

Promotierungseffekte in der Methanolsynthese: Verständnis eines industriellen Katalysators für die Umsetzung von CO₂

Malte Behrens*

CO₂-Umsetzung · Heterogene Katalyse · Katalysator-promotion · Kupfer · Methanolsynthese

Methanol ist eine wichtige Grundchemikalie, die im industriellen Maßstab über einem kupferbasierten Katalysator hergestellt wird. Die Kupfernanoartikel sind auf Zinkoxid fixiert und gleichzeitig mit einer Zinkspezies promotiert. Das eingespeiste Gas ist eine Mischung aus CO₂, CO und H₂ (Synthesegas), und der Prozess wird industriell seit den 1960er Jahren bis auf kleinere Modifikationen und inkrementelle Optimierungen nahezu unverändert durchgeführt. Der Cu/ZnO-Katalysator, der üblicherweise in der Industrie noch durch weitere Additive verbessert wird, wurde über Jahrzehnte im Hinblick auf die industrielle Methanolproduktion intensiv untersucht. Das Synthesegas wird dabei üblicherweise durch die Dampfreformierung von Erdgas oder die Kohlevergasung erhalten. Vor allem im späten 20. Jahrhundert wurden viele bahnbrechende Ergebnisse erarbeitet, wie die Struktursensitivität der Methanolsynthese oder die Identifizierung von CO₂ als direkte Kohlenstoffquelle für Methanol (und nicht CO) gemäß der Reaktion CO₂+3H₂→CH₃OH+H₂O.^[1] Allerdings hat es es den Anschein, dass die internationale Katalyseforschung diesen etablierten Katalysator danach etwas aus den Augen verloren hat. Einige wichtige Aspekte im Zusammenhang mit der Funktion von ZnO, das von manchen als inerter Träger, von anderen zusätzlich als „elektronischer Promoter“ betrachtet wurde, oder die strukturelle Dynamik von Cu und Zn sowie der exakte Reaktionsmechanismus blieben zumindest teilweise noch kontrovers.

Die Methanolsynthese über Cu/ZnO ist nun wieder in den Fokus vieler Forschungsgruppen gerückt, was mit einer stark wachsenden Anzahl an Publikationen einhergeht. Dieses wiedererwachte Interesse konnte z. B. auf dem kürzlich abgehaltenen internationalen Katalysekongress (ICC 2016) in Peking beobachtet werden, wo eine hochinteressante Sitzung diesem Thema gewidmet war. Die in jüngster Zeit erzielten und z. T. dort vorgestellten Fortschritte sind eindrucksvoll und basieren auf einer sehr breiten experimentellen und theoretischen Basis, die neue Synthesemethoden,^[2] neue Einblicke aus der Quantenchemie,^[3] der Modellkatalyse,^[4] kinetische Experimente^[5] und ausgeklügelte Katalysatorcharakterisierung^[6] beinhaltet. Kürzlich haben außerdem Kuld et al.^[7] eine

exzellente Studie publiziert, die viele dieser Aspekte in einer einzigen Veröffentlichung kombiniert, um so die Rolle des Zn-Promoters umfassend zu dechiffrieren.

Hohen Anteil an der Motivation für dieses neue Interesse an Cu/ZnO hat das Faktum, dass dieses Material über seine Rolle in der konventionellen Synthesegaschemie hinaus eines der seltenen Beispiele für einen Katalysator ist, der die Umsetzung von CO₂ in eine höherwertige Chemikalie in einem industriellen Prozess katalysiert. Methanol kann als Treibstoff für Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen genutzt werden, und somit wäre ein Übergang vom fossilstämmigen Synthesegas hin zu einer Einspeisung von anthropogenem CO₂ (z. B. aus Punktemissionsquellen wie Kohlekraftwerken) und sogenanntem „grünem“ Wasserstoff (z. B. aus der Wasserelektrolyse mit regenerativem Strom) sehr wünschenswert. In ihrer Publikation erwähnen Kuld et al. noch eine weitere, eher akademische Motivation, nämlich dass Cu/ZnO sich als Prototyp für das Studium und das Verständnis von komplexen, synergetischen Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse herausgestellt hat. In der Tat stellt das System eine gute Möglichkeit dar, das angesammelte Wissen über einen Feststoffkatalysator, das auf den ersten Blick verwirrend erscheinen kann, wenn man weit zurück auf die Literatur und auf die Debatten der Vergangenheit schaut, in einem einzigen konsistenten Modell zu konvergieren. Dieses Modell umfasst nicht nur die notwendige Komplexität des Cu/ZnO-Katalysators, sondern bietet auch Erklärungen für scheinbar abweichende experimentelle Resultate, wenn ein entscheidender Bestandteil dieser Komplexität in einer Studie nicht beachtet wurde. Dementsprechend hat das von Kuld et al.^[7] vorgeschlagene moderne Modell der Methanolsynthese durchaus das Potential, die letzten in der Literatur noch bestehenden Kontroversen aufzulösen.

