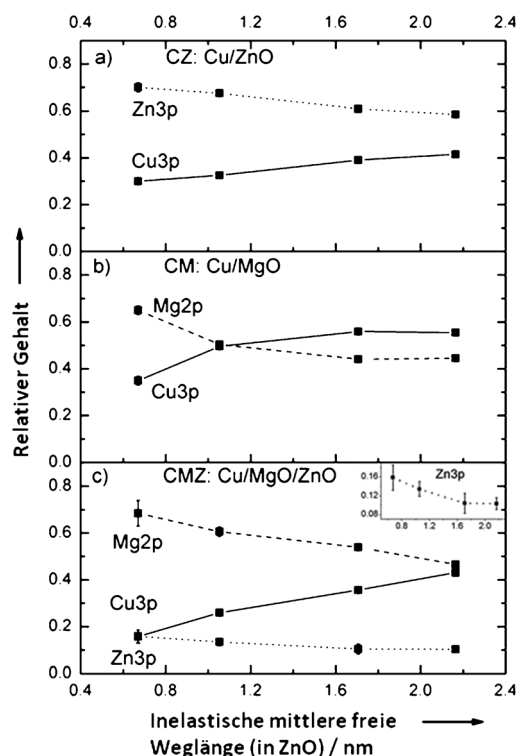


Abbildung 5. Mit Synchrotron-XPS bestimmte oberflächennahe Zusammensetzung der reduzierten Katalysatoren als Funktion der Informationstiefe. a) CZ; b) CM; c) CMZ. Die Fehlerbalken stellen abgeschätzte Unsicherheiten der Spektrenanpassung dar, die sich aus seiner zufälligen Variation der Startparameter für die Untergrundfunktionen ergeben.

Träger-Wechselwirkungen, wie sie für ein nicht-reduzierbares Oxid wie MgO erwartet werden.

Hochauflöste TEM-Bilder (CZ: Abbildung 3c; CM: Abbildung 4d) und eine Linienprofilanalyse der Röntgenpulverbeugungsdaten (Abbildung S1) zeigten, dass die Kupferpartikel in beiden Katalysatoren ausgedehnte Baufehler wie Zwillingsgrenzen und Stapelfehler in einer vergleichbaren Anzahl enthielten. Solche Defekte tragen zur Aktivität von Cu/ZnO-basierten Katalysatoren in der Methanolsynthese bei.^[3] Diese wichtigen Abweichungen von der Idealstruktur erscheinen folglich als Ergebnis des Präparationsansatzes durch Zersetzung geeigneter Vorstufenverbindungen, die beiden Katalysatoren gemein ist und offenbar zur Kristallisation von besonders „gestörtem“ Kupfer führt.

Beide Katalysatoren CZ und CM wurden schließlich in der Methanolsynthese aus verschiedenen Eduktgemischen getestet, nämlich in der Hydrierung von reinem CO₂, einem CO₂/CO-Gemisch, und von reinem CO (Abbildung 6, Tabelle S1). In der CO₂-Hydrierung erwies sich CZ als deutlich aktiver als CM. Diese Beobachtung unterstreicht klar, dass die Methanolsyntheseaktivität nicht ausschließlich eine Funktion der zugänglichen OF_{Cu} ist (Abbildung 6a). In Übereinstimmung mit dem Schema in Abbildung 1a und den XPS-Ergebnissen (Abbildung 5) kann die geringe Aktivität von CM mit der Abwesenheit des synergetischen Effekts zwischen Kupfer und Zinkoxid erklärt werden, da MgO als schwer reduzierbares Oxid im hier relevanten Temperatur-

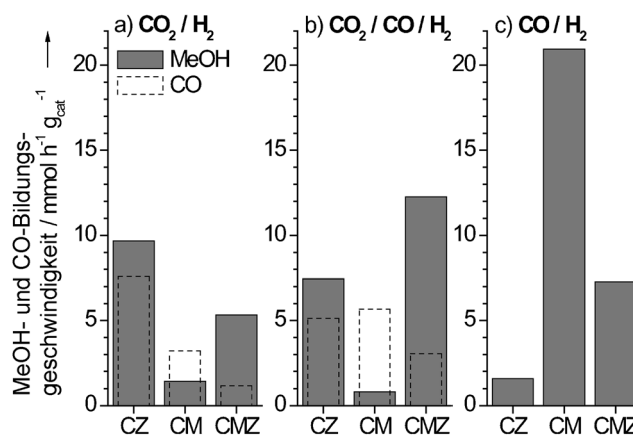


Abbildung 6. Katalytische Testung der Katalysatoren CZ, CM und CMZ in der Methanolsynthese aus verschiedenen Eduktgasgemischen bei 30 bar und 503 K.

