

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Katalyse e.V. An der Universität Rostock	Förderkennzeichen: 03EI3035D
Vorhabenbeschreibung: E4MeWi, Energie-Effiziente Erneuerbare-Energien basierte Methanol-Wirtschaft	
Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2020-30.04.2024	
Berichtszeitraum: Schlussbericht 2024	

Datum: 22.01.2025

Autoren: Dr. R. Jackstell, Dr. R. Razzaq, G. Neitzel (Leibniz-Institut für Katalyse e.V.)

Erklärung/Verpflichtungserklärung : Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts liegt bei den Autoren.

Contents

1 Kurze Darstellung des Projekts

- 1.1 Motivation
- 1.2 Ziel des Vorhabens und Aufgabenstellung
- 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens
- 1.4 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele
- 1.5 Stand der Wissenschaft und Techni
 - 1.4.1 Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT)
- 1.6 Innovation des Projektes
- 1.7 Zusammenarbeit mit Anderen Stellen

2 Eingehende Darstellung und Arbeitspaket

- 2.1 Methanol Separation
- 2.2 Homogene MeOH-Synthesereaktionen in Autoklaven-Batch-Reaktoren
- 2.3 Installation und Inbetriebnahme des neuen Jet loop Reaktors (JLR)
- 2.4 Batch Reaktionen im JLR, Katalysatorrecycling und Produktseparierung
- 2.5 Semikontinuierlicher Betrieb, Stabilitätsuntersuchungen und Analysen des Produkt- und Katalysatorstroms

3 Arbeitspaketübergreifende Arbeiten (I-III)

4 Fazit und Ausblick

5 Energieberechnung und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

6 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

7 Arbeitspräsentation während des Projekts

8 References

Symbolverzeichnis

Index	Beschreibung	Einheit
MeOH	Methanol	
MMA	Methylformiat und Methylmethacrylat	
MF	Methylformiat	
DMF	Dimethylformamid	
EtOH	Ethanol	
DME	Dimethylether	
MTO	Methanol-Olefin-Verfahren	
CO ₂	Kohlendioxid	
CO ₂ /H ₂	Kohlendioxid-Wasserstoff	
TON	Turn over number	-
TOF	Turn over frequency	h ⁻¹
STY	Space-time-yield	-
RUB	Ruhr-Universität Bochum	
PEM	Protonenaustauschmembran	
AEM	Anionenaustauschmembran	
LIKAT	Leibniz-Institut für Katalyse	
GC	Gaschromatographie	
CQ	Creative Quantum	
THF	Tetrahydrofuran	
<i>i</i> -PrOH	2-Propanol	
2-EtHex	2-Ethylhexanol	
ILS	ILS-Integrated Lab Solutions GmbH	
HexSH	Hexanthiol	

1. Kurze Darstellung des Projekts

1.1 Motivation

Methanol (MeOH) ist bekannt als eine der wichtigsten Grundchemikalien mit einem breiten Spektrum an Anwendungen^{1, 2}. Sie könnte auch als die treibende Kraft der chemischen Industrie angesehen werden, da die Chemikalien und Produkte auf ihrer Grundlage hergestellt werden. Verschiedene Carbonylierungsverfahren werden zur Herstellung anderer Massenchemikalien wie Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Methylformiat und Methylmethacrylat (MMA) eingesetzt. Methylformiat (MF) ermöglicht die Herstellung von Dimethylformamid (DMF), Ameisensäure und Formamid, das wiederum in Blausäure gespalten werden kann. MMA führt zur Herstellung von Poly(methyl)methacrylaten, Methacrylaten und ermöglicht die Synthese von Lackharzen. Die Methanolhomologisierung zielt auf die Bildung von Ethanol (EtOH) und Acetaldehyd ab, während die Säurekatalyse die Herstellung von Kraftstoffen oder Kraftstoffadditiven wie Dimethylether (DME) oder Methyl-tert-butylether ermöglicht. Niedrigere Olefine wie Ethylen und Propylen lassen sich durch Umwandlung von DME und Methanol nach dem 1977 von Exxon-Mitarbeitern entwickelten Methanol-Olefin-Verfahren (MTO) herstellen^{3, 4}. Nachfolgende Reaktionen führen zu Polyolefinen oder Benzin. Die Umwandlung mit Ammoniak eröffnet den Bereich der Methylamine und verwandter Verbindungen wie höhere Amine, Carbamate oder Methylethanolamine als Grundlage für Arzneimittel sowie für Feinchemikalien. Ein Großteil wird in Formaldehyd umgewandelt und für die Synthese von verschiedenen Harzen, Polyolen, Isopren oder anderen Komponenten verwendet.

Die Herstellung von Methanol, Kraftstoffen, Arzneimitteln, Werkstoffen und anderen Chemikalien, dem Motor der Entwicklung der menschlichen Gesellschaft in den letzten zwei Jahrhunderten, basiert auf fossilen Energieressourcen. Dieser "versteinerte Sonnenschein" der Erde wurde von der Menschheit genutzt und garantiert noch immer weiteren Wohlstand. Andererseits hat die Nutzung fossiler Brennstoffe zu einem enormen Anstieg des Kohlendioxid (CO₂)-Gehalts in der Atmosphäre geführt. Es gilt bereits als das Treibhausgas, das am meisten für die globale Erwärmung unseres Planeten verantwortlich ist, mit all seinen Nachteilen⁵. Um dieser Entwicklung entgegenzuwirken, wurde Methanol als organischer Wasserstoffträger in der so genannten "Methanolwirtschaft" betrachtet. Dieses Konzept wurde erstmals von Friedrich Asinger vorgestellt, aber nie in eine andere Sprache übersetzt. Weithin bekannt wurde sie durch die Arbeit des Nobelpreisträgers George Olah⁶⁻⁸.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Die Herstellung von Methanol begann mit der trockenen Destillation von Holz, bis die Nachfrage nach Methanol in den ersten Jahrzehnten des letzten Jahrhunderts die Kapazität dieser Methode überstieg. Die Verfahrensentwicklung 1923 bei der BASF und die weitere Optimierung 1966 durch Imperial Chemical Industries führten zu dem heute verwendeten heterogenen Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃ für die Methanolsynthese aus CO, CO₂ und H₂. Dieses Material ermöglichte es, die gewünschte Umwandlung bei niedriger Temperatur (230°C) und niedrigem Druck (50-100 atm) im Vergleich zum ersten ZnO/Cr₂O₃-basierten System der BASF (400°C, 200 atm) durchzuführen⁹⁻¹¹.

Die thermodynamische Triebkraft der CO₂-Hydrierung zu Methanol ist die Bildung einer stöchiometrischen Menge von Wasser als Nebenprodukt. In homogenen Katalysatorsystemen führt dies mit der Zeit zu einer Hemmung. Verschiedene Systeme für die homogen katalysierte Hydrierung von CO₂ und CO zu Methanol wurden kürzlich zusammengefasst. Die In-situ-Bildung von Wasser kann während des Prozesses verhindert werden, wenn reines CO in einem Synthesegasgemisch verwendet wird. Auch der Zwischenschritt, die Umwandlung von CO₂ in CO, ist in der Vergangenheit intensiv untersucht worden^{12, 13}.

In den letzten 10 Jahren wurden zahlreiche homogene Mangan-Katalysatoren für eine Vielzahl von (Hydrierungs-)Reaktionen entwickelt¹⁴. Ab 2019 hat die CO-Route zu Methanol viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen, und es wurde ein wirksamer homogener Mangan-Katalysator für diese Reaktion beschrieben, zusätzlich zu einem weniger reaktiven System auf Ruthenium-Basis¹⁵. In diesem System folgt auf die basenkatalysierte Carbonylierung eines Amin- oder Alkohol-Promotors die mangankatalysierte Hydrierung des gebildeten Amids/Esters. Die Verwendung eines homogenen Mangansystems führte zu einer erheblichen Verringerung der Temperatur (<150°C) und des Drucks (50 bar) im Vergleich zu dem oben beschriebenen heterogenen System^{16, 17}.

1.2 Ziel des Vorhabens und Aufgabenstellung

Das Vorhaben zielt auf die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Methanol (MeOH) aus Synthesegas (Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Gemisch (CO/H₂) oder einem Kohlendioxid-Wasserstoff-Gemisch (CO₂/H₂)). Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass Reaktionsbedingungen erreicht werden, die es erlauben, die Methanolherstellung in dezentralen, skalierbaren Containersystemen umzusetzen. Diese Verfahrensentwicklung soll in einer realen industriellen Umgebung demonstriert werden. Hierfür soll ein Demonstrator entstehen und im Chemiepark Bitterfeld-Wolfen zur weiteren Untersuchung zum Einsatz kommen.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Mit einem erfolgreichen Abschluss der Vorhabens ist geplant, das Verfahren zu vermarkten. CreativeQuantum plant die Kommerzialisierung des bis dahin erworbenen geistigen Eigentums (IP) über Lizenzvergabe. Ineratec plant, die heterogenkatalysierte Variante des Verfahrens als Anlagenbauer zu vermarkten. Hierbei ist sowohl die Produktion des Container-Produkts durch beauftragte Industriedienstleister möglich, als auch die allgemeine Lizenzierung des optimierten Reaktordesigns denkbar. Der Chemiapark Bitterfeld-Wolfen plant damit, soweit die erforderlichen Parameter erreicht sind, die in diesem Vorhaben entwickelte Technologie am Standort einzusetzen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Beitrag des LIKAT zum Projekt wurde in fünf verschiedene Arbeitspakete (AP), Tabelle 1 (2.1-2.5) aufgeteilt. Jedes Arbeitspaket wurde so geplant und gestaltet, dass das angestrebte Ziel erreicht wurde. Das Projekt wurde um einen kostenneutralen Zeitraum von sechs Monaten überschritten, was in erster Linie auf die Kosteninflation und Lieferengpässe zurückzuführen war.

Tabelle 1: Arbeitsverteilung vom LIKAT auf das Projekt.

#	Arbeitspakete	Zeitleiste
AP 2.1	<ul style="list-style-type: none"> ○ Methanolseparation 	Nov 2020-Mai 2021
AP 2.2	<ul style="list-style-type: none"> ○ Homogene MeOH-Synthesereaktionen in Autoklaven-Batch-Reaktoren 	Nov 2020-Mai 2021
AP 2.3	<ul style="list-style-type: none"> ○ Vergabe Reaktor (ILS) bis Lieferung ○ Installation und Inbetriebnahme des neuen Jet loop Reaktors(JLR) 	Nov 2020-Mrz 2022
AP 2.4	<ul style="list-style-type: none"> ○ Batch Reaktionen im JLR, Katalysatorrecycling und Produktseparierung ○ Experimente 1 L JLR Rostock ○ Vergabe Reaktor Bitterfeld-Wolfen ○ Erstellung und Auslieferung (ILS) ○ Installation, Inbetriebnahme, Zulassung ○ Experimente Bitterfeld-Wolfen und Auswertung 	Sep 2021-Feb 2024
AP 2.5	<ul style="list-style-type: none"> ○ Semikontinuierlicher Betrieb (5 L JLR) Stabilitätsuntersuchungen und Analysen des Produkt- und Katalysatorstroms 	Mai 2022-Mrz 2024

1.4 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Die geplanten Arbeiten in diesem Verbundvorhaben basieren auf einer eigen-finanzierten explorativen Forschungsarbeit von Creative Quantum. Zur Validierung der quantenchemischen Erfindung und weiteren Erforschung im Labormaßstab beauftragte Creative Quantum das Leibniz-Institut für Katalyse. Für die Ergebnisse dieser Erfindung im TRL 4 wurden Creative Quantum durch das DPMA Schutzrechte erteilt.

Im Rahmen des Kooperationsprojektes soll ein Demonstrator realisiert werden, der aus einem skalierbaren Containersystem besteht. Dieses System soll am Chemiepark Bitterfeld-Wolfen in einer realistischen Anwendungsumgebung demonstrieren, wie aus Kohlendioxid mittels modularer Elektrolyse-Module H₂ oder Synthesegas erzeugt und in einem neuen energieeffizienten Verfahren zu „grünem“ Methanol umgewandelt wird.

Ziel der Vorhaben ist es, dass das neue Verfahren:

- mit nur halb so viel Druck (<50 bar) auskommt,
- mit nur halb so viel Prozesstemperatur (<150°C) auskommt,
- mehr als 100 mal so produktiv ist, wie der aktuell industrielle eingesetzte CuZn-Katalysator.
- leicht in bestehende Infrastrukturen von Anwendern integrierbar ist,
- in kleinen dezentralen Anlagen realisiert werden kann,
- flexibel auf die jeweils verfügbaren lokalen Ressourcen (Erneuerbare Energie, CO₂-Emissionen, Biogas, Klärwerk, Plastikmüll, Holzreststoffe) angepasst werden können.

Am Ende des Projektes steht ein evaluierter neuartiger, kosteneffizienter dezentraler Prozess der MeOH-Synthese, der sich aus erneuerbaren Rohstoff- und Energiequellen speist und eine Chemie-Revolution auslösen kann und die ohne weitere Infrastruktur- und Distributionsinvestitionen nach einer kurzen finalen Entwicklungsphase aufgrund des modularen Charakters schnell marktfähig und marktskalierbar ist.

Mit Hilfe der Förderung dieses Projekts sollen weitere Optimierungen an dem zum Patent angemeldeten homogenen Katalysatorsystem quantenmechanisch durchgeführt werden (TON >10.000, STY >250 kg MeOH/ kg Katalysator h⁻¹). Die Arbeiten erfolgen in enger Abstimmung mit dem LIKAT.

In enger Zusammenarbeit mit der Ruhr-Universität Bochum (RUB)/ dem Fraunhofer UMSICHT sollen quantenchemisch neue Elektrokatalysatoren für die CO₂-Reduktion auf Basis bereits erfolgreicher getesteter Katalysatoren in abgestimmten Reaktorsystemen

Abschlussbericht E4MeWi 2024

entwickelt werden. Diese zeichnen sich durch eine hohe Robustheit gegenüber CO₂ begleitenden Katalysatorgiften aus und ermöglichen somit eine hohe Senkung der CAPEX.

Mit Hilfe der Förderung dieses Projekts sollen weitere Optimierungen an dem zum Patent angemeldeten Katalysatorsystem experimentell durchgeführt werden (TON >10.000, STY >250 kg MeOH/ kg Katalysator h⁻¹). Die Arbeiten erfolgen in enger Abstimmung mit Creative Quantum. Gleichzeitig sollen mit einem Referenzkatalysator an einem neuen Reaktortyp die Prozessbedingungen optimiert werden.