Mithilfe der Kombination von experimentellen, kinetischen und rechnerischen Ergebnissen zeigen die Autoren, dass die Umsatzrate für Methanol in entscheidender Weise vom Belegungsgrad der Kupferoberfläche mit metallischen Zinkatomen abhängt. Die Bildung dieser Oberflächenlegierung ist ein selbstassemblierter Prozess, bei dem Zn-Spezies aus dem Träger an die Oberfläche der Kupferpartikel wandern. Dies liegt in der Reduzierbarkeit der ZnO-Komponente unter Reaktionsbedingungen begründet und ist ebenfalls bekannt unter dem Stichwort „starke Metall-Träger-Wechselwirkung“ (SMSI: strong metal support interaction). Kuld et al.^[7] haben nun in einem Cu/ZnO-Katalysator unterschiedliche Zn-Belegungsgrade der Cu-Oberfläche einstellen können, indem sie eine reduzierende Vorbehandlung vor der

[*] Prof. Dr. M. Behrens

Fakultät für Chemie (Anorganische Chemie) und Center for Nano-integration Duisburg-Essen (CENIDE), Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 7, 45114 Essen (Deutschland)
E-Mail: malte.behrens@uni-due.de

eigentlichen kinetischen Messung durchgeführt haben. Die resultierenden Oberflächenkonzentrationen an Zn korrelieren mit der katalytischen Aktivität und wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie erklärt. Kuld et al.^[7] liefern damit ein erstes Beispiel für eine quantitative Beschreibung der dynamischen SMSI-Effekte, die zur Promotierung der Methanolsynthese führen. Ihr Modell berücksichtigt sowohl die unterschiedliche Tendenz zur Zn-Dekoration verschiedener Cu-Oberflächenterminierungen, als auch die thermodynamische Stabilität der ursprünglichen ZnO-Komponente. Letzteres wurde verwendet, um ein neues Designprinzip für Cu/ZnO-Katalysatoren basierend auf dem Einfluss der ZnO-Partikelgröße auf die Zn-Migrationswahrscheinlichkeit auszuarbeiten. Es konnte gezeigt werden, dass kleinere, thermodynamisch weniger stabile ZnO-Partikel einen positiven Effekt auf die Katalysatorpromotierung haben. Dieses Ergebnis stellt eine schöne Übereinstimmung mit den kürzlich unabhängig veröffentlichten Ergebnissen von Schlägl und Mitarbeitern dar, in denen dargelegt wird, dass die Dotierung von ZnO zu einer verbesserten Promotierung führen kann und dass die Stabilität der katalytischen Aktivität unter anderem von Kristallisation und Wachstum der ZnO-Komponente abhängt.^[8] Interessanterweise haben Kuld et al.^[7] ihr Modell ebenfalls auf die Partikelgröße der Cu-Partikel angewandt, woraus eine der ersten Intuition zuwiderlaufende Prognose resultierte, die einen positiven Effekt von relativ großen Cu-Partikeln von über 10 nm vorhersagt, wie sie häufig in industriellen Katalysatoren beobachtet werden. Wiederum wird dieser Effekt durch eine höhere Zn-Belegung und folglich eine effektivere Promotierung erklärt. Auch diesbezüglich existieren neuere experimentelle Daten von van den Berg et al.,^[9] die belegen, dass die Umsatzrate für die Methanolsynthese an Cu/ZnO-Katalysatoren sinkt, sobald die Kupferpartikel eine Größe von ungefähr 10 nm unterschreiten – eine faszinierende Übereinstimmung mit den Vorhersagen von Kuld et al.^[7]