bereich keine starken Metall-Träger-Wechselwirkungen aufbauen kann. Diese Situation ist ähnlich, wenn Methanol aus einem Gemisch von CO₂ und CO hergestellt wird (Abbildung 6b). CZ zeigte eine im Vergleich zur CO₂-Hydrierung geringfügig kleinere Bildungsgeschwindigkeit für Methanol, während CM mit seiner großen OF_{Cu} zwar die Wassergas-Rekonvertierung, aber kaum die Methanolsynthese katalysierte. Diese Ergebnisse bestätigen eindrucksvoll den essentiellen synergetischen Effekt der Zinkoxidkomponente in diesem Katalysatorsystem, dessen Aufklärung bereits im Mittelpunkt einer Vielzahl von katalytischen Studien stand.

Durch Imprägnierung des kalzinierten Katalysators CM mit 5 Gew.-% ZnO wurde versucht, die fehlende Synergie in dieser Probe „anzuschalten“, wie es bereits für Modellkatalysatoren^[11b,15] und physikalische Mischungen^[4a,c] berichtet wurde. Dieser Schritt ergab einen Katalysator CMZ, der in der Tat in der Lage war, CO₂ und die Synthesegasmischung zu Methanol zu konvertieren (Abbildung 6a,b). Die auf die Katalysatormasse bezogene Methanolbildungsgeschwindigkeit von CMZ war dabei sogar höher als beim Katalysator CZ, was mit der höheren Kupferdispersion erklärt werden kann. Entsprechend zeigten beide Katalysatoren in diesem Experiment eine ähnliche auf die Kupferoberfläche bezogene Aktivität (Abbildung S4). Interessanterweise wurde durch die Zugabe von ZnO nur die Bildung von Methanol positiv beeinflusst, nicht aber die Rekonvertierungsreaktion (Abbildung 6a,b), wodurch der Katalysator CMZ als ein sehr vielversprechendes Material für die selektive CO₂-Hydrierung erscheint.

(Hochauflösungs-)TEM-Bilder von CMZ sind als Hintergrundinformationen hinterlegt (Abbildung S3a,b) und zeigen eine vergleichbare allgemeine Mikrostruktur und Partikelmorphologie wie CM und zusätzlich die Anwesenheit von ZnO in den Cu/MgO-Aggregaten (Abbildung S3c). Die XP-Spektren ergaben, dass sich das Konzentrationsprofil von Mg durch die Addition von ZnO und anschließende Reduktion kaum verändert hat (Abbildung 5c), wohingegen die Konzentration von Cu an der Oberfläche stark auf Kosten von Zn abgenommen hat. Im Tiefenprofil zeigt Zn eine deutliche Oberflächenanreicherung (Abbildung 5c, Ein-

schub). Es zeigt sich also, dass die drastische Verbesserung der katalytischen Eigenschaften von CMZ auch in dieser Probe mit der Ausbildung eines dünnen ZnO_x -Oberflächenfilms verbunden ist, der dem Katalysator CM gefehlt hatte.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen konzeptionell, dass die verschiedenen Funktionen der Zinkoxidkomponente in Cu-basierten Methanolsynthesekatalysatoren erfolgreich getrennt werden, und dass auf diese Weise Hochleistungskatalysatoren bei einer gegebenen Katalysatorzusammensetzung präpariert werden können. Insbesondere ermöglicht dieser modulare Ansatz neue Freiheitsgrade für die weitere Verbesserung Cu-basierter Katalysatoren, weil er die unabhängige Optimierung der Kupferdispersion und des synergetischen Effekts erlaubt. Die Dispersion kann innerhalb des erprobten Vorstufenansatzes über die Substitution im Malachitgitter kontrolliert werden, während die Synergie durch neue Zugabemöglichkeiten und eine unabhängige Variation des Gehalts der synergetischen Oxidkomponente optimiert werden kann, um die Umsetzung von CO_2 -haltigen Synthesegasen „anzuschalten“.

