

Effiziente Synthese von Dimethylether aus Methanol in einem Membranreaktor mit bifunktioneller Membran

Chen Zhou⁺, Nanyi Wang⁺, Yanan Qian, Xiaoxing Liu, Jürgen Caro* und Aisheng Huang*

Abstract: Eine neue Sandwich-artige Doppelschicht-Zeolith-membran FAU-LTA wurde in einem katalytischen Membranreaktor für die Synthese von Dimethylether (DME) aus Methanol (MeOH) eingesetzt. In der äußeren Membranschicht H-FAU mit milder Azidität wird MeOH zu DME dehydratisiert. Wasser, das neben DME gebildete, weitere Reaktionsprodukt, wird in situ durch eine hydrophile Na-LTA-Zeolith-Membranschicht abgezogen, die sich zwischen der H-FAU-Deckschicht und dem makroporösen Korundträger befindet. Die Kombination von milder Azidität (H-FAU) und dem kontinuierlichen Abzug des Produktwassers (Na-LTA) führt zu hohen MeOH-Umsätzen (90.9 % bei 310 °C) und einer de facto 100 %igen DME-Selektivität. Wegen des kontinuierlichen und selektiven Wasserabzugs durch die Na-LTA-Membran kann die Katalysatordeaktivierung unterdrückt werden.

Dimethylether (DME) hat in letzter Zeit zunehmende Beachtung gefunden als Zusatz oder Alternative zu Diesel und Vergaserkraftstoff wegen seiner hohen Cetanzahl, der niedrigen Selbstentzündungstemperatur und seiner emissionsarmen Verbrennung.^[1–3] DME ist auch eine bedeutende Basischemikalie für die Produktion von niederen Olefinen, Methylacetat, Formaldehyd oder Dimethylsulfat.^[4–7] Die beiden Hauptsyntheserouten zu DME sind die Methanol (MeOH)-Dehydratisierung über Katalysatoren mit milder Azidität^[8–10] und die direkte Umsetzung von Synthesegas an multifunktionellen Katalysatoren mit MeOH als Intermediat.^[11–15] Der momentan in der chemischen Industrie dominierende Syntheseweg für DME ist die etablierte MeOH-Dehydratisierung mit Feststoffkatalysatoren wie γ -Al₂O₃^[16–18] und sauren Zeolithkatalysatoren (H-ZSM-5, H-Y, H-ZSM-22).^[19–23] γ -Al₂O₃ ist der am weitesten verbreitete Katalysator, der sich

durch einen geringen Preis und die bekannte milde Azidität auszeichnet. Probleme bereiten seine geringe katalytische Aktivität und die begrenzte Lebensdauer wegen der hydrothermalen Instabilität von γ -Al₂O₃.^[9,24,25] Unter den Zeolithen ist H-ZSM-5 der am häufigsten untersuchte Katalysator aufgrund seiner hohen katalytischen Aktivität und hydrothermalen Stabilität. Wegen der starken Brønsted-Azidität von HZSM-5^[26–28] werden allerdings in der DME-Synthese auch Nebenprodukte gebildet, und Koks wird abgeschieden. Durch die Koksbildung sinkt die ursprünglich hohe Aktivität von H-ZSM-5 relativ rasch.^[9,27] Wie Gleichung (1) zeigt, ist



die DME-Synthese aus MeOH gleichgewichtskontrolliert. In einem konventionellen katalytischen Festbettreaktor („catalytic fixed-bed reactor“, CFR) für die DME-Synthese aus MeOH (Abbildung S1) wird die DME-Selektivität maßgeblich durch die Katalysatoraktivität und die Prozessbedingungen bestimmt. Es gibt daher in der DME-Synthese aus MeOH durchaus Forschungsbedarf, gleichzeitig den MeOH-Umsatz und die DME-Selektivität zu verbessern.