Trotz dieser großartigen Fortschritte in Bezug auf die Promotierungseffekte muss festgehalten werden, dass noch nicht alle Fragestellungen zur Methanolisierung von CO₂ umfassend und zweifelsfrei geklärt sind. Cu/ZnO entwickelt sich tatsächlich in großen Schritten zu einem Prototyp für einen verstandenen Feststoffkatalysator, diese Entwicklung ist aber noch nicht vollständig abgeschlossen. Beispielsweise existieren experimentelle Ergebnisse, die die Existenz einer Oberflächenlegierung mit metallischem Zink der Oxidationsstufe 0 in Frage stellen^[6c, 10] und gleichzeitig die Bedeutung der Metall-Oxid-Phasengrenze hervorheben,^[4b] welche durch einen Überzug der Kupferoberfläche durch partiell reduziertes Zinkoxid dynamisch geformt wird. Unter den Kandidaten für diese oxidische Variante des Zn-Promotors ist ein Polymorph des Zinkoxids mit Schichtstruktur, das sogenannte graphitische ZnO. Seine Existenz wurde in Modell-^[4a] und in Realkatalysatoren^[6c] beobachtet, konnte aber bisher unter tatsächlichen Arbeitsbedingungen der Methanolsynthese, d. h. unter hohem Wasserstoffpartialdruck, noch nicht bestätigt werden. Ist es die Benetzung der Metalloberfläche mit diesem speziellen Oxid, die es dem Katalysator erlaubt, den Zn-Promotor mittels einer dynamischen Metall-Oxid-Wechselwirkung auf der Metalloberfläche fein zu verteilen?

Das graphitische ZnO könnte eine Art Vorstufe für die Oberflächenlegierung sein oder sogar tatsächlich die aktiven Zentren bilden. Oder handelt es sich nur um eine irrelevante „spectator“-Terminierung? Wir müssen die Oxidationsstufe des (relevanten Anteils des) Zn-Promotors unter Arbeitsbedingungen und unter Berücksichtigung der Dynamik bei Variation des Reduktionspotenzials der Gasphase^[11] untersuchen, um diese Fragen abschließend beantworten zu können. Dies stellt allerdings nach wie vor eine große experimentelle Herausforderung dar. Einer erneuten Betrachtung sollte zudem die Fragestellung unterzogen werden, ob Zink wirklich der einzige mögliche Promotor für diese Reaktion ist. Falls dies der Fall ist, was macht das Zink dann einzigartig? Die oben genannte Wechselwirkung mit der Metalloberfläche und die damit verbundene Dynamik könnten ein Teil der Antwort sein. Andere Reaktionen können häufig durch eine Vielzahl an Promotoren begünstigt werden, z. B. die Ammoniaksynthese durch verschiedene Alkalimetalle. Können wir ebenfalls andere Promotoren für Kupfer finden, die in ähnlicher Weise wie Zink funktionieren und unter veränderten, vorzugsweise milderden tatsächlichen Arbeitsbedingungen operieren? Kürzlich wurden in diesem Zusammenhang sehr interessante Studien über die promotierende Wirkung von f-Block-Elementen vorgestellt.^[12] Allerdings ist die Funktionsweise dieser Promotoren noch nicht auf einem vergleichbaren Niveau verstanden wie bei Zn.

Ein echter praktischer Nutzen durch das mechanistische Verstehen der Methanolsynthese auf Cu/ZnO ergibt sich ohnehin nur, wenn wir in der Lage sind, dieses neue Wissen für zukünftige Prozesse wie die zuvor erwähnte CO₂-Hydrierung anzuwenden. Hierbei könnte die Stabilität der Zn-Promotierung (oder der Oberflächen-Legierung) unter Bedingungen mit hohem Wasserstoffpartialdruck zu einem ernsten Problem werden. Es ist zudem noch nicht vollends klar, ob nun die Struktursensitivität oder eine verbesserte Promotierung der praktische Schlüssel für eine weitere Optimierung des Cu/ZnO-Katalysators ist. Gemäß Kuld et al.^[7] führt die Promotierung zu einer Beschleunigung der Methanolsyntheserate etwa um den Faktor drei, wenn man die mit einer Zn-Belegung um 0.05 dürrtig promovierte Cu-Oberfläche zu einer optimalen Promotierung bei etwa 0.5 verbessert. Oberflächenwissenschaftliche Studien haben eine vergleichbare Verbesserung gezeigt, wenn etwa 20 % einer Zn-Monolage auf einer Cu(111)-Oberfläche abgeschieden werden.^[1d] Aber auch wenn man Zn-freies polykristallines Kupfer (hauptsächlich 111-terminiert) mit der offenen Cu(110)-Terminierung vergleicht,^[1c] stellt man eine ähnliche Steigerung fest, wie C. T. Campbell während der Diskussionen beim ICC anmerkte. Somit treten Synthesechemiker zwei Herausforderungen entgegen: Stabilisierung offener und gestufter Facetten der Kupfernanoartikel, sowie die gleichzeitige Verbesserung der Promotierung dieser Oberflächen durch geschicktes Einbringen von Zn; letzteres ist vermutlich die Aufgabe, für die wir bessere und bewährte synthetische Rezepte zur Hand haben, jedoch handelt es sich nicht zwingend um das „Nadelöhr“.