Interessanterweise veränderten sich die katalytischen Aktivitäten der drei Proben drastisch, wenn ein reiner CO/H_2 -Strom für die Methanolsynthese angeboten wurde. In diesem Fall, zeigte CM die mit Abstand höchste Aktivität mit sogar deutlich höherer Bildungsgeschwindigkeit als CZ oder CMZ in den anderen Eduktmischungen (Abbildung 6c). Ein ähnliches Verhalten wurde bereits früher beschrieben^[16] und zeigt, dass auf MgO abgeschiedenes Cu ein System mit sehr hohem Potenzial für die CO-Hydrierung ist. Während sich die Zugabe von Zinkoxid als eine Voraussetzung für hohe Aktivität in CO_2 -haltigen Synthesegasen erwiesen hat, war sie für die CO-Hydrierung schädlich, was sich womöglich durch eine teilweise Abdeckung der für diese Reaktion aktiven Zentren erklären lässt. Neben den neuen Optimierungsmöglichkeiten stellen daher die Katalysatoren CM und CMZ zusätzlich eine hochinteressante Materialbasis dar, um grundlegende Aspekte der Synergie, der Dispersion und der strukturellen Dynamik in der Methanolsynthese aus verschiedenen Eduktgemischen zu studieren. Insbesondere die Identifizierung der Kohlenstoffquelle für Methanol aus $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Gasmischungen über dem ZnO-freien Cu/MgO-Katalysator erscheint interessant und wird in unseren zukünftigen Arbeiten untersucht werden. Für industrielle Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass CO_2 die Kohlenstoffquelle für Methanol ist.^[17]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es die hohe Vergleichbarkeit der hier vorgestellten Konzeptkatalysatoren mit ihrer ähnlichen allgemeinen Mikrostruktur erlaubt, die drastischen Unterschiede in der katalytischen Aktivität dieser Proben auf die Wirkung der Oxidkomponente(n) ZnO und/oder MgO zurückzuführen. Diese beiden Oxide agieren nicht nur als strukturelle Promotoren, sondern bestimmen auch den bevorzugten Reaktionspfad in der Methanolsynthese aus CO_2 oder CO. Wir haben hier einen neuen Syntheseweg für Methanolsynthesekatalysatoren vorgestellt, der auf dem Verständnis der Funktionsweise seiner Komponenten basiert und das Potenzial hat, die herkömmliche Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Formulierung weiter zu verbessern. Darüber hinaus können die vorgestellten Materialien neue grundlegen-

gende Einsichten in die Reaktionsmechanismen der Methanolsynthese und in die Rolle der einzelnen Katalysatorkomponenten für die einzelnen Teilschritte ermöglichen. Schließlich ermöglicht der modulare Syntheseansatz im Zusammenhang mit dem Einsatz von Methanol als Energiespeichermolekül eine verbesserte Abstimmung der Katalysatorzusammensetzung in Abhängigkeit der chemischen Potenziale verschiedener Synthesegasmische.

Experimentelles

Die Hydroxid-Carbonat-Vorstufen von CZ und CM wurden durch Copräzipitation aus Cu,Zn- und Cu,Mg-Nitratlösungen (80:20, $T = 338\text{ K}$, Na_2CO_3 -Lösung als Fällungsmittel) in einem halbautomatisierten Laborreaktor (LabMax, Mettler Toledo) hergestellt. Der pH-Wert wurde für CZ auf 6.5 und für CM auf 9.0 eingestellt, und die Präzipitate wurden nach der Fällung bis zur Kristallisation der Malachit-varianten Vorstufenverbindung in der Mutterlauge gealtert ($> 60\text{ min}$), filtriert, Na-frei gewaschen und getrocknet. Die Kalzinierung wurde bei 603 K (2 K min^{-1}) für 3 h durchgeführt. Ein Teil des kalzinierten CM wurde mit Zn-Citratlösung imprägniert, getrocknet und erneut bei den gleichen Bedingungen kalziniert. Die katalytischen Tests wurden in einem Festbettreaktor durchgeführt. Für die CO_2 -Hydrierung wurde ein Synthesegasgemisch mit 72 % H_2 , 24 % CO_2 , 4 % Ar (als interner Standard) verwendet, für die Methanolsynthese aus Synthesegas 59 % H_2 , 6 % CO, 8 % CO_2 , und für die CO-Hydrierung 14 % CO, 59 % H_2 , 4 % Ar; die zu 100 % fehlenden Anteile waren He. Die Produkte wurden mittels Gaschromatographie analysiert (Agilent 7890A). Nach dem Start wurde die Reaktion 6 h bei 523 K und 30 bar stabilisiert und die Messungen dann bei 503 K durchgeführt.