In den letzten zwei Jahrzehnten haben auf dem Gebiet der Prozessintensivierung katalytische Membranreaktoren („catalytic membrane reactors“, CMRs) zunehmende Aufmerksamkeit gefunden, die eine (katalysierte) Stoffumwandlung mit einer gleichzeitigen Abtrennung eines oder mehrerer Produkte verbinden, insbesondere um die durch das thermodynamische Gleichgewicht gesetzten Grenzen zu überwinden und dadurch den Umsatz zu erhöhen.^[29–42] Die Anwendung dieses Konzeptes auf die durch Gleichung (1) beschriebene MeOH-Dehydratisierung zu DME heißt, dass ein Entfernen des Produktwassers eine Erhöhung des gleichgewichtsbeschränkten MeOH-Umsatzes nach thermodynamischen Gesichtspunkten erwarten lässt. In einigen Arbeiten wurde der Einsatz hydrophiler Membranen zum In-situ-Abzug des Produktwassers in der MeOH-Dehydratisierung bereits evaluiert.^[43–47] In einem LTA-Zeolith-Membranreaktor konnten Fedosov et al. den MeOH-Umsatz bei 250 °C von 8 % (ohne Membran) auf 88 % (mit Membran) erhöhen.^[43] Lee et al. berichteten, dass die DME-Ausbeute von 68 % auf 83 % gesteigert wird, wenn eine Aluminiumsilikatmembran eingesetzt wurde, um das Produktwasser zu entfernen.^[44] Durch Einsatz einer Aluminiumsilikatmembran konnte in einer anderen Arbeit durch In-situ-Wasserabzug der MeOH-Umsatz von 80 % auf 86 % erhöht werden.^[45]

Hier stellen wir einen neuen difunktionellen CMR für die MeOH-Dehydratisierung zu DME vor (Abbildung 1). Das Herzstück des CMR ist die Sandwich-artige Doppelschicht-Zeolithmembran: Die H-FAU-Zeolith-Schicht ist der Kata-

[*] Dr. C. Zhou,^[†] Prof. Dr. A. Huang
Institute of New Energy Technology
Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, CAS
1219 Zhongguan Road, 315201 Ningbo (Volksrepublik China)
E-Mail: huangaisheng@nimte.ac.cn

Dr. N. Wang,^[†] Prof. Dr. J. Caro
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz-Universität Hannover
Callinstraße 3A, 30167 Hannover (Deutschland)
E-Mail: juergen.caro@pci.uni-hannover.de

Dr. Y. Qian, Prof. Dr. X. Liu
State Key Laboratory of Multi-phase Complex System
Institute of Process Engineering, CAS
1 North 2nd Street, Zhongguancun, 100190 Beijing
(Volksrepublik China)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201604753> zu finden.

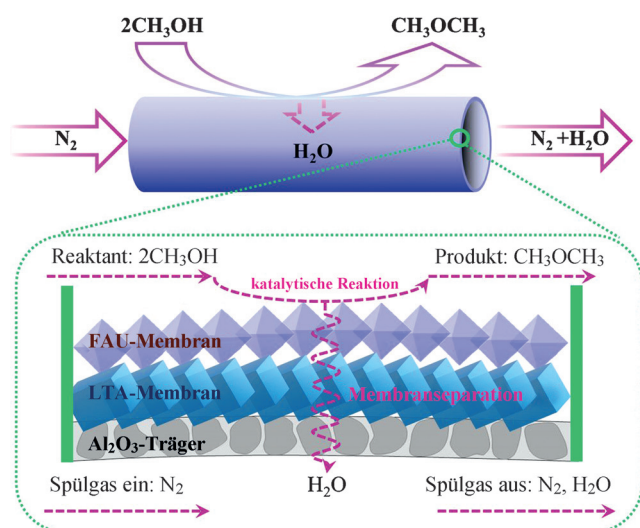


Abbildung 1. Schema der MeOH-Dehydratisierung zu DME mit gleichzeitigem In-situ-Abzug des Produktwassers in einem katalytischen Membranreaktor (CMR) mit bifunktionaler Membran: sauer katalysierte MeOH-Dehydratisierung in der H-FAU-Schicht und Wasserabzug durch die Na-LTA-Schicht.

lyikator für die MeOH-Dehydratisierung zu DME, die Na-LTA-Zeolith-Schicht ist der Separator für den In-situ-Wasserabzug.