Im Auftrag vom LIKAT soll ein externer Anlagenbauer nach Vorgaben von LIKAT und Creative Quantum den ersten Forschungsreaktor für Rostock und den in 2. Generation optimierten Reaktor für den Demonstratoreinsatz in Bitterfeld bereitstellen.

1.5 Stand der Wissenschaft und Technik

Methanol wird heute hauptsächlich durch einen industriellen Kupfer-Zink-Cu-Katalysator produziert. Die Raum-Zeit-Ausbeute (engl. Space-Time-Yield, STY) als ein Maß für die Katalysatorperformance liegt bei der in etwas mehr als, 1 kg MeOH pro 1 kg Katalysator pro Stunde. Als Reaktionsbedingungen werden hierfür bei etwa 250°C und etwa 80-100 bar Synthesegas erzeugt benötigt. Dominiert wird die Produktion von MeOH von besonders großen Anlagen (10.000 t/Tag). Rohstoff dieser Anlagen ist auf Basis von fossilem Methan. Die Forschung der letzten Jahrzehnte an dem CuZn-Systemen in die insbesondere in lieferte inkrementelle Verbesserung der CuZn-Systeme wird seit Jahrzehnten in der Akademischen Forschung investiert. Alternative Verfahren auf Basis von heterogenen In₂O₃-basierten Katalysatoren werden in der aktuellen Forschung untersucht, jedoch ist der Erfolg dieses Systems, aufgrund der geringen Stabilität und der hohen Kosten für den Katalysator nicht absehbar, da nur ein Produktivitätsgewinn um den Faktor <10 erreicht wird.

Wasserstoff wird heute zu mehr als 95% aus fossilen Treibstoffen gewonnen und industriell verwertet. Die kostengünstige Produktion von kohlenstoffarmem oder grünem Wasserstoff ist eine große Herausforderung für Klimaschutz und Energiewende. Etablierte industrielle Akteure produzieren Anlagen zur Wasserelektrolyse und versuchen mit der Skalierung der Anlagengrößen die Kosten zu senken. Dabei gibt es derzeit zwei führende Elektrolisetchnologien: die alkalische und die PEM-Elektrolyse (Protonenaustauschmembran). Die alkalische Technologie gilt als ausgereift und kostengünstiger und wird seit den 1920er Jahren zur zentralen Erzeugung von Wasserstoff in großen Mengen eingesetzt. Die PEM-Technologie ist neuer und zeichnet sich durch höhere Effizienz, geringeren Platzbedarf und eine bessere Kapazität für flexible, dezentrale

Operationen aus. Alternative Elektrolisetechnologien, die v.a. auf Kostenreduktionen bei gleicher und besserer Umwandlungseffizienz, abzielen, drängen jedoch in den Markt. So kombiniert zum Beispiel die Elektrolyse mittels Anionenaustauschmembran (AEM) die Vorteile von traditionell alkaliner und PEM-Elektrolyse und überwindet gleichzeitig die Nachteile. AEM ist kostengünstig, energieeffizient, verzichtet auf den Einsatz von Edelmetallen und kann Regen- oder Leitungswasser verwenden. Damit können kleine, dezentrale Einheiten produziert werden, die industriell gefertigt auch großmaßstäblich zum Einsatz kommen können.

Besonders Kupfer und Silber werden als potente Katalysatoren zur elektrochemischen Umwandlung von CO₂ zu Synthesegas und Ethylen in der Literatur diskutiert und wurde bereits hinlänglich untersucht [NatureCatalysis18]. Eingbracht in geeignete Elektroden, können diese Materialien potent für Power-to-X-Technologien eingesetzt werden. Allerdings ist für deren Einsatz, hochreines CO₂ notwendig. Folglich ist und machen eine preisintensive CO₂ -Abscheidung und /Aufreinigung zwingend erforderlich. Jegliches Vorhandensein von üblicherweise auftretenden Katalysatorgiften führt zu einer irreversiblen Katalysatorvergiftung und macht daher den direkten großtechnischen Einsatz von Kupfer und Silber schwierig.

1.5.1 Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT)

- Das Leibniz-Institut für Katalyse ist heute eines der größten öffentlich geförderten Forschungsinstitute im Bereich der angewandten Katalyse in Europa. Seine Expertisen sind sowohl methodisch als auch stofflich ausgerichtet.
- Das Leibniz-Institut für Katalyse hat die erfolgversprechendsten Versuche für das neue MeOH- Verfahren im Labor überprüft und erste Optimierungen an den Prozessparametern erfolgreich umgesetzt. Es besteht somit ein Setup für die Weiterentwicklung des neuen Verfahrens.

1.6 Innovation des Projektes

- Ziel des Projektes ist eine Spunginnovation mit Disruptionspotenzial. Mit dem Erreichen der Vorhabenziele werden Prozessparameter realisiert, die es ermöglichen, die Methanolproduktion statt in Megatonnen-Anlagen in kleinen dezentralen Container-Anlagen durchzuführen. Damit wird die Basis für ein neues Marktsegment geschaffen: Die Produktion und Vermarktung von speicherbaren, transportablen Energieträgern und Rohstoffen von dezentralen Energieproduzenten.
- Der große Vorteil des neuen homogenen MeOH-Verfahrens ist, dass es deutlich weniger Druck und Temperatur braucht, als der konventionelle Prozess (etwa halb so viel). Darüber

Abschlussbericht E4MeWi 2024

hinaus ist der Umsatz pro Zeit bei vergleichbarer Katalysatormenge >100 so groß. Die Selektivität ist ebenfalls höher, wodurch ein geringerer Aufreinigungsbedarf besteht.

- Neben dem neuartigen verbesserten Katalysatorsystem wird auch eine innovative Prozessführung etabliert, bestehend aus einer optimierter Reaktionsführung, optimierten Reaktionsbedingungen und speziell abgestimmten Trennverfahren.
- Das Katalysatorsystem basiert auf Multimetallsulfiden, die sind preiswerte Materialien, und die im Tonnen-Maßstab entweder direkt aus der Natur als Mineral bzw. in modifizierter Form synthetisch zugänglich sind. Die breite Fülle an Kombinationsmöglichkeiten von Metallen und Chalkogenen und den daraus resultierenden Eigenschaften macht diese Substanzklasse lukrativ um es als potentiell Katalysatorsystem zu etablieren. Vor allem unter dem Gesichtspunkt, dass diese Materialien Schwefel, ein Hauptkatalysatorgift, bereits eingebaut haben und daher unempfindlich gegenüber vielen Katalysatorgiften werden, stellt einen wichtigen wirtschaftlichen Vorteil da und führt dazu, dass CAPEX Kosten teilweise oder sogar vollständig eingespart werden können, da Prozessabläufe vereinfacht werden können.

1.7 Zusammenarbeit mit Anderen Stellen

In diesem Projekt arbeiteten wir mit unseren Partnern: CreativeQuantum GmbH, INERATEC, Ruhr-Universität Bochum und Miltitz Aromatics GmbH zusammen. Ihre Arbeit in diesem Projekt ist nicht Teil dieses Berichts.

2 Eingehende Darstellung und Arbeitspaket

2.1 Methanol Separation

Die Problematik der Kapitalkosten-intensiven Produktseparation des angestrebten Verfahrens wurde durch die Etablierung einer optimalen Analysemethodik via Gaschromatographie (GC) und der Durchführung von Versuchen bezüglich der Separation entstandenen Methanols adressiert. Aus ersten Versuchsreihen war bekannt, dass sich mit zunehmender Menge gebildeten Methanols in dem Standard-Lösungsmittelsystem Heptan ein Zweiphasensystem ausbildete. Die GC-Analytik ist in dieser Hinsicht optimiert und ein Standardverfahren etabliert worden.

Das Zweiphasensystem erleichterte nicht, wie zuerst angenommen, die Produktseparation, sondern offenbarte die Problematik der hohen Löslichkeit des eingesetzten Mn-Komplexes in dem Produkt Methanol. Die gleichzeitige Reaktionsoptimierung hin zu der Nutzung des Methanols als Promotor für die basenkatalysierte, Methylformiat-assistierte Methanolsynthese verstärkte die Problematik. Eine zielgerichtete Extraktion des Produktes aus der Reaktionslösung erschien nicht möglich, ohne nicht auch einen signifikanten Anteil des Katalysators auszutragen.

Alternativ zu dem angestrebtem Extraktionsverfahren erscheint eine Normaldruckdestillation zielführend für die Produktseparation. Die hohe thermische Stabilität des eingesetzten Katalysators ermöglicht dies ohne Bedenken bezüglich einer Zersetzung des Komplexes. Die Mischung Methanol/Heptan bildet während der destillativen Separation ein Heteroazeotrop, welches im Anschluss durch einfache Phasenseparation getrennt werden kann. Durch diesen Umstand erhöht sich der Trennaufwand nicht signifikant, wodurch dieses Trennverfahren nicht auszuschließen ist.

In einer ersten Untersuchung konnte die, nach destillativer Separation erhaltene, Reaktionslösung mit neuem Methanol als Promotor versetzt und erneut eingesetzt werden, wobei ein sehr ähnliches Reaktionsprofil beobachtet wurde.

Eine weitere Möglichkeit der Produktseparation umfasst die Kombination des Prozesses mit einem Membrantrennverfahren, dessen optimale Funktionalität nur durch eine zeitintensive Installation und Untersuchung der Trennmembran gewährleistet werden könnte.

Aufgrund der Probleme, der hohen Löslichkeit des verwendeten Komplexes im Reaktionsprodukt Methanol und der Bildung eines Zweiphasensystems bei Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels, wurde die Produkttrennung mittels Normaldruckdestillation weiter untersucht.

Dass sich bei der Normaldruckdestillation, am Beispiel des Heptans als Lösungsmittel, bildende Heteroazeotrop zerfällt nach der Destillation in ein Zweiphasensystem, welches durch Phasenseparation zu trennen ist. Eine bedingte Löslichkeit des Methanols in der Heptanphase und vis versa wurde mittels Gaschromatographie (GC) verfolgt. Eine Verwendung von Alkanen als Lösungsmittel im Allgemeinen führt mit Methanol zu Heteroazeotropen, die eine vollständige Produktseparation nur unter hohem Aufwand ermöglichen.

In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Creative Quantum (CQ) ist Decalin als geeignetes Lösungsmittelsystem bestimmt worden und wird in Folgeexperimenten näher untersucht. Im Gegensatz zu weiteren Alkanen und Cycloalkanen bildet sich mit Methanol kein Azeotrop, wodurch sich eine Separation erheblich vereinfachen würde. Höhere Kosten für das Lösungsmittel im Vergleich zum bisherig genutzten wären in Anbetracht einer vereinfachten Separation gerechtfertigt.

Die Verwendung von aromatischen- oder ungesättigten Verbindungen als Lösungsmittel im Allgemeinen ist zu verwerfen, da diese unter den Reaktionsbedingungen eher selbst Ziel einer Hydrierung wären und Wasserstoff in diesen Nebenreaktionen verbrauchen. Die Nutzung von bekannten, hochsiedenden Lösungsmitteln wie Marlotherm®-SH beschränkt sich dadurch auf einzelne Laborversuche, wird jedoch keine Verwendung bei der Kommerzialisierung des Prozesses finden.

Werden langkettige Alkohole oder Alkohole allgemein als Lösungsmittel verwendet, treten bedeutend seltener Azeotrope mit Methanol auf, als sie bei den Alkanen zu beobachten sind. Auf den Einfluss der Verwendung von Alkoholen als Lösungsmittel und/oder Promotoren, sowie die dadurch erfolgende Reaktionsoptimierung wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

2.2 Homogene MeOH-Synthesereaktionen in Autoklaven-Batch-Reaktoren

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Das Basissystem von Pavel *et al.* (J. Am. Chem. Soc. **2019**, 141, 16923-16929) diente als Grundlage für die Prozessentwicklung bzw. Prozessoptimierung. Die für den Vial-Maßstab optimierte Reaktion umfasste die Kombination eines Mn-Komplexes (Mn-1) mit N-Promotoren wie Pyrrol oder Indol und K_3PO_4 als Base in dem Lösungsmittel Cyclohexan. Bei einer Temperatur von 150 °C und einem Gesamtdruck von 50 bar CO/H₂ im Verhältnis 1:4 wurde eine TON von bis zu 3170 bezüglich des Methanols erzielt.

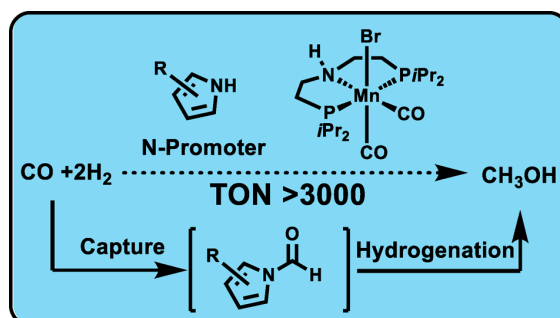


Abbildung 1: Reaktionsschema der CO-Hydrierung zu Methanol nach Pavel *et al.*

Die Reproduktion dieses Systems in Autoklaven-Maßstab scheiterte zunächst. In einem ersten Versuch konnte kein Gasverbrauch und keine Bildung von Methanol beobachtet werden. Die Base K_3PO_4 wurde darauf mit $KOtBu$ substituiert und die Lösungsmittel THF und Heptan anstatt des Cyclohexans untersucht.

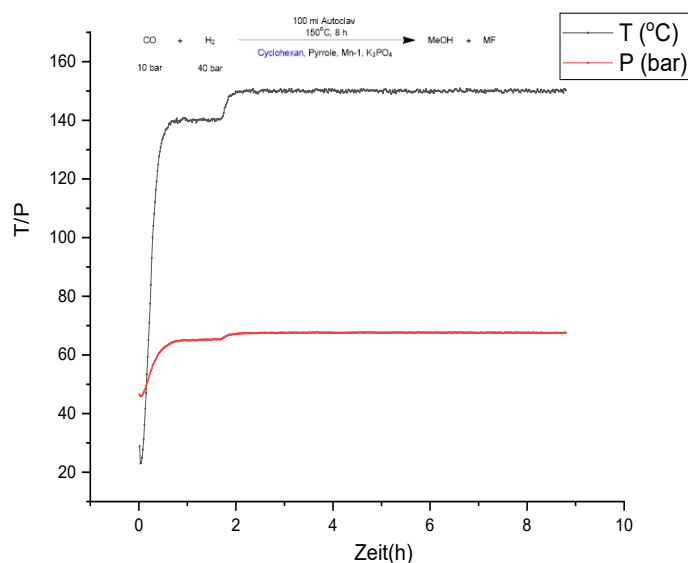


Abbildung 2: Reproduktionsversuch der Methanolsynthese in Autoklaven-Maßstab nach Pavel *et al.*

Tabelle 2: Reaktionsoptimierung in Autoklaven-Maßstab mit Pyrrol als Promotor.