Zuletzt sei erwähnt, dass die Hydrierung von CO₂ zu Methanol für jedwede praktische Anwendung nicht unabhängig von der Wassergaskonvertierungsaktivität des kup-

ferbasierten Katalysators betrachtet werden kann. Hierbei ist es wichtig festzustellen, dass die typischerweise schnellere Shift-Reaktion (hier, die Hinreaktion: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) im industriellen Prozess positiv zu bewerten ist. Es ist erforderlich, dass die ansonsten auftretende Produktinhibition am Katalysator durch Auffangen von Wasser gemindert wird, wobei CO_2 und H_2 als neue Ausgangsstoffe für Methanol bereitgestellt werden und die Oberfläche von chemisorbiertem Wasser gereinigt wird. Folglich muss der industrielle Katalysator Zentren für den Wassergas-Shift bereitstellen. Dagegen wird diese Shift-Chemie im CO_2/H_2 -Strom eines hypothetischen neuen Prozesses zum Problem, weil hier die Rückreaktion $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ eine unerwünschte konkurrierende Reaktion darstellt und so die Methanolausbeute verringert. Durch diese gleichzeitige Shift-Aktivität kann also der industrielle Cu/ZnO-Katalysator per se noch kein optimaler CO_2 -Hydrierungskatalysator sein, obwohl der eigentliche Methanolbildungsschritt aus CO_2 in beiden Prozessen derselbe ist.

Die Promotierung von Cu erscheint als vielversprechendes Werkzeug, um den industriellen Katalysator dahingehend zu modifizieren, dass die Shift-Reaktion kinetisch unterdrückt werden kann, um die Methanolsynthese zu begünstigen. Im Falle des Zn-Promoters ist dieser Weg zu einer verbesserten Promotion durch die jüngsten Resultate von Kuld et al.^[7] und anderen bereit, aber noch nicht bis zum Ende beschritten. Als eine große Herausforderung für das Design neuer Katalysatoren verbleibt die Steigerung der Anzahl der promotierten Zentren für die Methanolbildung, während die vermutlich unpromotierenden Zentren für die Wassergaskonvertierung verringert werden müssen.

Aus meiner Sicht ist es die Möglichkeit, diese Hürden zukünftig durch den gezielten und rationalen Einsatz des neuen Wissens um den Cu/ZnO-Katalysator zu meistern, welche den aktuellen Fortschritt in der CO_2 -Methanolisierung über promotiertem Cu so spannend macht. Hinzu kommt natürlich der hohe akademische Reiz, eine komplexe katalytische Funktion in einem industriellen Prozess viel besser zu verstehen. Auch in vielen anderen Beispielen aus der angewandten heterogenen Katalyse hat ein solcher Wissensstand Jahrzehntelanger Forschung bedurft, die oft im Nachgang an bereits etablierte industrielle Prozesse durchgeführt wurde. Leider haben sich dabei nur recht selten direkte praktische Auswirkungen oder gar technologische Durchbrüche aus den mühsam ausgearbeiteten fundamentalen Erkenntnissen ergeben. In diesem speziellen Fall besteht allerdings eine Chance, dass der aktuelle Fortschritt der Kupfer-Katalysatorforschung gerade zur rechten Zeit kommt und so vielleicht tatsächlich einen praktischen Beitrag für Lösungen bezogen auf neue CO_2 -Verwertungsprozesse leisten kann.