Wie in Abbildung 1 gezeigt ist, wird MeOH in der äußeren H-FAU-Membranschicht katalytisch zu DME dehydratisiert, und das entstehende Produktwasser wird durch die darunter liegende hydrophile Na-LTA-Zeolith-Membranschicht selektiv abgezogen. DME (kritischer Moleküldurchmesser 0.43 nm)^[48] verbleibt auf der Reaktionsseite des CMR, da es zu groß ist, um durch die Na-LTA-Zeolithschicht mit etwa 0.4 nm Porenweite abgezogen zu werden. Dadurch können Reaktion und Separation parallel im selben Reaktor ablaufen. Durch den selektiven und kontinuierlichen Wasserabzug sollte sich das Reaktionsgleichgewicht auch auf die Produktseite verschieben und so zu einem höheren MeOH-Umsatz führen. Das kontinuierliche Entfernen des Produktwassers sollte auch positive Auswirkungen auf die Standzeit des Katalysators und die Selektivität der DME-Synthese durch Unterdrücken von Nebenreaktionen haben.

Die FAU-LTA-Zweischichtmembran wurde mithilfe von APTES synthetisiert. Im ersten Syntheschritt wurde das poröse α -Al₂O₃-Keramicrohr zuerst mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) modifiziert, wobei APTES als kovalenter Linker zwischen der LTA-Schicht und dem α -Al₂O₃-Keramicrohr dient.^[49–51] Abbildung 2a,b zeigt FESEM-Aufnahmen der LTA-Zeolith-Membranschicht, die auf dem APTES-modifizierten α -Al₂O₃-Rohr wuchs. Wie wir bereits in einer früheren Arbeit gezeigt haben,^[51] bildet sich auf der APTES-modifizierten α -Al₂O₃-Oberfläche eine gut verwachsene LTA-Zeolith-Membranschicht mit einer Dicke von etwa 4.0 μ m. Makroskopische Defekte wie Risse oder Punktdefekte sind nicht erkennbar. Auch die LTA-Schicht wurde vor der Hydrothermalsynthese der FAU-Schicht durch APTES modifiziert. Es kristallisierte wiederum eine kompakte und gut verwachsene FAU-Schicht auf der Oberfläche

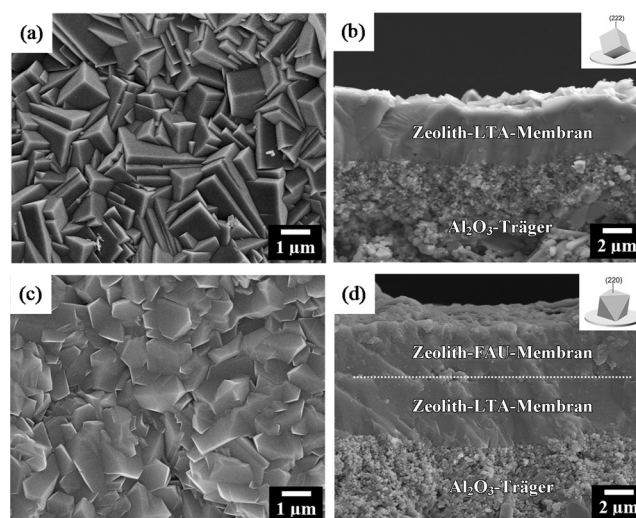


Abbildung 2. a,b) FESEM-Aufnahmen der Na-LTA-Membran, die auf einem APTES-funktionalisierten α -Al₂O₃-Rohr synthetisiert wurde. c,d) Die H-FAU/Na-LTA-Zweischicht-Zeolithmembran. Die Einschübe in (b) und (d) zeigen die (222)-Orientierung der LTA-Kristalle und die (220)-Orientierung der FAU-Kristalle in den jeweiligen Zeolithschichten bezüglich des Al₂O₃-Trägers. Die Orientierung der Zeolithkristalle in der Schicht folgt aus dem Vergleich der XRDs der jeweiligen Zeolithschicht (Abbildung S2) mit den XRDs der entsprechenden Pulver (Abbildung S3).

der LTA-Schicht (Abbildung 2c,d). Die Bildung der FAU-LTA-Zweischichtmembran wird auch durch XRD belegt. Abbildung S2 zeigt, dass das Diffraktogramm der Zweischichtmembran die für LTA und FAU charakteristischen Signale enthält.