Nr.	Lösungsmittel	Base	Reaktionszeit in h	TON
1 ^a	Heptan ^d	$KOtBu$	6 ^b	460
2	Heptan	$NaOMe$	12 ^b	0
3	Heptan	$KOMe$	20 ^d	2779
4	THF	$KOtBu$	8 ^b	950

Abschlussbericht E4MeWi 2024

5	THF	KOtBu	16 ^c	1915
6	MeOH	KOMe	16 ^b	0

Standardreaktionsbedingungen: 0,038 mmol Katalysator Mn-1; 3,8 mmol Base; Promotor Pyrrol: 36 mmol, ^a12 mmol; Reaktionsdurchläufe: ^b1, ^c2, ^d3; Lösungsmittel: 13,5 mL, ^d20 mL; 150 °C; 50 bar CO/H₂ im Verhältnis 1:4; 100 mL Autoklav.

Nach der Variation dieser Parameter fand die Reaktion statt und erzielte mit Mn-1: im Verhältnis von 1:315 eine TON von 460 bezüglich der Bildung von Methanol.

K-basierte Basen erwiesen sich als essenziell für die Reaktion. Es stellte sich heraus, dass die Base KOMe zu einer erhöhten Aktivität in der Reaktion führte, während die Verwendung von NaOMe die Reaktion vollständig inhibierte. Unter Verwendung von Pyrrol als N-Promotor und Methanol als Lösungsmittel fand ebenfalls keine Reaktion statt, was anhand einer Gasverbrauchskurve verfolgt worden ist.

Die Verwendung weiterer N-basierter Promotoren in der Reaktion war möglich, führte jedoch zu keiner hohen bzw. gesteigerten Aktivität in der Reaktion.

Tabelle 3: Vergleich verschiedener N-Promotoren.

Nr.	Promotor	Base	Reaktionszeit in h	TON
7 ^e	Carbazol ^a	KOtBu	36 ^d	1315
8 ^f	Carbazol ^b	KOtBu	40 ^d	1132
9	1-Indolin	KOtBu	12	390
10	Anilin	KOtBu	12	892
11	N-Methylanilin	KOtBu	15	434
12	Piperidin	KOtBu	15	97
13	Diisopropylamin	KOtBu	24	9
14	Piperidin:MeOH ^c	KOMe	12	284
15	Anilin:MeOH ^c	KOMe	16	469
16	Pyrrolidin	KOMe	12	110
17	Benzylamin	KOMe	12	118

Standardreaktionsbedingungen: 0,038 mmol Katalysator Mn-1; 3,8 mmol Base; Promotor: 36 mmol, ^a6 mmol, ^b12 mmol, ^c18:18 mmol; Reaktionsdurchläufe: ^d2; Lösungsmittel: 13,5 mL Heptan, ^e20 mL Heptan, ^f20 mL Diglyme; 150 °C; 50 bar CO/H₂ im Verhältnis 1:4; 100 mL Autoklav.

Carbazol als Promotor benötigte eine lange Induktionsperiode, bevor die Reaktion einsetzte. Das Reaktionsprofil, welches anhand einer Gasverbrauchskurve verfolgt worden ist, erwies sich im 1. Reaktionszyklus als flach.

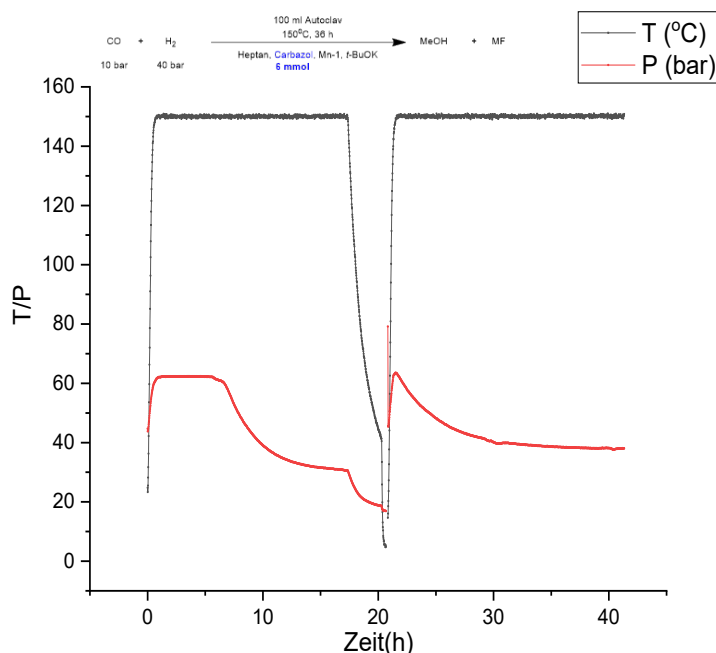


Abbildung 3: Reaktionsverlauf der Methanolsynthese mit Carbazol als genutztem Promotor.

Es konnte bewiesen werden, dass die Reaktion auch mit diesem Promotor abläuft, was aufgrund der langen Induktionsperiode vorher nicht bekannt war. Die N-Promotoren wiesen den Trend auf, dass die Aktivität in der Reaktion von den aliphatischen zu den aromatischen Substraten anstieg. Während Diisopropylamin nahezu keine und Piperidin nur eine geringe Aktivität aufwies, stieg diese bei der Verwendung von N-Methylanilin und Anilin sprunghaft an.

Anhand der Verwendung von Mischungen aus N-Promoter und Methanol sollte der Einfluss einer erwarteten Umesterung/Amidbildung in der Reaktion untersucht werden. Die Aktivität der Mischungen Piperidin:MeOH und Anilin:MeOH erhöhte sich nur im Fall des Piperidins, während beim Anilin eine Inhibierung eintrat.

Tabelle 4: Alkohole als Promotoren.

Nr.	Promotor	Base	Reaktionszeit in h	TON
18	MeOH	KOtBu	12 ^a	3540
19	EtOH	KOMe	24 ^b	4228
20	<i>i</i> -PrOH	KOMe	18	475
21	BuOH	KOtBu	8	658
22	sec-BuOH	KOtBu	8	195

Standardreaktionsbedingungen: 0,038 mmol Katalysator Mn-1; 3,8 mmol Base; 36 mmol Promotor; Reaktionsdurchläufe: ^a3, ^b6; Lösungsmittel: 13,5 mL Heptan; 150 °C; 50 bar CO/H₂ im Verhältnis 1:4; 100 mL Autoklav.

Die Untersuchung von Alkoholen als Promotoren ist ebenfalls durchgeführt worden. Bei Methanol als OH-Promotor war die Aktivität am höchsten. Ethanol zeigte eine etwas geringere Aktivität, welche bei Verwendung von *i*-PrOH, Butanol und sec-Butanol geringer war.

Ist das Methanol oder Ethanol in definierter Form als Promotor eingesetzt worden, wurde eine sehr hohe Aktivität mit einem schnellen Gasverbrauch in der Reaktion beobachtet. Die einzige

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Limitierung stellte die Gasmenge des CO in dem verwendeten 100 mL Autoklaven dar. Nach vollständiger Reaktion war durch einen Austausch des Reaktionsgases ohne Produktseparation die gleiche Aktivität des Systems in erneuten Reaktionsdurchläufen beobachtbar. Eine Verlangsamung trat erst nach 4 Durchläufen ein und wurde auf einen langsamen Verbrauch der eingesetzten Base zurückgeführt.

Tabelle 5: Einfluss verschiedener Basen auf die Methanolbildung.

Nr.	Base	Reaktionszeit in h	TON
23 ^d	KOMe ^a	96	0
24	K ₃ PO ₄ ^g	16 ^e	1150
25	K ₃ PO ₄	24 ^f	2578
26	DBU ^a	8	0
27	1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan ^a	8	0
28	Mg(OMe) ₂ ^c	8	75
29	Ca(OMe) ₂ ^b	8	0
30	RbOMe	3	640
31	CsOMe	3	404

Standardreaktionsbedingungen: 0,038 mmol Katalysator Mn-1; Base: 3,8 mmol, ^a5 Äquivalente, ^b7,6 mmol, ^cundefiniert; Promotor: 37 mmol MeOH, ^d36,5 mmol MeOH; Reaktionsdurchläufe: ^e2, ^f4; Lösungsmittel 13,5 mL Heptan; 150 °C; 50 bar CO/H₂ im Verhältnis 1:4; 100 mL Autoklav. ^gBase unter nicht-Schlenkbedingungen.

Die Base erwies sich ebenfalls als eine kritische Einflussgröße, welche detailliert untersucht worden ist. Nach dem Fehlschlag der ersten Reaktion in Autoklaven-Maßstab wurde KO^tBu als aktive Base gefunden. Eine höhere Aktivität wurde beobachtet, sofern KOMe eingesetzt worden ist. Die Base muss in Bezug auf den Katalysator in einem größeren Überschuss eingesetzt werden, damit die Reaktion durch Katalysatoraktivierung und CO-Konvertierung zu Methylformiat abläuft. Ein Einsatz von nur 5 Äquivalenten in Bezug auf den Katalysator, wie unter **23**, führte zu keiner Reaktion. Der definierte Einsatz der organischen Basen DBU und 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan blieb ebenfalls ergebnislos.

Die Erdkalibasen Mg(OMe)₂ und Ca(OMe)₂ erwiesen sich ebenfalls als ungeeignet. In Bezug auf die Alkalibasen zeigte RbOMe eine vergleichbare Aktivität zu KOMe, während CsOMe etwas weniger aktiv war. Die Substitution von KOMe oder KO^tBu durch K₃PO₄ war unter optimierten Reaktionsbedingungen bei vergleichbarer Aktivität möglich.

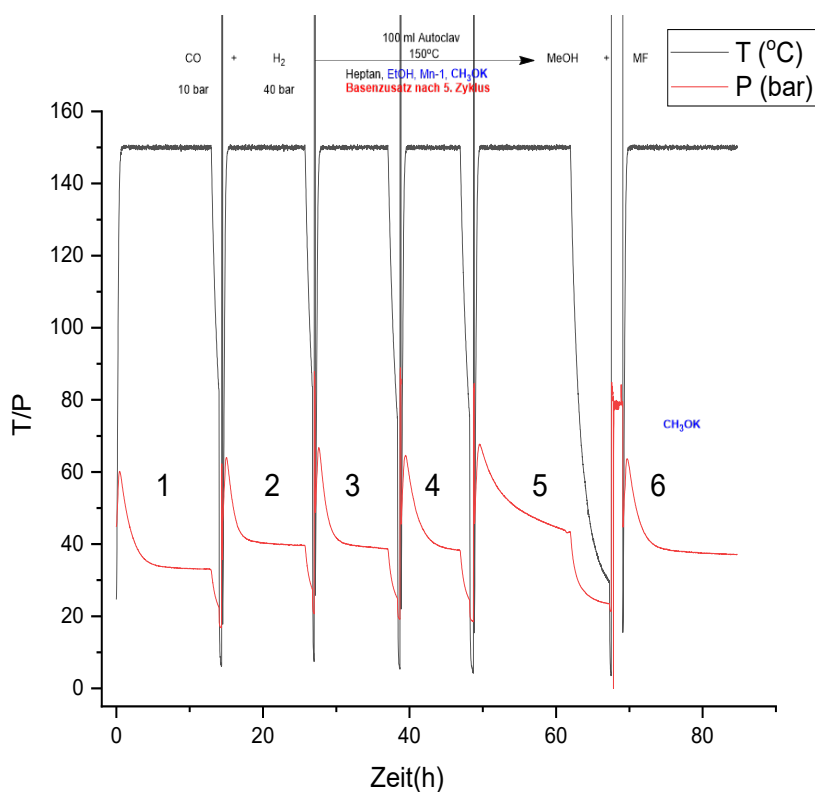


Abbildung 4: Stabilitätsuntersuchungen der Methanol /Ligand mit KOMe als Base.

Die Lagerung der Base und ein damit zusammenhängender Wassergehalt waren für die Reaktion unerheblich. Das in stöchiometrisch großem Überschuss vorliegende K_3PO_4 zeigte nach mehreren Reaktionsdurchläufen eine geringere Langzeitstabilität im Vergleich zu KOMe.

Wie in Abbildung 4 dargestellt, verlangsamte sich unter Einsatz von KOMe als Base die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant nach dem 4. Reaktionszyklus. Der deutlichen Verlangsamung im 5. Zyklus konnte durch den Zusatz von Base in Form einer ethanolischen Lösung begegnet werden. Das Reaktionsprofil nach dem 6. Reaktionszyklus war vergleichbar mit dem ersten Zyklus. In Abbildung 5 ist im Gegensatz dazu dargestellt, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem 3. Reaktionszyklus signifikant verlangsamte, wenn K_3PO_4 als Base verwendet worden ist.

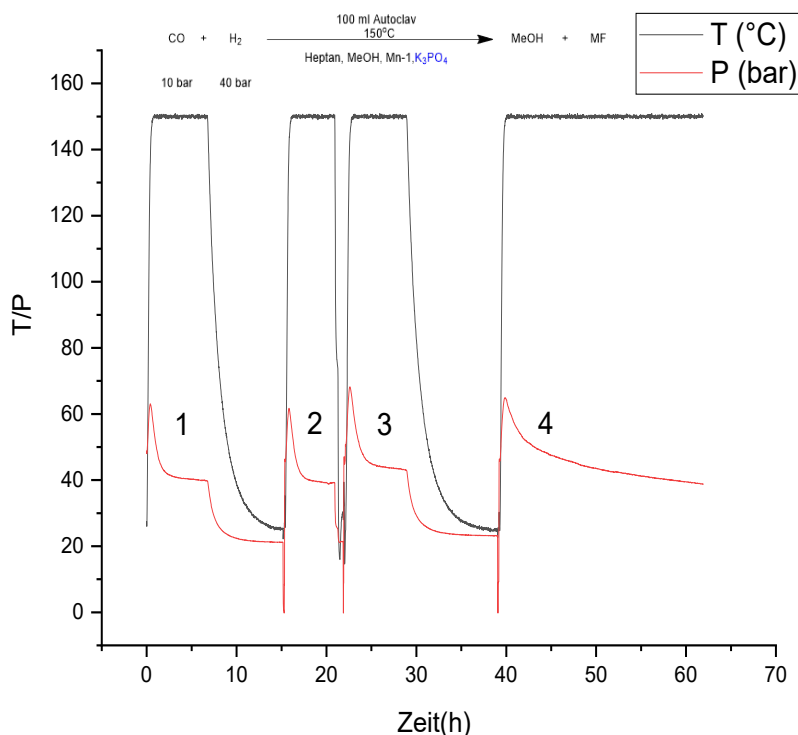


Abbildung 5: Stabilitätsuntersuchungen der Methanolsynthese mit K_3PO_4 als Base.

