

Jana Engeldinger

**Mechanistische Untersuchungen zur  
heterogen-katalysierten oxidativen  
Carbonylierung von Methanol zu  
Dimethylcarbonat**



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Mechanistische Untersuchungen zur heterogen-katalysierten  
oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat





# Mechanistische Untersuchungen zur heterogen-katalysierten oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat

DISSERTATION

zur

Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock



vorgelegt von:

M. Sc. Jana Engeldinger

geb. am 24.07.1980 in Königs Wusterhausen



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2012  
Zugl.: Rostock, Univ., Diss., 2012

978-3-95404-169-5

### 1. Gutachter

Professor Dr. Angelika Brückner

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

### 2. Gutachter

Professor Dr. Erhard Kemnitz

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I

Humboldt Universität zu Berlin

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 10.07.2012

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-169-5



*Meiner lieben Familie in Dankbarkeit gewidmet.*



*So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.  
Man muss sie für fertig erklären,  
wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat.*

Johann Wolfgang von Goethe (1749 – 1832)



# Inhalt

<b>Vorwort</b> .....	<b>i</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>ii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Motivation und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Stand der Forschung</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 Oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat .....	3
1.2.2 Operando-Techniken .....	6
<b>2 Experimentelle Vorgehensweise</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1 Operando-spektroskopische Methoden</b> .....	<b>8</b>
2.1.1 Gasversorgung .....	9
2.1.2 Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) .....	14
2.1.2.1 Die Reaktionszelle .....	15
2.1.2.2 Das Spiegelsystem .....	16
2.1.3 UV-Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion (UV-Vis-DRS) .....	16
2.1.4 Massenspektrometrie .....	17
2.1.5 Methodenkopplung (DRIFTS/UV-Vis-DRS/MS) .....	18
2.1.5.1 Durchführung von DRIFTS/UV-Vis-DRS/MS-Messungen .....	19
<b>2.2 Katalysatorpräparation</b> .....	<b>22</b>
<b>2.3 Methoden der Katalysator-Charakterisierung</b> .....	<b>24</b>
2.3.1 Stickstoff-Adsorption .....	24
2.3.2 Röntgendiffraktometrie .....	24
2.3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie .....	25
2.3.4 Infrarot-Spektroskopie mit Sondenmolekülen .....	25
2.3.5 Katalytische Testung .....	26
<b>3 Charakterisierung der Katalysatoren</b> .....	<b>28</b>
<b>3.1 Kupfergehalt, Oberfläche und Porenvolumen</b> .....	<b>28</b>
<b>3.2 Kristalline Phasen</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3 Charakterisierung der Kupfer-Spezies</b> .....	<b>30</b>





<b>3.4</b>	<b>Oxidationszustand und Koordinationsphäre der Cu-Spezies</b> .....	<b>33</b>
<b>3.5</b>	<b>IR-spektroskopische Charakterisierung</b> .....	<b>37</b>
<b>3.6</b>	<b>Position der Cu(II)- und Cu(I)-Spezies im Y-Zeolithen</b> .....	<b>38</b>
<b>3.7</b>	<b>Azidität</b> .....	<b>44</b>
<b>3.8</b>	<b>Katalytische Testung</b> .....	<b>46</b>
<b>3.9</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>48</b>
<b>4</b>	<b>Operando-spektroskopische Untersuchungen</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Massenspektrometrische Voruntersuchungen</b> .....	<b>51</b>
4.1.1	Massenspektrometrische Analyse der Produkte.....	51
4.1.2	Massenspektrometrische Analyse der Edukte.....	53
4.1.3	Massenspektrometrische Analyse isotopenmarkierter Edukte.....	56
<b>4.2</b>	<b>Wechselwirkungen der Produkte und Edukte mit dem Katalysator</b> .....	<b>57</b>
4.2.1	Produkte .....	57
4.2.2	Sauerstoff .....	59
4.2.3	$^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ .....	60
4.2.4	$\text{CO}/^{16}\text{O}_2$ und $\text{CO}/^{18}\text{O}_2$ .....	63
4.2.5	MeOH.....	65
4.2.6	$\text{MeOH}/^{16}\text{O}_2$ und $\text{MeOH}/^{18}\text{O}_2$ .....	71
4.2.7	MeOH/CO .....	77
4.2.8	MeOH/CO/O <sub>2</sub> .....	81
4.2.9	MeOH-Adsorption nach CO/O <sub>2</sub> -Voradsorption.....	83
<b>4.3</b>	<b>Der Mechanismus der oxidativen Carbonylierung von MeOH</b> .....	<b>84</b>
4.3.1	MMC-Bildung.....	85
4.3.2	DMC-Bildung.....	86
<b>4.4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>90</b>
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerung</b> .....	<b>92</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>I</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>VI</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
	<b>Veröffentlichungen</b> .....	<b>X</b>



## Inhalt

---

**Wissenschaftlicher Lebenslauf..... XIII**

**Erklärungen..... XV**





## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2007 bis Oktober 2011 am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock in den Forschungsbereichen „Katalytische in situ-Studien“ und „Heterogen-katalytische Verfahren“ unter der Betreuung von Prof. Dr. Angelika Brückner und Dr. Andreas Martin angefertigt.