Um in der FAU-Schicht die für die MeOH-Dehydratisierung zu DME erforderlichen, milden Säurezentren zu erzeugen, erfolgte ein NH₄⁺-Ionenaustausch der Na-FAU/Na-LTA-Zweischicht-Zeolithmembran mit nachfolgendem Kalzinieren bei 300 °C für 6 h in Luft. Trotz der partiellen Substitution von Na⁺ (0.98 Å) durch das größere NH₄⁺ (1.43 Å) blieben die XRD und damit die Kristallstruktur der FAU- und LTA-Zeolithschichten unverändert (Abbildungen S3 und S4).^[52] BET-Oberfläche und Porenvolumen nahmen nach dem NH₄⁺-Ionenaustausch ab (Tabelle S1). Allerdings entstanden durch das Kalzinieren Mesoporen, möglicherweise durch spontanen Zerfall des freigesetzten NH₃. Wie Abbildung S5 belegt, folgt aus der NH₃-TPD, dass H-FAU im Unterschied zum Ausgangsstoff Na-FAU tatsächlich milde Säurezentren aufweist. Zusätzlich erfolgte zur Charakterisierung der FAU-LTA-Zweischichtmembran eine Tiefenprofilanalyse des Querschnitts mit GD-MS. Abbildung S6 zeigt starke Gradienten der Kationenkonzentration in der FAU-Schicht: einen starken N-Gradienten (von NH₄⁺) und einen starken gegenläufigen Na-Gradienten (von Na⁺). Da die Dicke der FAU-Schicht etwa 3.5 μ m beträgt (Abbildung 2d), und kaum noch N nach einer Probentiefe von 3.5 μ m gefunden wird (Abbildung S6), schließen wir, dass der NH₄⁺-Austausch hauptsächlich oberflächennah in der FAU-Zeolithschicht erfolgte. In der Einzelgaspermeation zeigt die H-FAU/Na-LTA-Zweischicht-Zeolithmembran eine hohe Trennleistung mit idealen Trennfaktoren H₂O/MeOH \approx 280 und H₂O/DME \approx 300 bei 200 °C (Tabelle S2).

Die Leistungsfähigkeit dieser neuen H-FAU/Na-LTA-Zweischicht-Zeolithmembran wurde in einem CMR für die Dehydratisierung von Methanol zu DME evaluiert. Zum Vergleich wurde die DME-Bildung aus Methanol auch mit H-FAU-Pulver in einem katalytischen Festbettreaktor („catalytic fixed-bed reactor“, CFR) untersucht. Wie Abbildung 3

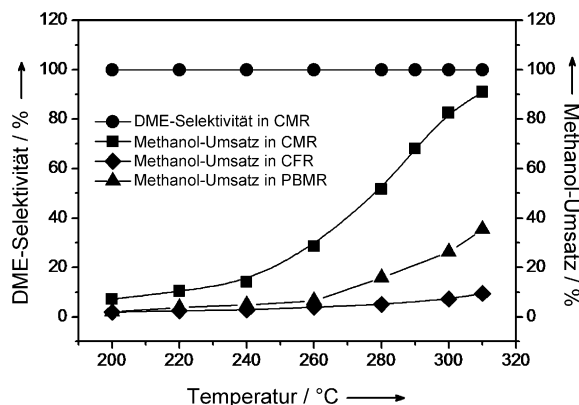


Abbildung 3. DME-Selektivität im CMR, und MeOH-Umsatz zu DME in den Reaktoren CMR, CFR und PBMR als Funktion der Reaktions-temperatur.

zeigt, ist der MeOH-Umsatz im CFR gering und erreicht nur 9.5 % bei 310 °C. Für diesen experimentellen Befund gibt es zwei Erklärungen: 1) Die DME-Bildung aus MeOH ist gleichgewichtskontrolliert und das im Reaktant-Produkt-Gemisch verbleibende Wasser hemmt den MeOH-Umsatz, und^[47] 2) das Produktwasser blockiert das Porensystem des H-FAU-Katalysators.^[9] Im Unterschied zum CFR steigt der MeOH-Umsatz im CMR mit wachsender Temperatur stark an (Abbildung 3). Der maximale MeOH-Umsatz beträgt im CMR bei 310 °C über 90.9 % und liegt damit weit über dem im CFR erreichten Wert von 9.5 %. Wie erwartet, wird durch den selektiven und kontinuierlichen Abzug des Produktwassers durch die hydrophile Na-LTA-Zeolith-Membran das Gleichgewicht zugunsten der DME-Bildung aus MeOH verschoben. Außerdem wird der Katalysator in weniger starkem Maß durch das Produktwasser blockiert, und die Selektivität der DME-Bildung steigt.