In Summe waren die K-basierten Basen essenziell für die Reaktion. Mit Ausnahme der höheren Alkalibasen waren mit anderen Basen keine vergleichbar hohen und stabilen Aktivitäten zu erzielen. Mit Na-Kation wurde die Reaktion vollständig inhibiert.

Die Menge des, vor Beginn der Reaktion zugegebenen, Promotors Methanol zeigte einen geringen Einfluss auf die Aktivität in der Reaktion und der TON bezüglich des Methanols. In einem Bereich von 12,35 mmol bis 74 mmol Promotor waren die Ergebnisse vergleichbar.

Tabelle 6: Variation der Promotormenge.

Nr.	Promotor mmol	Reaktionszeit in h	TON
32	12,35	3	618
33	37	3	650
34 ^a	74	12	821

Standardreaktionsbedingungen: 0,038 mmol Katalysator Mn-1; Base: 3,8 mmol KOMe; Promotor: MeOH; Reaktionsdurchläufe: 1; Lösungsmittel: 13,5 mL Heptan, ^a12 mL; 150 °C; 50 bar CO/H_2 im Verhältnis 1:4; 100 mL Autoklav.

Der Versuch **33** diente als Standardsystem, mit dem bei Parametervariation verglichen wurde. Nach 3 h Reaktionszeit waren 80 % des CO im Reaktionsgas konvertiert, wodurch eine TON von 650 bezüglich des Methanols erreicht wurde.

In Zusammenarbeit mit Creative Quantum sind weitere erfolgsversprechende Katalysatoren identifiziert und in der Reaktion untersucht worden. Es wurde jeweils mit dem Standardsystem, dem Mn-1-Komplex, verglichen.

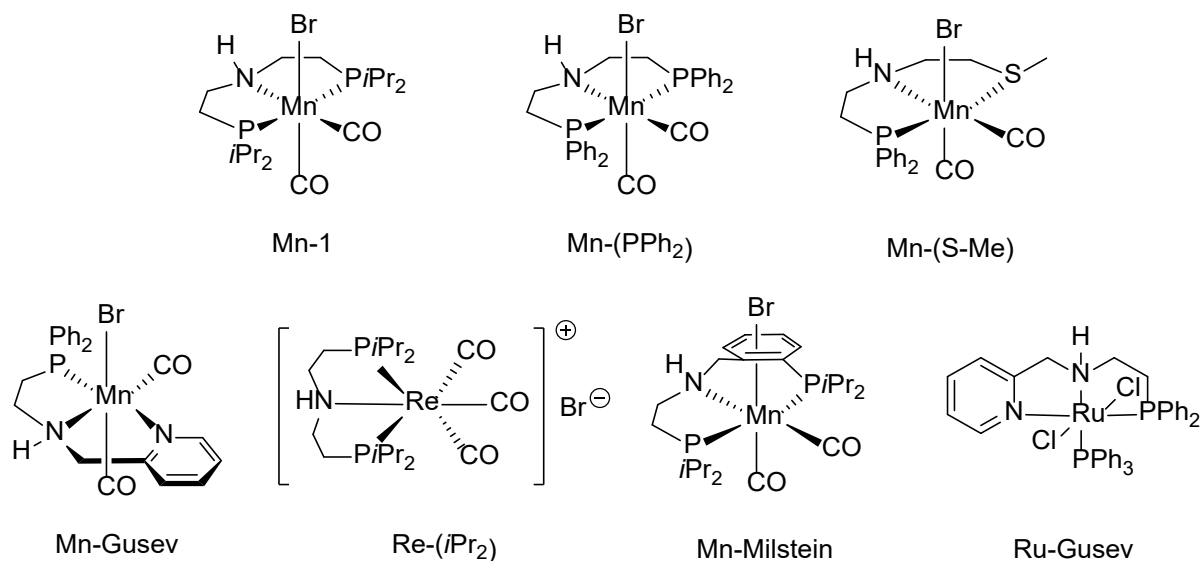


Abbildung 6: Übersicht der untersuchten Katalysatoren.

Überraschenderweise erwiesen sich die meisten Systeme als vollständig unreaktiv unter den Standardreaktionsbedingungen. Die höchsten Aktivitäten konnten mit den Katalysatoren Mn-(PPh₂), Re-(iPr₂) und Ru-Gusev mit Ethanol als Promotor erreicht werden. Die Aktivitäten lagen jedoch unter denen des Standardsystems.

Tabelle 7: Katalysatorvergleich in der Methanolsynthese.

Nr.	Katalysator	Promotor	Reaktionszeit in h	TON
35	Mn-1 ^a	EtOH ^b	40	671
36	Mn-(PPh ₂)	EtOH ^b	60	145
37	Re-(P <i>i</i> Pr ₂)	EtOH ^b	18	413
38	Ru-Gusev	EtOH ^c	16	71
39	Mn-1 ^b	MeOH ^b	16	65
40	Mn-Gusev	MeOH ^b	20	0
41	Re-(P <i>i</i> Pr ₂)	MeOH ^b	20	0
42	Ru-Gusev	MeOH ^c	50	0
43	Mn-(S-Me)	MeOH ^c	16	0
44	Mn-Milstein	MeOH ^c	40	0

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator: 0,038 mmol Komplex, ^a*in situ*-Bildung aus Mn(CO)₅Br und PNP-Ligand für 1 h bei 80 °C, ^b*in situ*-Bildung aus Mn(CO)₅Br und PNP-Ligand ohne Induktionsperiode; Base: 3,8 mmol KOMe; Promotor: ^b36 mmol, ^c37 mmol MeOH; Reaktionsdurchläufe: 1; Lösungsmittel: 13,5 mL Heptan; 150 °C; 50 bar CO/H₂ im Verhältnis 1:4; 100 mL Autoklav.

In Reaktion **35** und **39** ist die *in situ*-Bildung des Katalysators Mn-1 mit und ohne Induktionsperiode untersucht worden. Im Vergleich zu dem Einsatz des synthetisierten Komplexes erwies sich die Reaktion **35** als sehr langsam, während ohne Induktionsperiode kaum eine Reaktion zu beobachten war. Zusammengefasst zeigte keiner der alternativen

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Katalysatoren eine vergleichbare Aktivität zu dem Mn-1-System, welches unter den Reaktionsbedingungen eine hohe Stabilität zeigte.

Entscheidend für eine hohe Aktivität ist eine hohe CO-Stabilität in Kombination mit guten Hydriereigenschaften bezüglich des *in situ* gebildeten Formiats. Auf Grundlage der vorliegenden Untersuchungen zeigte der Mn-1-Katalysator die beste Kombination beider Eigenschaften. Ein Vergleich der Hydriereigenschaften ausgewählter Systeme erfolgte mit Methylformiat als Modells substrat.

Tabelle 8: Vergleich der Hydriereigenschaften ausgewählter Systeme.

Nr.	Katalysator	Reaktionszeit in h	TON
45	Mn-1	20	132 ^a
46	Mn-1	20	363
47	Mn-(PPh ₂)	20	473
48	Re-(PiPr ₂)	48	492
49	Ru-Gusev	20	329

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator: 0,038 mmol Komplex; Base: ^akeine, 3,8 mmol KO^tBu; Substrat: 24,5 mmol Methylformiat; Reaktionsdurchläufe: 1; Lösungsmittel: 13,5 mL Heptan; 150 °C; 40 bar H₂; 100 mL Autoklav.

Die Mn- und Re-basierten Katalysatoren zeigten bessere Aktivitäten als das Ru-Vergleichssystem. Der Mn-(PPh₂)-Katalysator erwies sich in der Hydrierung aktiver als das Standardsystem Mn-1. Daraus folgt, dass im Fall dieses Katalysators die Inhibierung durch CO in der Gesamtreaktion entscheidend ist. Anhand der Reaktion **45** wurde der Einfluss der Base auf die Hydrierung verfolgt und annähernd 2/3 weniger Methanol erhalten, als es bei Zugabe der Base der Fall gewesen ist.

Es konnten viele Einflussgrößen identifiziert werden, deren Effekte auf die Gesamtreaktionen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Die Einflüsse werden weiterhin untersucht und die Reaktionsparameter optimiert.

Wie im vorherigen Abschnitt bereits angesprochen, ist eine Vereinfachung der CO-Quelle untersucht und Versuche mit Synthesegas und eine Erhöhung durch Wasserstoff auf das gewünschte Verhältnis durchgeführt worden. Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Einfluss des CO:H₂ Verhältnisses des Synthesegases auf die Methanolsynthese.

Nr	CO:H ₂	TON	Kommentar
50	1:1	255	Synthesegas 1:1
51	1:2	671	CO Druck: 16.7 bar
52	1:3	900	CO Druck: 12.5 bar
53	1:4	726	CO Druck: 10 bar

Standardreaktionsbedingungen: 0.038 mmol Katalysator Mn-1, Promotor MeOH 37 mmol, 3.8 mmol Base KOMe, Lösungsmittel 13.5 mL Heptan, Reaktionszeit 3 h, Durchläufe N=1, 150 °C, 50 bar, 100 mL Autoklav.
Analytik via GC mit Dodecan als internem Standard.

Die erhaltenen Werte dienen als neue Referenzwerte unter Standardbedingungen. In Reaktion **50** verarmte die Reaktionsmischung durch das ungünstige Verhältnis des Synthesegases sehr

Abschlussbericht E4MeWi 2024

schnell an Wasserstoff bei einem Überangebot an CO resultierend in einer geringen TON von 255. Der Einsatz des „optimalen“ Mischverhältnisses des Reaktionsgases erreichte eine TON von 671 in Reaktion **51**, wobei auch in diesem Fall eine schnelle Verarmung an Wasserstoff beobachtet wurde. Das Verhältnis von CO:H₂ von 1:3 erzielte durch den höheren CO-Anteil des Reaktionsmediums die höchste TON von 900, während unter den Standardbedingungen in Reaktion **52** eine TON von 726 erzielt wurde.

Der Nachteil von Autoklaven-Batch-Versuchen liegt in der sich über den Reaktionsverlauf ändernden Zusammensetzung der Gasphase. Das Verhältnis CO:H₂ von 1:4 erwies sich für die Optimierung im Batch-Verfahren am besten geeignet. Sobald eine semi-kontinuierliche Betriebsweise mit konstanter Zusammensetzung der Gasphase untersucht wird, kann das Verhältnis der Reaktionsgase leicht zugunsten höherer CO-Anteile und höherer Umsätze und Ausbeuten erhöht werden.

Tabelle 10: Einfluss des CO:H₂ Verhältnisses des Synthesegases auf die Methanolsynthese.

Nr	Lösungsmittel (L)	V L in mL	TON
54	Heptan	13.5	497
55	Squalan	13.5	528
56	Heptan/MeOH	7.5/7.5	615

Standardreaktionsbedingungen: 0.038 mmol Katalysator Mn-1, Promotor MeOH: **54,55** 37 mmol; **56** 184 mmol, 3.8 mmol Base KOMe, Reaktionszeit 3 h, Durchläufe N=1, 150 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.
Analytik via GC mit Dodecan als internem Standard.

Im Vergleich der Reaktionen **54** und **53** fiel die geringere TON bei der Nutzung einer Mischung aus Synthesegas und Wasserstoff in Reaktion **54** auf, welche auf eine geringere Menge CO im Reaktionsgas zurückzuführen ist. Eine genaue Einstellung und Quantifizierung der zugegebenen Menge CO ist im ersteren Fall händisch nicht möglich. Die Verwendung von Squalan als Lösungsmittel erzielte keine signifikante Verbesserung des Reaktionsverhaltens. Auf die Einflüsse verschiedener Lösungsmittel und Promotoren wird im späteren näher eingegangen.

Im Hinblick auf ein Upscaling des Prozesses wurde auch die Menge an Methanol als Promotor im 100-mL-Autoklaven deutlich erhöht, um die optimale Einstellung des Lösungsmittelverhältnisses besser beurteilen zu können. Wie in **56** gezeigt, führte die Erhöhung des Promotors um den Faktor 5 nicht zu einer signifikanten Steigerung der Aktivität. Die zuvor gezeigte Reaktion **33**, bei der eine TON von 650 erreicht wurde, dient als Vergleichswert.

Zusammengefasst ist die Umstellung der Gaseinspeisung auf Synthesegas mit einer zusätzlichen Erhöhung durch Wasserstoff auf das gewünschte Verhältnis in Hinblick auf eine Hochskalierung des Prozesses ohne Probleme möglich. Zum Zweck der weiteren Untersuchung und Optimierung der Reaktion ist die Verwendung von separatem CO und Wasserstoff aufgrund der weitaus genaueren Quantifizierung sinnvoll.

Die mögliche Bildung einfacher, in der Methanolsynthese aktiver Methoxy-Metallspezies wurde durch die Experimente der 11 adressiert.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Tabelle 11: Untersuchung zu Metallsalzen als Katalysatoren für die Methanolsynthese.

Nr	Präkursor (Pr)	Pr mmol	t in h	TON
57	Mn(OAc) ₂	0.5	12	x
58	Cu(OAc) ₂	0.5	12	x

Standardreaktionsbedingungen: Promotor MeOH 37 mmol, 3.8 mmol Base KOMe
 Lösungsmittel 13.5 mL Heptan, Durchläufe N=1, 150 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.
 Analytik via GC mit Dodecan als internem Standard.

Es ist bekannt, dass durch die Mischung von Cu(OAc)₂, NaH und Methanol ein, in der homogenen Methanolsynthese aktives Katalysatorsystem gebildet werden kann, welches ebenfalls über die MF-Hydrierung Methanol generiert. Unter den verwendeten Standardreaktionsbedingungen ist eine *in-situ* Bildung einer, der beschriebenen Spezies sehr ähnlichen, Verbindung möglich. Die Imitation des Kupfersystems fand in Reaktion **58** statt, während in Reaktion **57** ein Mangansystem untersucht werden sollte. In beiden Fällen zeigten sich ausbleibende Gasverbräuche und eine fehlende Bildung von Methanol. Mit Ausnahme der Bildung des korrespondierenden Formiats erfolgte keine Produktbildung, die Hydrierung blieb aus.