Eingegangen am 18. Februar 2013

Online veröffentlicht am 28. Mai 2013

Stichwörter: CO_2 -Umsetzung · Kupfer · Magnesium · Methanolsynthese · Zink

- [1] a) C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, *J. Catal.* **2008**, 258, 334; b) D. Waller, D. Stirling, F. S. Stone, M. S. Spencer, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, 87, 107; c) J. L. Li, T. Inui, *Appl. Catal. A* **1996**, 137, 105; d) J. B. Hansen, P. E. H. Nielsen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Ertl, G. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp) 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2920; e) S. Schimpf, M. Muhler, *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 329.
- [2] a) M. Behrens, *J. Catal.* **2009**, 267, 24; b) M. Behrens, D. Brennecke, F. Girgsdies, S. Kißner, A. Trunschke, N. Nasrudin, S. Zakaria, N. F. Idris, S. B. Abd Hamid, B. Kniep, R. Fischer, W. Busser, M. Muhler, R. Schlögl, *Appl. Catal. A* **2011**, 392, 93.
- [3] 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, *Science* **2012**, 336, 893.
- [4] a) Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *Catal. Lett.* **1996**, 38, 157; b) M. S. Spencer, *Top. Catal.* **1999**, 8, 259; c) F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, K. Teddree, P. Collier, X. Hong, S. C. Tsang, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2162.
- [5] a) Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, M. Saito, J. Nakamura, T. Uchijima, *Catal. Lett.* **1994**, 27, 67; b) J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, 194, 452; c) R. N. d'Alnoncourt, X. Xia, J. Strunk, E.

- Löffler, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1525.
- [6] I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7324.
- [7] T. Fujitani, J. Nakamura, *Catal. Lett.* **1998**, 56, 119.
- [8] P. R. Dennison, K. J. Packer, M. S. Spencer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989**, 85, 3537.
- [9] T. Kandemir, F. Girgsdies, T. C. Hansen, K.-D. Liss, I. Kasatkin, E. L. Kunkes, G. Wowsnick, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5166.
- [10] a) D. M. Whittle, A. A. Mirzaei, J. S. J. Hargreaves, R. W. Joyner, C. J. Kiely, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5915; b) S. Zander, B. Seidlhofer, M. Behrens, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13413.
- [11] a) M. V. Twigg, M. S. Spencer, *Top. Catal.* **2003**, 22, 191; b) M. Kurtz, N. Bauer, C. Buscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. A. Fischer, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2004**, 92, 49.
- [12] M. Behrens, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 919.
- [13] a) N. Perchiazzi, *Z. Kristallogr.* **2006**, 505; b) M. Fleischer, L. J. Cabri, *Am. Mineral.* **1981**, 66, 1274.
- [14] a) W. P. A. Jansen, J. Beckers, J. C. Van der Heuvel, A. W. D. Van der Gon, A. Blik, H. H. Brongersma, *J. Catal.* **2002**, 210, 229; b) J. Sloczynski, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek, *Appl. Catal. A* **2006**, 310, 127.
- [15] R. Becker, H. Parala, F. Hipler, O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, W. Grünert, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, A. Birkner, C. Wöll, S. Schäfer, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2839.
- [16] a) B. Denise, R. P. A. Sneed, *Appl. Catal.* **1986**, 28, 235; b) J. C. J. Bart, R. P. A. Sneed, *Catal. Today* **1987**, 2, 1.
- [17] G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1987**, 30, 333.