In einem weiteren Referenzexperiment wurde die DME-Bildung aus MeOH in einem Festbettmembranreaktor („packed-bed membrane reactor“, PBMR) untersucht. Der pulverförmige Katalysator H-FAU befand sich als Festbett in einem Rohr, dessen Außenwand mit einer wasserselektiven Na-LTA-Zeolith-Schicht bedeckt waren. Für diesen PBMR ergaben sich mittlere MeOH-Umsätze von 35.4 % bei 310 °C. Die außerordentliche Leistungsfähigkeit unseres CMR mit der Zweischicht-Zeolithmembran wurde durch eine mathematische Simulation bestätigt. Abbildung S7 zeigt für den CMR, dass in Richtung Reaktormitte zur Zweischicht-Zeolithmembran die DME-Konzentration steigt und die MeOH-Konzentration abnimmt, da die Reaktion an der bifunktionellen Membran stattfindet. Die Wasserkonzentration ist überall sehr klein aufgrund des schnellen Wasserabtransportes durch die hydrophile Na-LTA-Membran. Für den PBMR

werden allerdings kaum Konzentrationsgradienten für DME und MeOH gefunden, und der MeOH-Umsatz stagniert.

Im Unterschied zu allen anderen von uns untersuchten Reaktorvarianten konnten wir im CMR bei 310 °C nur DME und Wasser als Produkte finden, die DME-Selektivität erreicht de facto 100 %. In der Literatur wird hingegen für die DME-Synthese aus MeOH im CFR über eine beträchtliche Bildung von Nebenprodukten und Koks berichtet, z. B. bei Verwendung der relativ sauren Katalysatoren HY,^[22,53,54] HZSM-5,^[26,28,55,56] Heteropolysäuren^[57] und MFI^[58] (Tabelle S3). Wie die NH₃-TPD (Abbildung S5) und die FTIR-Analyse des adsorbierten Pyridins (Abbildung S8) an Na-FAU und H-FAU belegen, hat der hier verwendete H-FAU-Katalysator nur eine schwache Säurestärke wegen seines kleinen Si/Al-Verhältnisses von Si/Al ≈ 1.5, weswegen der eingesetzte FAU als Zeolith X bezeichnet werden kann. Auch wurden nur etwa 36 % der Na⁺-Ionen in der äußeren FAU-Schicht durch NH₄⁺-Ionen ersetzt (Abbildung S8 und Tabelle S4).

Entscheidend für den praktischen Einsatz von Katalysatoren ist neben Umsatz und Selektivität auch deren Standzeit. Abbildung 4 zeigt das Verhalten unseres CMR mit der H-

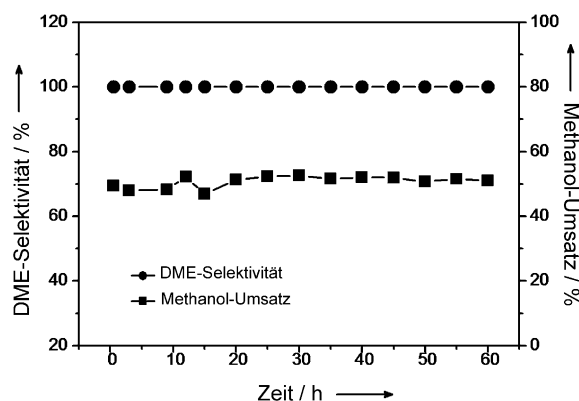


Abbildung 4. DME-Selektivität und MeOH-Umsatz in der MeOH-Dehydratisierung zu DME als Funktion der Reaktionszeit bei 280 °C im CMR mit der bifunktionellen H-FAU/Na-LTA-Zweischicht-Zeolithmembran.