Die untersuchte Reaktion stellt ein komplexes System dar, welches viele Möglichkeiten der Modifikation und Optimierung zulässt. In Hinblick auf die gemachten Erfahrungen bilden sich Formamide oder Formiate als Intermediate, welche im Anschluss durch den Metallkomplex hydriert werden, wobei die Formiate energetisch bevorzugt sind. Daraus erschloss sich die beschriebene Nutzung von Methanol als Promotor in der Reaktion. Das Lösungsmittel muss eine hohe Löslichkeit der Reaktionsgase, des Metallkomplexes und der Base ermöglichen, für den Separationsprozess hochsiedend sein und darf keine Azeotrope mit Methanol bilden. Eine hohe Löslichkeit von CO wird durch Alkane und verwandte Lösungsmittel gewährleistet, wobei diese azeotrope Gemische mit dem Produkt bilden und eine schlechte Löslichkeit gegenüber dem Komplex und der Base zeigen. Auch ist der Einsatz eines Promotors, in diesem Fall Methanols, zwingend notwendig. Hydrierreaktionen sind in unpolaren Lösungsmitteln ebenfalls nicht bevorzugt.

Ein Ausschluss der genannten Nachteile unter einer signifikanten Verbesserung der Reaktionseigenschaften konnte durch den Einsatz langkettiger Alkohole in gleichzeitiger Funktion als Lösungsmittel und Promotor erzielt werden. Eine Übersicht über die untersuchten Komponenten ist in Abbildung 7 gegeben.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

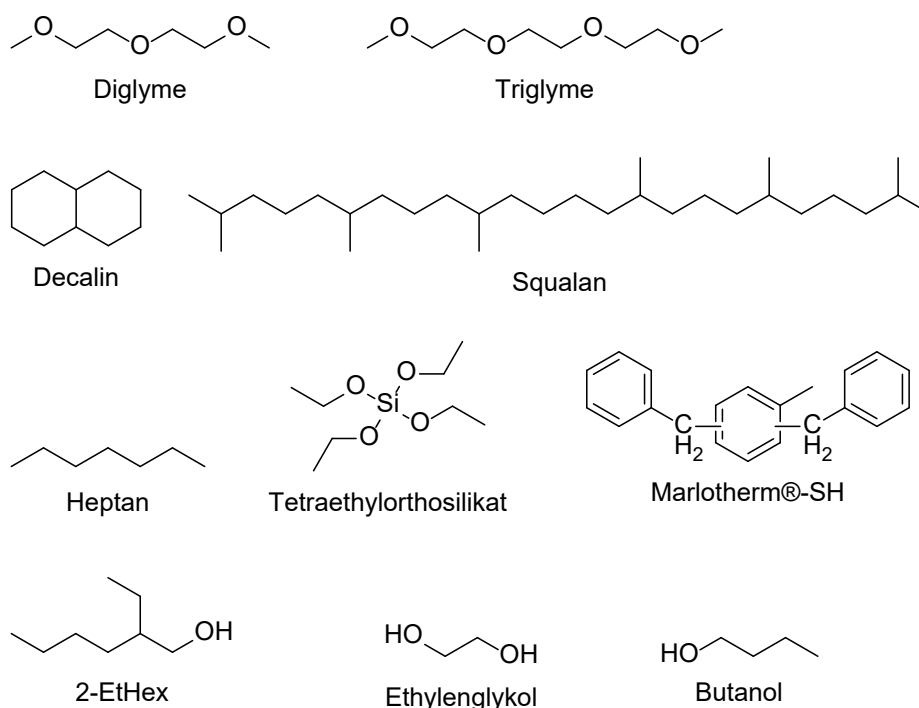


Abbildung 7: Übersicht über die untersuchten Lösungsmittel/Promotoren in der Reaktionsoptimierung.

Die erzielten TON-Werte unter der beschriebenen Variation des Lösungsmittels und/oder des Promotors sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Reaktionsoptimierung durch Variation des Promotors/Lösungsmittels im 100 mL Autoklaven.

Nr	Promotor (P)	P mmol	Lösungsmittel (L)	V L in mL	N	TON
59	MeOH	37	Decalin	13.5	1	702
60	MeOH	37	Squalan	13.5	1	815*
61	MeOH	37	Squalan	13.5	2	1163
62	EtOH	36	Tetraethylorthosilikat	13.5	1	184
63	MeOH	37	Diglyme	13.5	1	381
64	MeOH	37	Marlotherm®-SH	13.5	1	613
65	MeOH	37	Marlotherm®-SH	13.5	3	1510
66	MeOH	37	Triglyme	15	1	x
67	x	x	Ethylenglykol	15	1	x
68	x	x	2-EtHex	15	1	1226*
69	2-EtHex	37	Heptan	9.2	3	2552
70	x	x	n-Butanol	15	1	1500*
71	MeOH	37	Heptan	28.5	1	650

Standardreaktionsbedingungen: 0.038 mmol Katalysator Mn-1, 3.8 mmol Base KOMe, Reaktionszeit 3 h; **67** 48 h, 150 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav
Analytik via GC mit Dodecan als internem Standard.
*Lösungsmittel unter Argon aber nicht wasserfrei

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Decalin als Lösungsmittel führte zu keiner Verbesserung der Reaktionseigenschaften, der erreichte Wert in Reaktion **59** ist vergleichbar mit dem Referenzwert der Reaktion **53** von 726. Das Squalan als sehr hochsiedender Vertreter der Alkane erzielte in einem ersten Versuch mit einem Wert von 815 in Reaktion **60** einen höheren Wert, welcher mutmaßlich durch eine höhere Löslichkeit von CO im flüssigen Medium bedingt war. Es ist zu bemerken, dass das Lösungsmittel vor der ersten Testreaktion nicht getrocknet worden ist. In einem weiteren Versuch erzielte das Squalan nach 2 Durchläufen einen TON-Wert von 1163.

Tetraethylorthosilikat (TEOS) als spezieller Vertreter der Silikonöle war ungeeignet für die Methanolsynthese. Unter Nutzung von Diglyme in Reaktion **63** halbierte sich der TON-Wert näherungsweise gegenüber des Referenzwertes. Triglyme als Lösungsmittel in **66** mit Methanol als Promotor und Ethylenglykol in **67** als Lösungsmittel und Promotor inhibierten die Reaktion vollständig.

Die Aktivität der Reaktion in dem teilweise untersuchten, hochsiedende Lösungsmittel Marlotherm®-SH lag nach einem Reaktionsdurchlauf (**64**) unterhalb des Referenzwertes. Die Akkumulation dreier Reaktionsdurchläufe (**65**) resultierte ebenfalls in einem TON-Wert, der unterhalb derer vergleichbarer, akkumulierter, Heptan-basierter Reaktionen lag.

Die Auswahl des 2-EtHex (**68**) als erster Vertreter langkettiger Alkohole lag in der Erwartung einer höheren CO-Löslichkeit, gleichzeitiger guter Komplex- und Basenlöslichkeit, einem Fortschritt in der Hydrierreaktion und der Möglichkeit eines Promotorverzichts, begründet. Der Gasverbrauch in der Reaktion war sehr schnell. Nach einer Gas GC-Analyse der Gasphase im Anschluss an die Reaktion ist >99 % des CO konvertiert und der TON-Wert als Maß der Aktivität der Reaktion gegenüber dem Referenzsystem erhöht worden. Auch in diesem Fall ist vor der ersten Testreaktion das Lösungsmittel nicht getrocknet worden. Nachteilig erwies sich die Akkumulation des korrespondierenden Formiats.

Auch als Promotor in einem Heptan-basierten System eingesetzt optimierte das 2-EtHex die Reaktion. In der Reaktion **69** konnte nach 3 Reaktionsdurchläufen eine TON von >2500 erreicht werden.

Das Problem der sich akkumulierenden Formiate des 2-EtHex ist durch Einsatz des n-Butanols (**70**) als höher polares Lösungsmittel adressiert worden. Mutmaßlich in der höheren Polarität und dadurch bedingten Optimierung des Hydrierschrittes begründet, war eine Akkumulation des Formiats in weit geringerem Maße beobachtbar. Die Aktivität gegenüber des Referenzsystems konnte weiter erhöht werden. Das Lösungsmittel ist vor der ersten Testreaktion nicht getrocknet worden.

Das Erhöhen der Lösungsmittelmenge im Heptan-basierten System (**71**) zugunsten höherer CO-Löslichkeit führte zu keiner Optimierung gegenüber dem Standardsystem. Die Verringerung der Konzentration und Verkleinerung des Gasraumes unterlief den angestrebten Vorteil höherer Gaslöslichkeit.

Die Verwendung von Alkoholen als Promotoren erwies sich als sehr vielversprechend. Optimierungen in diesem Bereich werden weiterhin angestrebt, wobei das Einstellen einer optimalen Kombination aus Löslichkeit, Promotion und Hydrieraktivität im Vordergrund steht. Dies stellt eine vielversprechende Alternative zu der Fixierung auf Lösungsmittel der Alkan-Klasse, wie Decalin, dar.

Durch den Einsatz großer Mengen Base zu Beginn der Reaktion kann viel CO basenkatalysiert als Formiat gebunden und der Hydrierung durch den basenaktivierten Mangankomplex zugänglich gemacht werden. Die Akkumulation von Formiat führt bekanntermaßen zu ungewollten Nebenreaktionen, wie der Bildung des Dimethylethers (DME). Diese Nebenreaktionen konsumieren Base und verringern die Langzeitstabilität der Reaktion erheblich. Auf dieser Grundlage ist die Menge der, zu Reaktionsbeginn eingesetzten, Basenmenge variiert und untersucht worden und deren Ergebnisse in Tabelle 13 einzusehen.

Tabelle 13: Einfluss der Menge eingesetzter Base auf das Reaktionsverhalten.

Nr	Base (B)	B mmol	TON
72	KOMe	1.9	897
73	KOMe	0.95	963
74	KOMe	0.47	987

Standardreaktionsbedingungen: 0.038 mmol Katalysator Mn-1, Promotor MeOH 37 mmol, Lösungsmittel 13.5 mL Heptan, Reaktionszeit 3 h, Durchläufe N=1, 150 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.
Analytik via GC mit Dodecan als internem Standard.

Die Reaktionen **72** bis **74** beweisen den Einfluss der eingesetzten Basenmenge zu Reaktionsbeginn auf das Reaktionsverhalten. Ausgehend von der Standardmenge, 3.8 mmol Base, ist diese in den aufgeführten Reaktionen jeweils halbiert worden. Der Zusammenhang zwischen sinkender Basenmenge, damit einhergehender niedriger Intermediatkonzentration des MF und erhöhter Ausbeute der Reaktion ist anhand steigender TON-Werte ersichtlich. Der TON-Wert wurde durch Reduktion der Basenmenge auf 12 % der ursprünglich verwendeten Menge gegenüber dem Referenzsystem um ~260 erhöht.

Basierend auf den Erkenntnissen der Reaktionen der Tabelle 13 ist ebenfalls eine gestaffelte Zugabe der Base über mehrere Reaktionsdurchläufe untersucht worden. Unter Variation des Lösungsmittel-Promotorsystems erfolgte eine definierte Basenzugabe über die Zeit. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Einfluss über die Zeit gestaffelt zugegebene Basenmenge auf das Reaktionsverhalten.

Nr	Promotor (P)	P mmol	Lösungsmittel (L)	V L in mL	B Zugabe in mmol	Reaktionsstart	t in h	N	TON
75	x	x	n-Butanol	16	1+1+1		16	8	3592
76	MeOH	37	Heptan	13.5	0.5+0.5+1		15	5	4477
77	EtOH	36	Decalin	13.0	1.0+1.0		15	5	2684
78	x	x	2-EtHex	15	0.5+0.25+0.5+0.5		14	7	4215

Standardreaktionsbedingungen: 0.038 mmol Katalysator Mn-1, Base (B) KOMe, Reaktionszeit 3 h, 150 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.
75: Reaktionszeit je Durchlauf N betrug 2 h. Basenzugabe nach 4. (1.0 mmol) und 6. (1 mmol) Durchlauf in je 2 mL n-Butanol
76: Basenzugabe nach 3. (0.5 mmol) und 4. (1.0 mmol) Durchlauf N in je 2 mL Ethanol.
77: Basenzugabe nach 3. (1.0 mmol) Durchlauf N in 2 mL Ethanol.
78: Basenzugabe nach 3. (0.25 mmol), 5. (0.5 mmol) und 6. Durchlauf N in je 2 mL 2-EtHex.
 Analytik via GC mit Dodecan als internem Standard.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Unter Verwendung von n-Butanol als Lösungsmittel und Promotor in der Reaktion **75** konnte nach 8 Reaktionsdurchläufen eine TON >3500 erreicht werden. Einen großen Einfluss übte die gestaffelte Basenzugabe auf das Heptan-basierte System aus. Beginnend mit 0.5 mmol Base und Zugaben von weiteren 0.5 und 1.0 mmol Base, bis zur nachhaltigen Verlangsamung der Reaktion, ist eine TON von >4400 erzielt worden (**76**). Unter Ausnutzung von Ethanol als Promotor in dem Decalin-basierten System erfolgte eine weitere Zugabe von Base, welche eine starke Verlangsamung des Systems jedoch ebenfalls nicht herauszögerte. Im direkten Vergleich mit der Reaktion **76** war die Aktivität in der Methanolsynthese weitaus geringer.

Wurde 2-EtHex als Lösungsmittel und Promotor untersucht zeigte sich, dass das System vergleichsweise geringe Aktivitäten im Vergleich zu der Reaktion **76** aufwies. Die Zugabe von Base reaktivierte das System nur geringfügig. Eine Basenaddition von 0.5 mmol ist der Zugabe von 0.25 mmol aufgrund größeren Einflusses vorzuziehen. Die geringe Aktivität in der Reaktion **78** wird in der Akkumulation von Formiaten vermutet.

Optimierungsreaktionen sind neben der Betrachtung des Faktors Base auch bezüglich des Komplexes vorgenommen worden und in Tabelle 15 aufgeführt worden. Durch eine Halbierung der Katalysatormenge sind die Grenzen des Systems näher betrachtet worden.

Tabelle 15: Verschiedene Einflüsse des Katalysators auf die Reaktion.

Nr	Kat	Kat mmol	Lösungsmittel (L)	V L in mL	TON
79	Mn-1	0.019	Heptan	13.5	710
80	Mn-1	0.019	2-EtHex	15	940
81	Mn-1 CQ	0.038	Heptan	13.5	921
82	Ru-PNS	0.038	Heptan	13.5	x

Standardreaktionsbedingungen: Promotor MeOH 37 mmol; **80** kein Promotor, 3.8 mmol Base KOMe, Reaktionszeit 3 h, Durchläufe N=1, 150 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav. Analytik via GC mit Dodecan als internem Standard.