Dem Leibniz-Institut für Katalyse danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ (DFG) für die Finanzierung des Projekts.

Den Forschungsbereichsleitern Herrn Dr. Andreas Martin und Frau Prof. Dr. Angelika Brückner danke ich für das interessante Forschungsthema sowie die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und den Mitarbeitern beider Forschungsbereiche danke ich sehr für die freundliche Aufnahme sowie die herzliche Atmosphäre in den Gruppen. Prof. Dr. Ralf Ludwig danke ich für die akademische Betreuung und für die Unterstützung bei der Zulassung zur Promotion.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. Ursula Bentrup und Herrn Dr. Manfred Richter für die hervorragende Betreuung, die konstruktiven und hilfreichen Diskussionen, die Unterstützung und die Motivation, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten. Während mir Manfred Richter mit Rat und Tat auf den Gebieten der heterogenen Katalyse zur Seite stand, konnte ich bei Frau Dr. Ursula Bentrup auf ihren reichhaltigen Erfahrungsschatz auf dem Gebiet der in situ Spektroskopie vertrauen.

Die praktischen Erfahrungen und das theoretische Wissen von Herrn Reinhard Eckelt waren sowohl auf dem Gebiet der Zeolithe, der oxidativen Carbonylierung von Methanol, als auch bei technischen Problemen mit der Gasversorgungsstation von unschätzbarem Wert. Ich danke Ihm auch für die durchgeführten BET-Messungen und die katalytischen Testungen. Eine sehr große Hilfe war das umfangreiche Wissen und die Praxis zu allen Fragestellungen der Massenspektrometrie von Herrn Dr. Michael Bartoszek.

Für die analytischen Untersuchungen der Katalysatoren danke ich folgenden Personen: Frau Waltraud Winkler für die XRD-Messungen, Frau Anja Simmola für die ICP-Untersuchungen, Herrn Dr. Jörg Radnik für die XPS-Analysen und Herrn Ulrich Marx für die ESR-Messungen. Eine große Hilfe waren auch die Mitarbeiter der institutseigenen Werkstatt die nahezu alle konstruktiven Wünsche bezüglich der Apparatur erfüllen konnte.

Schließlich danke ich auch meiner Familie und meinen Freunden für deren Unterstützung.



## Zusammenfassung

Für die Mechanismus-Aufklärung der heterogen-katalysierten oxidativen Carbonylierung von Methanol (MeOH) zu Dimethylcarbonat (DMC) an Cu-haltigen Y-Zeolithen wurde eine neuartige *operando* DRIFTS/UV-vis-DRS/MS Methodenkopplung entwickelt und eingesetzt, mit der simultane Informationen bezüglich der an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Spezies und ihrer Veränderungen während der Reaktion (DRIFTS) sowie Veränderungen des Oxidationszustandes und der Koordinationssphäre der katalytisch aktiven Cu-Spezies (UV-Vis-DRS) erhältlich sind, wobei gleichzeitig die Analyse der gasförmigen Produkte mittels MS erfolgt.

Die Wechselwirkung der Katalysatoren mit den verschiedenen Reaktanden und Reaktandmischungen ( $O_2$ , CO,  $CO/O_2$ ,  $MeOH/O_2$ ,  $MeOH/CO$ ,  $MeOH/CO/O_2$ ) wurde im Detail untersucht. Durch die Verwendung von  $^{16}O_2/^{18}O_2$ - und  $^{12}CO/^{13}CO$ -haltigen Gasmischungen konnte anhand des transienten Verlaufs des Isotopenaustauschs in Edukten und Produkten zwischen aktiven und nicht aktiven Spezies unterschieden werden.

DMC wird über Monodentat-Monomethylcarbonat (MMC) als Intermediat gebildet, welches durch Wechselwirkung von am selben  $Cu^+$ -Zentrum adsorbiertem Methoxid und CO entsteht und mit Methanol zu DMC weiterreagiert. Der erforderliche Oxidationsschritt zur MMC-Bildung erfolgt unter Beteiligung von Gittersauerstoff aus  $CuO_x$ -Spezies, während der dabei partiell reduzierte Katalysator durch Gasphasensauerstoff re-oxidiert wird. Adsorbierte Bidentat-MMC-Spezies sind inaktiv. Unselektive Oxidationsreaktionen von MeOH und CO führen zur Bildung von Nebenprodukten wie Methylformiat, Dimethoxymethan und  $CO_2$ .

**Schlagerworte:** Oxidative Carbonylierung, CuY-Zeolithe, Dimethylcarbonat, Reaktionsmechanismus, Operando-Spektroskopie, Operando-SSITKA/DRIFTS/UV-Vis-DRS/MS