FAU/Na-LTA-Zweischicht-Zeolithmembran bei 280 °C als Funktion der Reaktionszeit. Über nahezu 60 h blieben MeOH-Umsatz und DME-Selektivität konstant, und keine sich selbst beschleunigende Desaktivierung wurde beobachtet. Dagegen wird in der Literatur berichtet,^[22] dass der MeOH-Umsatz im CFR mit H-Y-Katalysator relativ schnell von anfangs 87.5 % (nach 2 h) auf 83.4 % (7 h), 46.2 % (10 h) und 19.0 % (14 h) abnahm, wobei eine beschleunigte Desaktivierung nach 7 h erfolgte. Auch Wasser wirkt sich nachteilig auf die Katalysatoraktivität aus.^[25,59] Durch den vollständigen Wasserabzug wird diese Katalysatordesaktivierung in unserem CMR nicht beobachtet.

Zusammenfassend haben wir eine Sandwich-artige H-FAU/Na-LTA-Zweischicht-Zeolithmembran entwickelt und diese in einem katalytischen Membranreaktor für die Dimethylether(DME)-Synthese aus Methanol (MeOH) eingesetzt. In diesem Membranreaktor erfolgen Reaktion und Separation

tion in der Zweischicht-Zeolithmembran gleichzeitig. In der äußeren H-FAU-Zeolith-Schicht wird MeOH zu DME dehydratisiert. Das Produktwasser wird in situ durch eine darunter liegende Na-LTA-Zeolith-Membran abgezogen. Dadurch wird das Gleichgewicht der Reaktion verschoben, und das Produktwasser kann nicht mehr das Porensystem des H-FAU-Katalysators blockieren. Es wird ein MeOH-Umsatz von über 90.9% bei einer de facto 100%-igen DME-Selektivität erreicht. Der katalytische Membranreaktor erreicht längere Standzeiten als katalytische Festbettreaktoren oder Membranreaktoren mit katalytischem Festbett.

Experimentelles

Synthese der FAU-LTA-Zweischicht-Zeolithmembran: Die Zeolithmembran wurde in zwei Schritten synthetisiert: Zuerst erfolgte die Kristallisation einer Na-LTA-Membranschicht auf der Außenoberfläche eines α -Al₂O₃-Rohres, das zuvor mit APTES als Linker modifiziert worden war. Details sind in Lit. [49] und in den Hintergrundinformationen angegeben. Die Na-FAU/Na-LTA-Membran wurde durch Kationenaustausch mit 0.01M NH₄NO₃ in Aceton für 24 h und nachfolgendes Kalzinieren bei 300 °C über 6 h in Luft (Heizrate: 0.2 °C min⁻¹) in die azide Form überführt. Es zeigte sich, dass der NH₄⁺-Kationenaustausch vorzugsweise in der FAU-Zeolith-Schicht erfolgte.

MeOH-Dehydratisierung zu DME an der H-FAU/Na-LTA-Zweischicht-Zeolithmembran: Die Membran wurde mit Sicon-O-Ringen gasdicht in das Reaktormodul eingebaut. Als Reaktant wurde ein Gemisch aus MeOH (0.16 g h⁻¹) und N₂ (10 mL min⁻¹) auf der Außenseite des Membranrohres geführt. Im Innern des Rohres strömte N₂ (10 mL min⁻¹) als Spülgas, um das permeierte Wasser abzuführen und dadurch den Wasserdampfpartialdruck auf der Spülgasseite möglichst klein zu halten. Die MeOH-Dosierung erfolgte durch Flüssig-Mass Flow-Controller (Bronkhorst) und anschließendes Verdampfen des MeOH bei 150 °C vor dem Reaktoreintritt. Als Referenzexperiment wurde der H-FAU als Pulver auch im katalytischen Festbettreaktor (CFR) und Festbettmembranreaktor (PBMR) geprüft. Auch in diesen Reaktoren bestand das Reaktantgemisch aus 0.16 g h⁻¹ MeOH in 10 mL min⁻¹ N₂. Die Reaktionsprodukte wurden mit einem geeichten und kalibrierten Gaschromatographen Agilent 7890B analysiert. Alle Leitungen wurden auf 150 °C geheizt, um Kondensation zu verhindern. Der MeOH-Umsatz X_{MeOH} und die DME-Selektivität S_{DME} sind durch Gleichung (2) und (3) definiert.

$$X_{\text{MeOH}} = \frac{\text{MeOH}_{\text{in}} - \text{MeOH}_{\text{out}}}{\text{MeOH}_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{DME}} = \frac{2\text{DME}_{\text{out}}}{\text{MeOH}_{\text{in}} - \text{MeOH}_{\text{out}}} \times 100\% \quad (3)$$

Darin sind MeOH_{in} die MeOH-Einström- und MeOH_{out} die MeOH-Ausströmgeschwindigkeit; DME_{out} bezeichnet die DME-Flussrate im Ausgangsgas.