In dem Heptan-basierten System ist absolut betrachtet eine geringere Methanolbildung registriert worden. Der TON-Wert erhöhte sich wider Erwarten nicht, wie es bei der Verringerung der Katalysatormenge zu erwarten gewesen wäre (**79**). Der gleiche Fall ist in der Reaktion **80** unter Nutzung von 2-EtHex als Promotor und Lösungsmittel gefunden worden. Der TON-Wert verringerte sich ebenfalls gegenüber der Initialreaktion **68**.

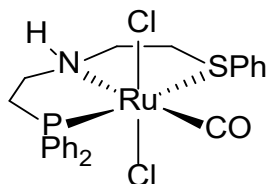


Abbildung 8: Ru-PNS-Komplex

In der Reaktion **81** ist der Standardkomplex von dem Projektpartner CQ bereitgestellt und erneut untersucht worden. Dieser Komplex wies eine höhere Reinheit auf und führte zu einem um ~200 höheren TON-Wert gegenüber dem Standardsystem in Reaktion **53**. Aus den Erkenntnissen folgernd ist die Aufreinigung in der Komplexsynthese optimiert worden.

Auf Grundlage der Berechnungen des Projektpartners CQ, nach denen Rutheniumkomplexe mit PNS-Pincerliganden und freier Thiofunktion vorteilhaft seien, ist der Ru-PNS-Komplex in

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Abbildung 8 untersucht worden. Eine erste Untersuchung zeigte keine Methanolbildung. Weitere Untersuchungen werden durchgeführt, um nachzuvollziehen, ob der sich unter den Reaktionsbedingungen zu bildende Komplex mit freier Thiofunktion tatsächlich bildete, wie es berechnet worden ist.

Das Projektziel liegt in der Demonstration eines industriell anwendbaren Prozesses, weshalb auch Störfaktoren zu berücksichtigen sind und die Stabilität des Systems gegen gezielte Manipulation zu untersuchen ist. Entsprechende Reaktionen mit diesem Ziel sind in der Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Einfluss gezielter Manipulationen auf das Reaktionsverhalten.

Nr	TON	Manipulation
83	x	Vergiftung 2.5 bar CO ₂
84	798	Vergiftung 5 µL H ₂ O
85	x	Vergiftung 100 µL H ₂ O
86	x	Vergiftung 100 µL NH ₃ (aq)
87	655	0,1 mL (0.966 mmol) Diethylamin
88	x	37 mmol Diethylamin
89	x	1.0 bar NH ₃
90	747	Verdünnung 5 bar N ₂
91	779	Verdünnung 5 bar N ₂
Standardreaktionsbedingungen: 0.038 mmol Katalysator Mn-1, Promotor MeOH 37 mmol, 3.8 mmol Base KOMe, Lösungsmittel 13.5 mL Heptan, Reaktionszeit 3 h, Durchläufe N=1, 150 °C, 50 bar CO/H ₂ 1:4, 100 mL Autoklav. Analytik via GC mit Dodecan als internem Standard.		

Es ist bekannt, dass die Base KOMe in Kombination mit CO₂ Carbonate bildet und die Reaktion an Base verarmt. Unter den Reaktionsbedingungen werden weder Carbonate hydriert noch kann das CO weiterhin basenkatalysiert funktionalisiert werden. Die Reaktion wird vollständig inhibiert, wie in Reaktion **83** demonstriert worden ist.

Befindet sich Wasser in dem Reaktionssystem wird die eingesetzte Base zu Methanol und Kaliumhydroxid zersetzt, welches Kaliumformiate bilden kann. Diese können zu CO₂ und Kaliumhydroxid zerfallen, wobei das CO₂ wieder als Inhibitor fungiert. Eine andere Möglichkeit der Wasser-basierten Reaktionsinhibierung folgt aus der temperaturbedingten Wassergas-Shift Reaktion, aus welcher CO₂ als Inhibitor entstehen kann. Die Intoxikation mit Wasser wurde in den Reaktionen **84** und **85** untersucht. Geringe Zugaben von Wasser (**84**) werden von dem System toleriert, während höhere Mengen (**85**) das System vollständig inhibieren.

Das gleiche Phänomen wurde in Reaktion **86** beobachtet, in der eine wässrige Ammoniaklösung die Reaktion vollständig inhibierte. Ammoniak unter Wasserausschluss wie in Reaktion **89** inhibierte die Reaktion ebenfalls vollständig.

Alkylamine wirken ebenfalls inhibierend auf die Reaktion. Toleriert wurde eine geringe Zugabe Diethylamins unter leichter Verminderung der Aktivität (**87**), während äquimolar zu der Methanolmenge zugegebenes Amin die Reaktion ebenfalls vollständig inhibierte (**88**).

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Die Verdünnung des Reaktionsgases mit Stickstoff erhöhte die Aktivität aufgrund eines höheren Reaktionsdrucks geringfügig im Vergleich zum Referenzsystem (**90**, **91**).

In der Tabelle 17 sind zwei weitere Hochskalierungsreaktionen im 300 mL Autoklaven aufgeführt, welche nicht destillativ aufgearbeitet worden sind.

Tabelle 17: Hochskalierung der Reaktion im 300 mL Autoklaven.

Nr	P mmol	Lösungsmittel (L)	V L in mL	T in h	N	T in °C	TON
92	246	Heptan/MeOH (50:50)	100	9	3	140	1705
93	61.6	Heptan/MeOH (97.5:2.5)	100	6	2	145	1248

Standardreaktionsbedingungen: 0.266 mmol Katalysator Mn-1, Promotor MeOH, 26.6 mmol Base KOMe, 50 bar CO/H₂ 1:4, 300 mL Autoklav.
92: schnelle Systemdeaktivierung nach 2. und 3. Durchgang N.
93: Löslichkeitsprobleme von Komplex und Base bedingt durch geringe Promotormenge.
 Analytik via GC mit Dodecan als internem Standard.

Die hohe Menge Methanols in der Reaktion **92** führte mutmaßlich zu der zügigen Reaktionsinhibierung. Die Wahl des Lösungsmittels war in der Untersuchung einer geeigneten Lösungsmittelmischung begründet. Eine hohe Menge Methanols in dem Prozess erwies sich als negativ und sollte bei der weiteren Prozessoptimierung berücksichtigt werden. Wird die Menge des in dem Heptan-basierten System verwendeten Methanols zu gering angesetzt, treten Löslichkeitsprobleme bezüglich des Komplexes und des Methanols auf, wie es in Reaktion **93** beobachtet worden ist. In beiden Fällen wirkte sich eine Reduktion der Temperatur nur gering auf die Aktivität aus.

Es ist bekannt, dass der Phenyl-substituierte Katalysator, Mn-(PPh₂), eine höhere Aktivität in der Hydrierung aufweist, dieser jedoch unter den Reaktionsbedingungen vollständig inhibiert wird. Durch Kombination der Substituenten der spezifischen Systeme am Phosphor ist eine Kombination der Eigenschaften, hohe Stabilität gegen CO und erhöhte Hydrieraktivität, erwartet worden.

Parallel ist die neue Katalysatorgruppe durch den Projektpartner CQ berechnet worden. Wie bei den bereits getesteten Systemen werden Untersuchungen in Zusammenarbeit durchgeführt.

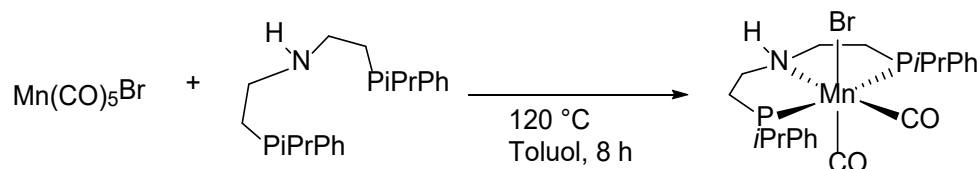


Abbildung 9: Synthese der neuen Katalysatorgruppe basierend auf dem Mn-1-Katalysator.

Die Synthese des dargestellten Komplexes befindet sich in Bearbeitung. Die weitere Entwicklung umfasst weitere unsymmetrische Substitutionen und entsprechende Katalysatorsynthesen. Die Ergebnisse werden Teil des folgenden Berichts sein.

Es ist ebenfalls die Möglichkeit geschaffen worden, um Reaktionen in den Autoklaven unter konstanten Druck durchführen zu können und auf das Akkumulieren mehrerer einzelner, aufeinanderfolgender Durchläufe zu vermeiden. Unter Nutzung einer 250 mL Gasbürette mit einer zuvor eingestellten, definierten Gasmischung ist verbrauchtes Reaktionsgas während

Abschlussbericht E4MeWi 2024

der Reaktion nachgeliefert worden. Näherte sich der Druck der Bürette dem des Autoklaven an, ist die Verbindung geschlossen, die Bürette neu befüllt und anschließend Gas weiter nachgeliefert worden, bis sich die Reaktion verlangsamte. Es ist 0,1 g Katalysator eingesetzt und eine Gasmischung mit CO:H₂ im Verhältnis von 1:2 verwendet worden.

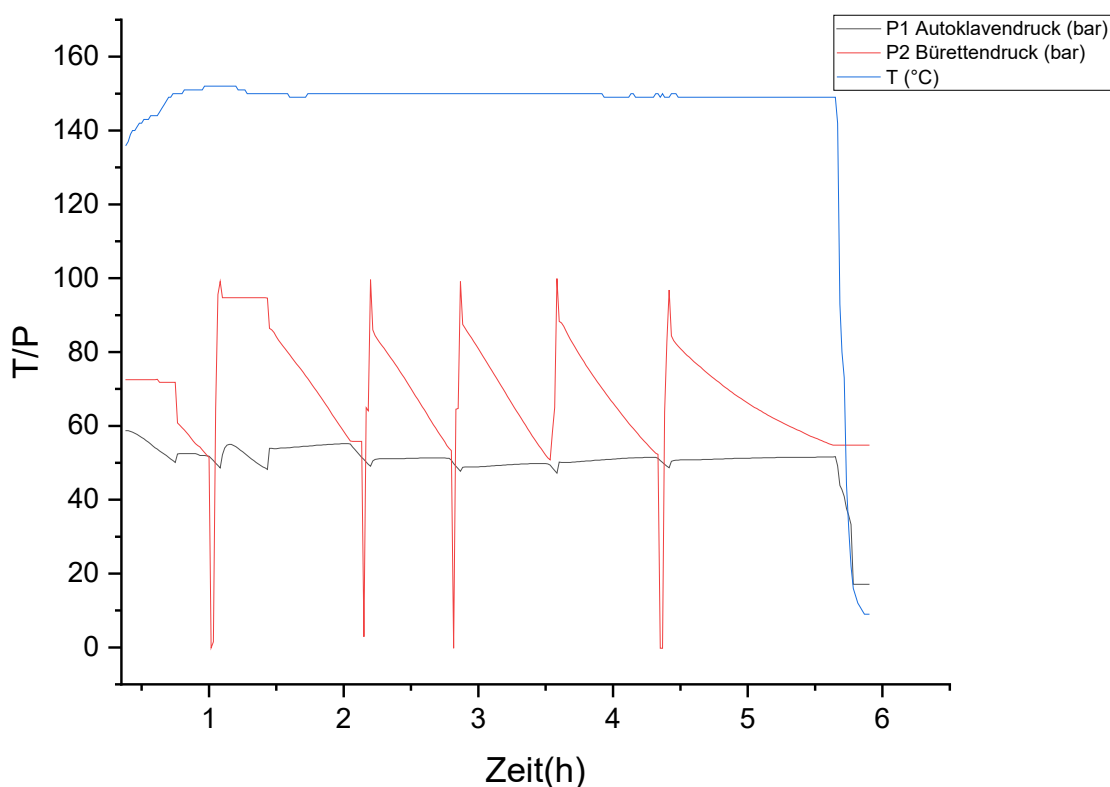


Abbildung 10: Langzeitversuch bei konstantem Gasdruck im 300 mL Autoklaven.

Nach 5 abgeschlossenen Gasverbräuchen verlangsamte sich die Reaktion während des 6. Gasverbrauches. In Summe konnte eine Raum-Zeit-Ausbeute (STY) von 22, eine TON von 1643 und eine TOF von 346 h⁻¹ bezüglich Methanols erzielt werden. Die Massenbilanz ist nicht ausgewogen. Aus dem Gasverbrauch ergäbe sich rechnerisch eine STY von 36, dessen Differenz zum Messwert nur mit der Entstehung von gasförmigen Nebenprodukten wie Dimethylether erklärt werden kann.

Die Reaktion wurde in 100 mL Autoklaven durchgeführt und im Folgenden auch auf 300 mL- und 2 L-Maßstab hochskaliert. Wie bereits beschrieben, war unter anderem die Produktseparation des Heptan-Systems nicht zielführend, weshalb im Fall des 100 mL-Autoklaven das Lösungsmittel zu 2-Ethylhexanol (2-EtHex) substituiert worden ist. Das Ergebnis ist in Tabelle 18 einzusehen.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Tabelle 18: Lösungsmittelsubstitution in 100 mL Autoklav und anschließende destillative Produktseparation.

Nr	Promotor (P)	P mmol	Lösungsmittel (L)	TON
94	x	x	2-EtHex	3105

Standardreaktionsbedingungen: 0.038 mmol Katalysator Mn-1, 3,8 mmol Base KOMe, 15 mL Lösungsmittel, Reaktionszeit 10 h, Durchläufe N=5, 150 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.
Nach dem 3. Durchgang erfolgte erneute Zugabe von 3.8 mmol KOMe in 2.5 mL 2-EtHex.

Ein vorheriges Separieren der Phasen und Verringerung des Volumens zu destillierender Reaktionslösung ist unter den verwendeten Bedingungen nicht möglich. Bei der Destillation konnte jedoch keine Bildung eines Azeotropes festgestellt und das Methanol separiert werden.

Tabelle 19: 300 mL Autoklav Hochskalierung und anschließende destillative Produktseparation.

Nr	P mmol	Lösungsmittel	t in h	N	T in °C	TON
95	123	Heptan/MeOH (95:5)	24	8	140	2587
96	61.6	Heptan/MeOH (97.5:2.5)	15	5	145	2229

Standardreaktionsbedingungen: 0.266 mmol Katalysator Mn-1, Promotor MeOH, Base KOMe 26.6 mmol, Lösungsmittel 100 mL 50 bar CO/H₂ 1:4, 300 mL Autoklav.
95: Synthesegas CO:H₂= 1:1 (20 bar + 30 bar H₂ Erhöhung).
96: Einwaage der Base direkt in den Autoklaven.