Danksagung

Ich danke Manuel Heimann und Fatih Özcan für ihre Unterstützung bei der Übersetzung ins Deutsche.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14906–14908
Angew. Chem. **2016**, *128*, 15128–15130

- [1] a) M. Bowker, K. C. Waugh, *Surf. Sci.* **2016**, *650*, 93–102; b) G. C. Chinchen, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1987**, *30*, 333–338; c) J. Yoshihara, C. T. Campbell, *J. Catal.* **1996**, *161*, 776–782; d) I. Nakamura, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *Surf. Sci.* **1998**, *400*, 387–400.
- [2] S. A. Kondrat, P. J. Smith, P. P. Wells, P. A. Chater, J. H. Carter, D. J. Morgan, E. M. Fiordaliso, J. B. Wagner, T. E. Davies, L. Lu, J. K. Bartley, S. H. Taylor, M. S. Spencer, C. J. Kiely, G. J. Kelly, C. W. Park, M. J. Rosseinsky, G. J. Hutchings, *Nature* **2016**, *531*, 83–87.
- [3] a) W. Janse van Rensburg, M. A. Petersen, M. S. Datt, J.-A. van den Berg, P. van Helden, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 559–568; b) F. Studt, F. Abild-Pedersen, J. B. Varley, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 71–73; c) L. Martínez-Suarez, N. Siemer, J. Frenzel, D. Marx, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4201–4218.
- [4] a) V. Schott, H. Oberhofer, A. Birkner, M. Xu, Y. Wang, M. Muhler, K. Reuter, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11925–11929; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12143–12147; b) J. A. Rodriguez, P. Liu, D. J. Stacchiola, S. D. Senanayake, M. G. White, J. G. Chen, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6696–6706; c) Y. Kim, T. S. B. Trung, S. Yang, S. Kim, H. Lee, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1037–1044.
- [5] a) Y. Yang, D. Mei, C. H. F. Peden, C. T. Campbell, C. A. Mims, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7328–7337; b) E. L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, M. Behrens, *J. Catal.* **2015**, *328*, 43–48; c) S. K. Wilkinson, L. G. A. van de Water, B. Miller, M. J. H. Simmons, E. H. Stitt, M. J. Watson, *J. Catal.* **2016**, *337*, 208–220.
- [6] a) O. Martin, A. J. Martín, C. Mondelli, S. Mitchell, T. F. Segawa, R. Hauert, C. Drouilly, D. Curulla-Ferré, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6261–6265; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6369–6373; b) R. Van Den Berg, C. F. Elkjaer, C. J. Gommes, I. Chorkendorff, J. Sehested, P. E. De Jongh, K. P. De Jong, S. Helveg, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3433–3442; c) T. Lunkenbein, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl, M. G. Willinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4544–4548; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4627–4631; d) M. B. Fichtl, J. Schumann, I. Kasatkina, N. Jacobsen, M. Behrens, R. Schlögl, M. Muhler, O. Hinrichsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7043–7047; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7163–7167.
- [7] S. Kuld, M. Thorhauge, H. Falsig, C. F. Elkjær, S. Helveg, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Science* **2016**, *352*, 969–974.
- [8] a) J. Schumann, M. Eichelbaum, T. Lunkenbein, N. Thomas, M. C. Álvarez Galván, R. Schlögl, M. Behrens, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3260–3270; b) T. Lunkenbein, F. Girgsdies, T. Kandemir, N. Thomas, M. Behrens, R. Schlögl, E. Frei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, DOI: 10.1002/anie.201603368; *Angew. Chem.* **2016**, DOI: 10.1002/ange.201603368.
- [9] R. van den Berg, G. Prieto, G. Korperschoek, L. I. van der Wal, A. J. van Bunningen, S. Laegsgaard-Jørgensen, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *Nature Commun.* **2016**, *7*, 13057.
- [10] a) C. Tisseraud, C. Comminges, S. Pronier, Y. Pouilloux, A. Le Valant, *J. Catal.* **2016**, 10.1016/j.jcat.2015.12.005; b) D. Großmann, A. Dreier, C. Lehmann, W. Grünert, *Appl. Catal. A* **2015**, *504*, 351–360.
- [11] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3465–3520; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3531–3589.
- [12] a) J. B. Branco, A. C. Ferreira, A. P. Gonçalves, C. O. Soares, T. Almeida Gasche, *J. Catal.* **2016**, *341*, 24–32; b) B. Zohour, I. Yilgor, M. A. Gulgur, O. Birer, U. Unal, C. Leidholm, S. Senkan, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1464–1469; c) J. Graciani, K. Mudiyanselage, F. Xu, A. E. Baber, J. Evans, S. D. Senanayake, D. J. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, J. Fernández Sanz, J. A. Rodriguez, *Science* **2014**, *345*, 546–550.

Eingegangen am 5. August 2016

Online veröffentlicht am 4. Oktober 2016