Die analytischen Charakterisierungstechniken FESEM, XRD, XPS, BET, GD-MS („glow-discharge mass spectrometry“), Pyridin-FTIR und NH₃-TPD sowie das Computersimulationsmodell sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die National Natural Science Foundation of China (21276262), das External Cooperation Program of BIC, CAS (174433KYSB2013005), das National

High Technology Research and Development Program of China (2015AA03A602), das Ningbo Science and Technology Innovation Team (2014B81004), die China Postdoctoral Science Foundation (2015M571907) und die Ningbo Municipal Natural Science Foundation (2015A610055) finanziell unterstützt. Wir danken Prof. Dr. Y. Liu (East China Normal University) für Hilfe bei der Katalysatorcharakterisierung und W. Fang (Universität Hannover) für Hilfe bei den Katalysestudien.

Stichwörter: Bifunktionelle Zeolithmembran · Dimethylether · Integrierte Reaktion und Separation · Katalytischer Membranreaktor · Methanol-Dehydratisierung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12678–12682
Angew. Chem. **2016**, 128, 12869–12873

- [1] H. Chen, C. Fan, C. Yu, *Appl. Energy* **2013**, 101, 449–456.
- [2] X. San, Y. Zhang, W. Shen, N. Tsubaki, *Energy Fuels* **2009**, 23, 2843–2844.
- [3] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, B. Ahlers, *Catal. Today* **2011**, 171, 242–250.
- [4] T. Fleisch, A. Basu, R. Sills, *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* **2012**, 9, 94–107.
- [5] P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1617–1620; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1647–1650.
- [6] G. Cai, Z. Liu, R. Shi, H. Changqing, L. Yang, C. Sun, Y. Chang, *Appl. Catal. A* **1995**, 125, 29–38.
- [7] Y. Hirota, K. Murata, M. Miyamoto, Y. Egashira, N. Nishiyama, *Catal. Lett.* **2010**, 140, 22–26.
- [8] R. Carr, M. Neurock, E. Iglesia, *J. Catal.* **2011**, 278, 78–93.
- [9] J. Sun, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *ACS Catal.* **2014**, 4, 3346–3356.
- [10] W. Alharbi, E. Kozhevnikova, I. Kozhevnikov, *ACS Catal.* **2015**, 5, 7186–7193.
- [11] G. Yang, N. Tsubaki, J. Shamoto, Y. Yoneyama, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8129–8136.
- [12] R. Nie, H. Lei, S. Pan, L. Wang, J. Fei, Z. Hou, *Fuel* **2012**, 96, 419–425.
- [13] H. Jiang, H. Bongard, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 164, 3–8.
- [14] A. T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Today* **2005**, 106, 265–270.
- [15] J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 2238–2247.
- [16] S. S. Akarmazy, P. Panagiotopoulou, A. Kambolis, C. Papadopoulou, D. I. Kondarides, *Appl. Catal. B* **2014**, 145, 136–148.
- [17] D. Liu, C. Yao, J. Zhang, D. Fang, D. Chen, *Fuel* **2011**, 90, 1738–1742.
- [18] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 542–549.
- [19] Y. Wei, P. Jongh, M. Bonati, D. Law, G. Sunley, K. Jong, *Appl. Catal. A* **2015**, 504, 211–219.
- [20] M. Rutkowska, D. Macina, N. Mirocha-Kubień, Z. Piwowarska, L. Chmielarz, *Appl. Catal. B* **2015**, 174–175, 336–343.
- [21] P. G. Moses, J. K. Nørskov, *ACS Catal.* **2013**, 3, 735–745.
- [22] D. Jin, B. Zhu, Z. Hou, J. Fei, H. Lou, X. Zheng, *Fuel* **2007**, 86, 2707–2713.
- [23] A. J. Jones, R. T. Carr, S. I. Zones, E. Iglesia, *J. Catal.* **2014**, 312, 58–68.
- [24] A. A. Said, M. M. Abd El-Wahab, M. Abd El-Aal, *Res. Chem. Intermed.* **2015**, 1–20.
- [25] V. R. Choudhary, N. S. Patil, S. K. Bhargava, *Catal. Lett.* **2003**, 89, 55–62.