Die Hochskalierung der Reaktion erfolgte auf Basis des etablierten, Heptan-basierten Systems in dem 300 mL Autoklaven. In der Reaktion **95** ist anstelle der Kombination von Kohlenstoffmonoxid (CO) mit Wasserstoff direkt Synthesegas mit der Zusammensetzung CO:H₂ 1:1 eingesetzt und mit Wasserstoff auf das angestrebte Verhältnis bei 50 bar Gesamtdruck erhöht worden. Grund der Untersuchung war das Bestreben die CO-Quelle zu vereinfachen. Die Versuche, die Menge des als Promotor verwendeten Methanols möglichst gering zu halten, führten zu Löslichkeitsproblemen des Komplexes und der Base in dem System, weshalb im Fall der Reaktion **96** die Base direkt in den Autoklaven eingewogen worden ist.

In beiden Fällen ist die geringfügige Verringerung der Reaktionstemperaturen ohne Einbußen bei gleichbleibender Aktivität möglich gewesen. Die Destillation der Produktphasen, unter den bereits beschriebenen Problemen, führte zu einer *turnover number* (TON) zwischen 2200 und 2600. Eine Hochskalierung der Reaktion war unter Beibehaltung der beobachteten Aktivität möglich.

Tabelle 20: 2 L Autoklav Hochskalierung und anschließende destillative Produktseparation.

Nr	n Kat mmol	t in h	N	TON	Kommentar
97	0.56	20	5	4846	87 g MeOH (TOF: 240)
98	1.12	32	8	4598	165 g MeOH (TOF: 143)

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1, Promotor MeOH: **97** 569 mmol, **98** 597 mmol, Base KOMe 30 mmol, Lösungsmittel Heptan 400 mL, 150 °C, 50 bar, CO/H₂ 1:4, 2000 mL Autoklav.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Auf Grundlage der gesammelten Erfahrungen der vorherigen Hochskalierungen sind Reaktionen in einem 2 L-Autoklaven durchgeführt worden. Unter Verwendung von Methanol als Promotor konnten TON-Werte >4000 erreicht werden. Im Fall der Reaktion **97** ist die *turnover frequency* (TOF) mit 240 bestimmt worden. Die zweiphasige Reaktionslösung wurde nach der Reaktion separiert, die Methanolphase destilliert und die Heptanphase mittels GC hinsichtlich des Methanols untersucht. Die addierten Werte entsprechen der gebildeten Menge Methanols in dem Prozess. Durch Variation der Menge eingesetzten Katalysators sollte der Einfluss auf die TON und die Menge gebildeten Methanols untersucht werden. Eine Verringerung der Katalysatormenge bei **98** führte erwartungsgemäß zu einem höheren TON-Wert. Im Gegensatz dazu erzielte eine Verdopplung der Katalysatormenge in **98** nicht die erwartete Erhöhung des TOF-Wertes. Dies kann auch auf auftretende Nebenreaktionen, wie beispielsweise die Bildung von Dimethylether (DME) bei hoher Dichte von Methanol und Methylformiat (MF) dieses komplexen Systems zurückgeführt werden, welche durch weitere Untersuchungen adressiert werden.

2.3 Installation und Inbetriebnahme des neuen Jet loop Reaktors (JLR)

Die ersten Gespräche mit ILS-Integrated Lab Solutions GmbH (ILS) bezüglich der Herstellung eines 1L JLR zur halbkontinuierlichen Untersuchung der oben genannten Reaktion fanden im Oktober 2020 statt, woraufhin ILS ein erstes Angebot für die Anlage an LIKAT übermittelte. Unter Berücksichtigung der gewünschten Eigenschaften der Anlage wurde eine Leistungsbeschreibung erstellt und an ILS übermittelt. Es folgte die Anpassung des Angebots durch ILS auf Basis der Leistungsbeschreibung und der Gespräche zur Klärung technischer Details. Die administrativen und rechtlichen Verfahren im Beschaffungsprozess bezüglich der Beschaffungsvorschriften, der Einverständniserklärung der Projektpartner zum Beschaffungsvorhaben und des Schutzes des geistigen Eigentums nahmen mehr Zeit in Anspruch als erwartet. Aus den genannten Gründen erfolgte die Lieferung und Installation der Anlage im Oktober 2021 (Abbildung 11).



Abbildung 11: 1L-JLR der Firma ILS mit Anbindung an das Gas-, Elektrizitäts-, Sicherheits- und Netzwerksystem.

2.4 Batch Reaktionen im 1-L Jetloop, Katalysatorrecycling und Produktseparierung

Die Durchführung erster Batch-Reaktionen im JLR hat im Januar 2022 begonnen (Tabelle 21).

Tabelle 21: Hydrierung von Methylformiat (MF) im Batch-Modus im JLR.

Nr.	Lösungsmittel	Reaktionszeit in h	TON	TOF h ⁻¹
99	Heptan	2	218	109
100	Decalin	8	451	56

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.5 mmol, Substrat MF 391.7 mmol, Base KOMe 5 mmol, Lösungsmittel 400 mL, Reaktionstemperatur 140 °C, 30 bar H₂, 1000 mL JLR.

Erste Reaktionen in dem neuen JLR dienten der Erprobung und Überprüfung des Systems, weshalb die beiden in der Reaktion stattfindenden Reaktionsschritte, die Carbonylierung und die Hydrierung, vorerst getrennt durchgeführt worden sind. Die Daten der Hydrierung von Methylformiat (MF) sind in der Tabelle 17 zusammengefasst. In der Reaktion **99** ist Heptan als Lösungsmittel genutzt und eine Reaktionszeit von 2 h gewählt worden. Die TON betrug 218 bezüglich des Methanols. In der Folgereaktion **100** ist zu dem Lösungsmittel Decalin übergegangen worden, da dieses wie bereits beschrieben verstärkt standardmäßig verwendet werden sollte. Bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Reaktionszeit konnte eine TON von 451 bezüglich des Methanols registriert werden. Es ist anzumerken, dass sich aufgrund des hohen Siedepunkts und der hohen Wärmekapazität des Decalins die Aufheizphase des JLR deutlich verlängerte.

Neben der Hydrierreaktion von MF wurde ebenfalls die Carbonylierung von Methanol zu MF einmalig durchgeführt und mittels Gaschromatographie qualitativ nachgewiesen. Es wurde eine Modifikation an dem Abgassystem des Reaktors vorgenommen, dass nach Ablauf der Reaktion eine Probe der Gasphase genommen und via Gas-Chromatographie untersucht werden kann, um Auskunft über den verbleibenden CO-Gehalt der Gasphase zu geben. In Anschluss an die Untersuchungen der separierten Reaktionsschritte ist die Methanolsynthese im Batch-Modus in dem JLR durchgeführt worden.

Tabelle 22: Methanolsynthese im Batch-Modus im JLR mit Decalin als Lösungsmittel I.

Nr.	P in mmol	Reaktionszeit in h	RPM* min ⁻¹	TON	TOF h ⁻¹
101	1239	3	900-1000	218	109
102	1236	3	1750	451	56
103	1223	6	1772	585	98

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 1.12 mmol, Promotor (P) Methanol, Base KOMe 30 mmol, Lösungsmittel Decalin 450 mL, Reaktionstemperatur 140 °C, 30 bar CO/H₂ 1:4, 1000 mL JLR.
*Umdrehungen pro Minute der Peripheralradpumpe des JLR.

Unter Nutzung von Decalin als Standardlösungsmittel für die Reaktionen sind diese bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C durchgeführt worden. Für die Untersuchungen wurde der eingestellte Reaktionsdruck mit 30 bar bewusst geringgehalten. Einen wichtigen Faktor stellte die Drehgeschwindigkeit der Peripheralradpumpe dar. Es zeigte sich, dass die Pumpe

Abschlussbericht E4MeWi 2024

sensibel auf mögliche Feststoffablagerungen (beispielsweise Carbonate) reagierte und der Fluss davon stark beeinflusst worden ist. Es ist zu beobachten, dass in den Reaktionen **101**, **102** und **103** der Tabelle 8 mit steigender Drehgeschwindigkeit und zunehmender Reaktionszeit die TON bezüglich des Methanols auf 585 gesteigert werden konnte. Vergleichsweise ist die Reaktion in Heptan als Lösungsmittel untersucht worden, wobei die Mengen des Katalysators, Promotors Methanol und der Base verringert worden sind. Durch eine Akkumulation mehrerer Reaktionsdurchläufe in der Reaktion **104** der Tabelle 23 konnte die Gesamt-TON auf 1684 erhöht werden.

Tabelle 23: Methanolsynthese im Batch-Modus im JLR mit Heptan als Lösungsmittel.

Nr.	P in mmol	Reaktionszeit in h	TON	TOF h ⁻¹
104	624	12	1684	140

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.5 mmol, Promotor (P) Methanol, Base KOMe 15 mmol, Lösungsmittel Heptan 500 mL, Reaktionstemperatur 130 °C, 30 bar CO/H₂ 1:4 im ersten Durchlauf, dann Wechsel zu 1:2, 1772 RPM*, Reaktionsdurchläufe N=4, 1000 mL JLR.
*Umdrehungen pro Minute der Peripheralradpumpe des JLR.

Es fand eine weitere Optimierung der Heizrate und der allgemeinen Bedienungsweise des Reaktors statt. In Decalin als Lösungsmittel konnte in der Reaktion **105** der Tabelle 10 nach 5 h Reaktionszeit eine hohe TON von 1216 bezüglich des Methanols erzielt werden. Die Produktseparation erfolgte im Anschluss destillativ.

Tabelle 24: Methanolsynthese im Batch-Modus im JLR mit Decalin als Lösungsmittel II.

Nr.	P in mmol	Reaktionszeit in h	TON	TOF h ⁻¹
105	593	5	1216	243

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.5 mmol, Promotor (P) Methanol, Base KOMe 30 mmol, Lösungsmittel Decalin 500 mL, Reaktionstemperatur 130 °C, 30 bar CO/H₂ 1:4, 1772 RPM*1000 mL JLR.
*Umdrehungen pro Minute der Peripheralradpumpe des JLR.

Die Produktseparierung wird destillativ durchgeführt und ist daraufhin optimiert worden. Ein Protokoll zur Separation und Recycling des Lösungsmittels (erst Decalin, dann Octanol) durch Filtration ist erstellt worden.

Ein Recycling des Katalysators durch Filtration, Titration der Basenmenge, Substitution verbrauchter Base und Reaktivierung ist in Planung. Die schematische Darstellung ist nachfolgend aufgeführt.

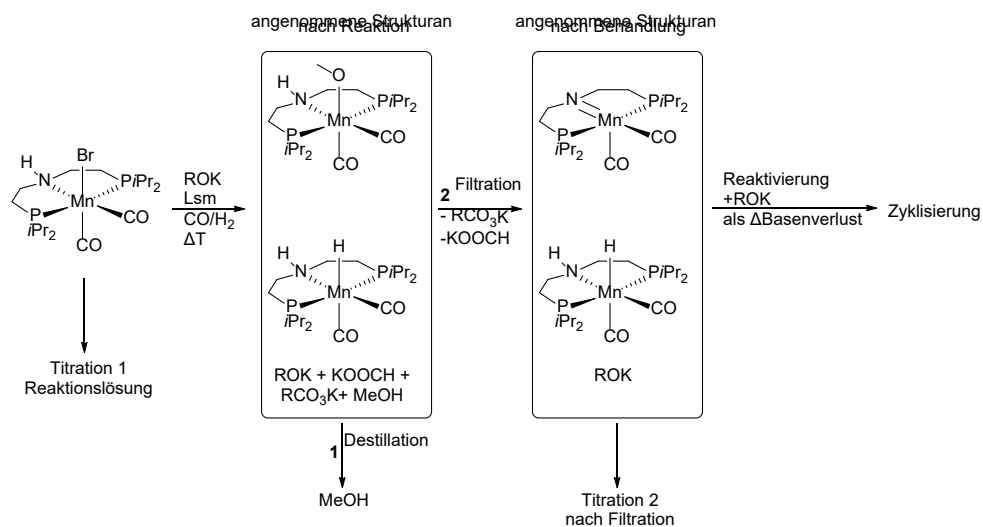


Abbildung 12: Geplanter Ablauf für Katalysatorrecycling.

2.5 Semikontinuierlicher Betrieb, Stabilitätsuntersuchungen und Analysen des Produkt- und Katalysatorstroms

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem batch-Betrieb im JLR sind Reaktionen im semikontinuierlichen Betrieb mit Decalin als Lösungsmittel durchgeführt worden. Unter den genutzten Bedingungen konnten TOF-Werte von 185 h^{-1} (**106**) und 176 h^{-1} (**107**) bezüglich isolierten Methanols erhalten werden.

Tabelle 25: Reaktionen im JLR unter Nutzung von Decalin unter semikontinuierlichen Bedingungen.

Nr.	P in mmol	Reaktionszeit in h	MeOH in g	RPM*	TON	TOF h^{-1}
106	593	6	17.8	900-2000	1110	185
107 ^{a,b,c}	1779	6	50.6	1800	1053	176

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.5 mmol, ^a1,5 mmol, Promotor (P) Methanol, Base KOMe 30 mmol,^b90 mmol, Lösungsmittel Decalin 500 mL, ^cDecalin 450 mL, Reaktionstemperatur 130 °C, 40 bar CO/H₂ Start mit 1:4, dann 1:2 kontinuierlich nachgeliefert via Massendurchflussregler, 1000 mL JLR.
*Umdrehungen pro Minute der Peripheralradpumpe des JLR.

Nach Umstellung auf Octanol als Lösungsmittel ist eine weitere Reaktion durchgeführt worden. Gegenüber Decalin als Lösungsmittel konnte die Aktivität enorm erhöht werden. Unter Einsatz von 1.5 mmol Katalysator wurde eine Menge von 70 g Methanol isoliert. Die bestimmte TOF betrug 166 h^{-1} . Weitere Reaktionen konnten aufgrund des Ausfalls des Bauteils nicht realisiert werden.

Tabelle 26: Reaktionen im JLR mit Octanol unter semikontinuierlichen Bedingungen.

Nr.	MeOH in g	TON	TOF h^{-1}
108	70	1456	166

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 1.5 mmol, Base KOMe 75 mmol, Lösungsmittel Octanol 500 mL, Reaktionstemperatur 130 °C, 40 bar CO/H₂ Start mit 1:2, dann 1:2 kontinuierlich nachgeliefert via Massendurchflussregler, Reaktionszeit 10 h, Reaktionsdurchläufe 2, RPM*= 1800, 1000 mL JLR.
Umdrehungen pro Minute der Peripheralradpumpe des JLR =1800.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Nachdem das Methanol destillativ separiert wurde, sind 15 mL der Reaktionslösung in einen 100 mL Autoklaven transferiert, mit neuer Base versetzt und mit Synthesegas zur Reaktion gebracht worden. Das Ergebnis ist in Tabelle 27 dargestellt.