- [26] K. Jun, H. Lee, H. Roh, S. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 106–108.
- [27] V. Vishwanathan, K. Jun, J. Kim, H. Roh, *Appl. Catal. A* **2004**, 276, 251–255.
- [28] A. Rownaghi, F. Rezaei, M. Stante, J. Hedlund, *Appl. Catal. B* **2012**, 119–120, 56–61.
- [29] C. Zhang, Z. Hong, X. Gu, Z. Zhong, W. Jin, N. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 4293–4299.
- [30] B. Jeong, K. Sotowa, K. Kusakabe, *J. Membr. Sci.* **2003**, 224, 151–158.
- [31] C. Kong, J. Lu, J. Yang, J. Wang, *J. Membr. Sci.* **2007**, 306, 29–35.
- [32] Z. Tang, S. Kim, G. Reddy, J. Dong, P. Smirniotis, *J. Membr. Sci.* **2010**, 354, 114–122.
- [33] S. Kim, S. Yang, G. Reddy, P. Smirniotis, J. Dong, *Energy Fuels* **2013**, 27, 4471–4480.
- [34] S. Khajavi, J. Jansen, F. Kapteijn, *Catal. Today* **2010**, 156, 132–139.
- [35] M. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 115, 123–136.
- [36] N. Diban, A. Aguayo, J. Bilbao, A. Urriaga, I. Ortiz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 10342–10354.
- [37] N. Diban, A. Urriaga, I. Ortiz, J. Ereña, J. Bilbao, A. Aguayo, *Chem. Eng. J.* **2013**, 234, 140–148.
- [38] J. Caro, M. Noack, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 115, 215–233.
- [39] Y. Lin, *Sep. Purif. Technol.* **2001**, 25, 39–55.
- [40] E. McLeary, J. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 90, 198–220.
- [41] D. Casanave, A. Giroir-Fendler, J. Sanchez, R. Loutaty, J. Dalmon, *Catal. Today* **1995**, 25, 309–314.
- [42] Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. Nery, K. Sujaoti, M. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. Thompson, M. Tsapatsis, D. Vlachos, *Science* **2003**, 300, 456–460.
- [43] D. Fedosov, A. Smirnov, V. Shkirskiy, T. Voskoboinikov, I. Ivanova, *J. Membr. Sci.* **2015**, 486, 189–194.
- [44] K. Lee, M. Youn, B. Sea, *Desalination* **2006**, 191, 296–302.
- [45] M. Farsi, A. Jahanmiri, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2011**, 9, 1–18.
- [46] V. Volkov, E. Novitskii, G. Dibrov, P. Samokhin, M. Kipnis, A. Yaroslavl'tsev, *Catal. Today* **2012**, 193, 31–36.
- [47] I. Iliuta, F. Larachi, P. Fongarland, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 6870–6877.
- [48] J. Li, R. Kuppler, H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477–1504.
- [49] A. Huang, N. Wang, J. Caro, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3542–3544.
- [50] A. Huang, N. Wang, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **2012**, 389, 272–279.
- [51] A. Huang, N. Wang, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 164, 294–301.
- [52] W. Masterton, D. Bolocofsky, T. Lee, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 2809–2815.
- [53] B. Williams, S. Babitz, J. Miller, R. Snurr, H. Kung, *Appl. Catal. A* **1999**, 177, 161–175.
- [54] M. Kuehne, H. Kung, J. Miller, *J. Catal.* **1997**, 171, 293–304.
- [55] S. Hassanpour, M. Taghizadeh, F. Yaripour, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 4063–4069.
- [56] Q. Yang, M. Kong, Z. Fan, X. Meng, J. Fei, F. Xiao, *Energy Fuels* **2012**, 26, 4475–4480.
- [57] I. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 262, 86–92.
- [58] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.* **2010**, 269, 219–228.
- [59] K. Nomura, K. Noro, Y. Nakamura, Y. Yazawa, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Catal. Lett.* **1998**, 53, 167–169.

Eingegangen am 16. Mai 2016,
veränderte Fassung am 7. Juli 2016
Online veröffentlicht am 14. September 2016