Der erneute Einsatz des Katalysators konnte demonstriert werden. Es war möglich die Reaktionslösung aus dem JLR zu recyceln und eine gute Aktivität zu erhalten.

Tabelle 27: Recycling der Reaktionslösung aus dem JLR und Test in einer 100 mL Autoklavenreaktion.

Nr.	MeOH in g	TON	TOF h ⁻¹
104	1.8 g	1288	429
Standardreaktionsbedingungen JLR: Katalysator Mn-1 1.5 mmol, Base KOMe 75 mmol, Lösungsmittel Octanol 500 mL, Reaktionstemperatur 130 °C, 40 bar CO/H ₂ Start mit 1:2, dann 1:2 kontinuierlich nachgeliefert via Massendurchflussregler, Reaktionszeit 10 h, Reaktionsdurchläufe 2, RPM*= 1800, 1000 mL JLR. *Umdrehungen pro Minute der Peripheralradpumpe des JLR.			
Standardreaktionsbedingungen 100 mL Autoklav: Katalysator Mn-1 3 mmol/L, Base KOMe 3.8 mmol, Lösungsmittel Octanol 15 mL, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H ₂ 1:4, Reaktionszeit 3 h			

Parallel zu den arbeitspaketübergreifenden Arbeiten ist die Reaktion im JLR weiter optimiert worden. Zu Beginn, nach der letzten Berichterstattung, wurde 1-Octanol als Standardlösungsmittel festgelegt. Die Optimierungsversuche in 1-Octanol sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Hydrierung und Methanolsynthese mit 1-Octanol im JLR.

Nr.	K mmol	Substrat (S)	S mmol	LM mL	B mmol	t in h	CO:H ₂	TON	TOF
109	0.5	Octylformiat	278	450	12.5	6	0:1	465	78
110	1.5	0	0	500	37.5	8	1:2	1625	203
111	4.5	0	0	500	225	8	1:2	970	121
Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 mmol, Base KOMe mmol, Lösungsmittel 1-Octanol mL, Reaktionszeit h, Reaktionstemperatur 130 °C, 40 bar CO/H ₂ , 1000 mL JLR. Umdrehungen der Peripheralradpumpe 1800 rpm.									

In der Reaktion **109**, bei der Hydrierung von Octylformiat, konnte Methanol in einer Ausbeute von ca. 84% isoliert werden. Die Verluste waren bedingt durch die anschließende Destillation und das Totvolumen des JLR. Anschließend erfolgte die Methanolsynthese mit einer Katalysatorbeladung von 3 mmol/L mit K:B= 1:25 (**110**) und 9 mmol/L mit K:B= 1:50 (**111**). Die erhaltenen Werte in **111** sind rechnerisch geringer als die Werte in **110**, was in der hohen Basenkonzentration und Zersetzung von Base und intermediär gebildetem Formiat begründet sein wird.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Tabelle 29: Variation der Basenmenge in der Methanolsynthese mit 2-Ethylhexanol im JLR.

Nr.	B mmol	TON	TOF
112	75	1875	234
113	37.5	1979	247
Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 1.5 mmol, Base KOMe mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol 500 mL, Reaktionszeit 8 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 40 bar CO/H ₂ mit 1:2, 1000 mL JLR. Umdrehungen der Peripheralaradpumpe 1800 rpm.			

Nach der Umstellung auf 2-Ethylhexanol ist das System im JLR erneut untersucht worden. Bei einer Katalysatorbeladung von 3 mmol/L und einem Verhältnis K:B von 1:50 (**112**) und 1:25 (**113**) wurde für die höhere Basenbeladung eine niedrigere TON erhalten. Zersetzung von Base und intermediär gebildetem Formiat wird auch hier ursächlich sein.

Aufgrund neuer Erkenntnisse aus den Autoklavenreaktionen ist anstelle von KOMe als Base KO-2-EtHex verwendet worden, welches *in situ* aus dem Lösungsmittel und KH generiert wurde. Mit der Base ist eine Reaktion durchgeführt und anschließend durch Zugabe weiterer Base die Aktivität wiederhergestellt worden. Dies ist in Tabelle 30 aufgeführt.

Tabelle 30: Test I von KO-2-EtHex in der Methanolsynthese mit 2-Ethylhexanol im JLR.

Nr.	LM mL	Base (B)	p bar	CO:H ₂	TON	TOF
114	500	KO-2-EtHex	30; 40	1:6 / 1:2	3368	211
	530	KO-2-EtHex	30; 40	1:6 / 1:2		
Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 1.5 mmol, Base KO-2-EtHex 22.5 mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol mL, Reaktionszeit 8 h, Reaktionstemperatur 120 °C, bar CO/H ₂ , 1000 mL JLR. Umdrehungen der Peripheralaradpumpe 1800 rpm.						

Zu Beginn der Reaktion wurde mit einem Druck von 30 bar CO:H₂ von 1:6 begonnen, um das System zu aktivieren. Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht worden ist, wurde zu einem Verhältnis von 1:2 bei 40 bar übergegangen. Nach dem ersten Durchlauf kühlte das System ab, das Reaktionsgas wurde entfernt und es wurde die gleiche Menge Base (15 eq) in 30 mL Lösungsmittel zugegeben. Unter den gleichen Bedingungen wurde das System wieder angefahren und die Reaktion durchgeführt. In Summe konnte somit eine TON von 3368 und eine TOF von 211 erhalten werden.

Der Referenzwert, wenn anstelle erneuter Basenzugabe nur 30 mL Lösungsmittel zugegeben worden sind, ist in Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 31: Test II von KO-2-EtHex in der Methanolsynthese mit 2-Ethylhexanol im JLR.

Nr.	p bar	CO:H ₂	TON	TOF
115	30; 40	1:6 / 1:2	2187	137
Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 1.5 mmol, Base KO-2-EtHex 22.5 mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol 500-530 mL, Reaktionszeit 16 h, Reaktionsdurchläufe N=2, Reaktionstemperatur 120 °C, bar CO/H ₂ , 1000 mL JLR. Umdrehungen pro Minute der Umdrehungen der Peripheralaradpumpe 1800 rpm.				

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Ein 5,0-Liter-Jet-Loop-Reaktor (Abbildung 13) des ILS, in den alle bisherigen Erkenntnisse aus Autoklaven und kleineren 1,0-Liter-JLR eingeflossen sind, wurde in Bitterfeld installiert, um das Scale-up des Verfahrens zu beweisen (Konstruktion bei der Firma ILS 08/2023).



Abbildung 13: Stand der Konstruktion des neuen JLR bei der Firma ILS (08/2023).

Die katalytischen Tests wurden wie in Tabelle 32 (Eintrag 116-120) dargestellt durchgeführt.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

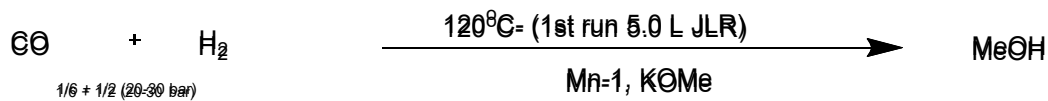
Tabelle 32: Test KOMe (30-35% in MeOH) in der Methanolsynthese mit 2-Ethylhexanol im 5.0 L JLR.

Nr.	Mn-1 (mM/L)	Base (ml) ^a	Base:Cat (eq.)	MeOH (ml)	T (°C)	P (barg)	Solvent	Tot. Liq. Feed (kg)	T (h)	CO/H ₂	Loop Pump (SP%)	TON	TOF
116	2	70.5	20	X	120	20	2 EtHex	3.5	5	1/6+1/2	25	-	-
117	2	50	20	X	120	20-30	2 EtHex	2.7-3.0	6	1/2	15-20	-	-
118	3	180	50	100	120	20-30	2 EtHex	2.43	5	1/2	15-20	-	-
119	3	180	50	100	130	30	2 EtHex	2.5	10	1/2	20-65	-	-
120	3	180	50	X	130	25	2 EtHex	3.1	10	1/6+1/2	33-45	-	-

Standardreaktionsbedingungen: Mn-Katalysator in mM/L, Base (b) 30-35% KOMe in MeOH

Wie gezeigt, dienen die Nullserien als Nachweis des Konzepts in einer industriellen Umgebung. Abbildung 14-15 zeigt den entsprechenden Syn-Gas-Verbrauch und die GC-Analyse. Der detaillierte Betrieb mit konkretem TON/TOF wird zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen, da der Reaktor jetzt im Technikum des LIKAT für weitere Verbesserungen aufgestellt

1.0 L JLR



ist.



Abschlussbericht E4MeWi 2024

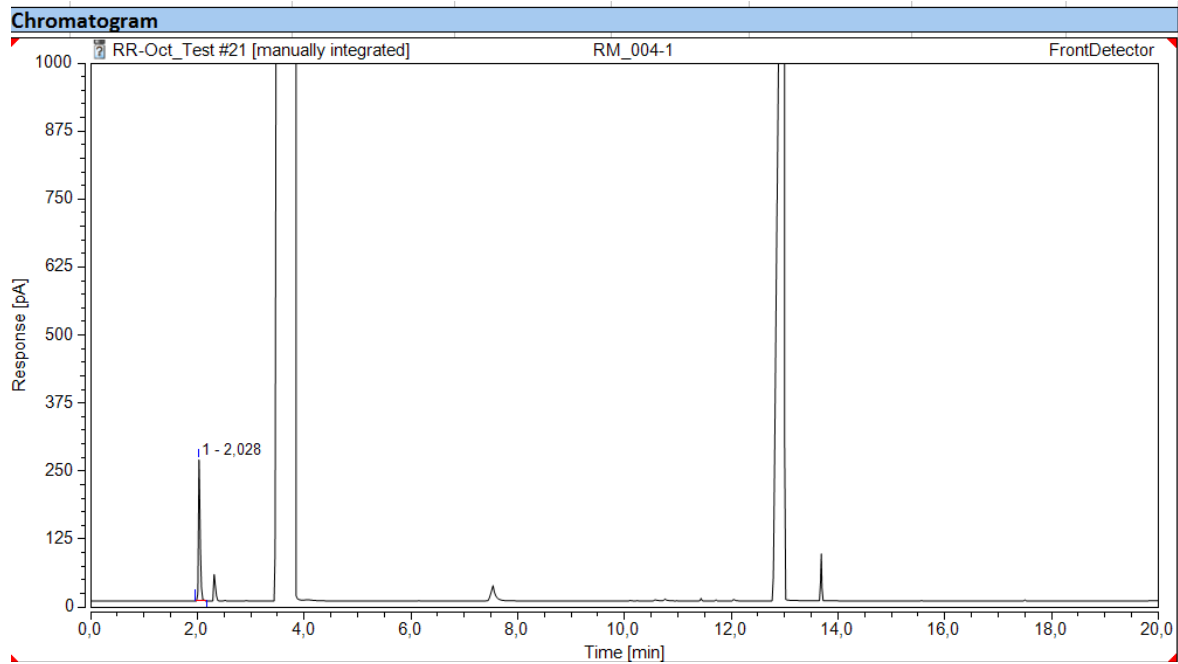


Abbildung 14: GC-Probe aus 5.0 L JLR Betrieb



Abbildung 7: Außenansicht des Containers.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

3. Arbeitspaketübergreifende Arbeiten-I:

Katalysatorentwicklung- und Testung:

Die bereits im Bericht E4MeWi 2021/2022 angekündigte Untersuchungen unsymmetrischer Substitutionen wurde fortgesetzt und die erhaltenen Komplexe in der Reaktion getestet.

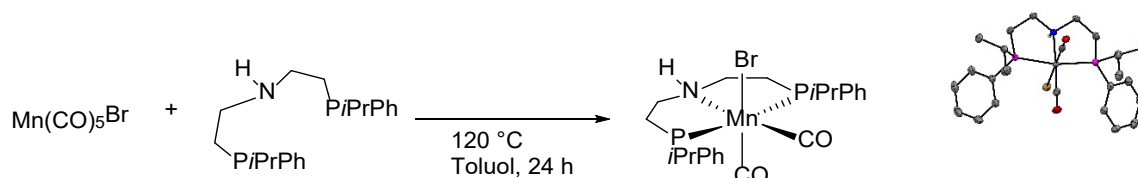


Abbildung 8: Synthesen des gemischten Mn-*i*PrPh-Komplexes mit Kristallstruktur.

Es wurde beobachtet, dass der Mn-*i*PrPh-Komplex in der Methanolsynthese (**1**) nicht inhibiert wurde wie die vorherig getesteten Komplexe. Im Vergleich zum Mn-1-System zeigte sich unter Standardbedingungen eine höhere Reaktionsrate bei der Reaktion im 100 mL Autoklaven. Nach 3 h Reaktionszeit wurde eine *turnover number* (TON) von 963 erreicht, wobei die Geschwindigkeit des Gasverbrauchs signifikant war. Der Vergleich der Gasverbräuche ist in Abbildung 16 aufgetragen.

Tabelle 33: Test der unsymmetrischen Mn-Komplexe in der MeOH-Synthese.

Nr.	Katalysator	n Katalysator mmol	T in °C	TON
1	Mn- <i>i</i> PrPh	0.038	150	963
2	Mn- <i>t</i> BuPh	0.038	150	26
3	Mn- <i>t</i> BuPh	0.02	130-150	0

Standardreaktionsbedingungen: Promotor MeOH 37 mmol, Base KOMe 3.8 mmol, Lösungsmittel Heptan 13.5 mL, Reaktionszeit 3 h, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.

Der Mn-*t*BuPh-Komplex ist im Gegensatz zum Mn-*i*PrPh-Komplex inhibiert worden. Die Synthese des Komplexes ist in Abbildung 2 abgebildet. In einer ersten Reaktion wurde nur eine sehr geringe TON von 26 erzielt. Der verwendete Komplex wies eine weitere Spezies auf, welche mittels Kristallisation abgetrennt wurde. Die reine Spezies, welche in Reaktion **3** untersucht wurde, zeigte keine Reaktion bei 2 unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in Tabelle 32 einzusehen.

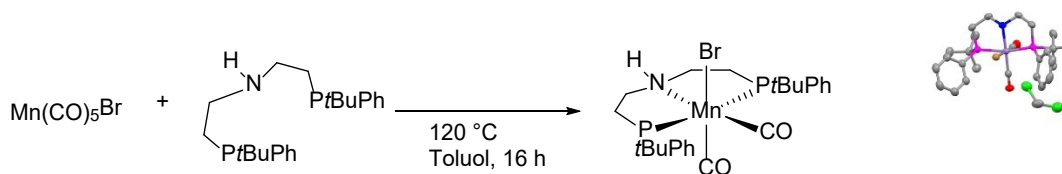
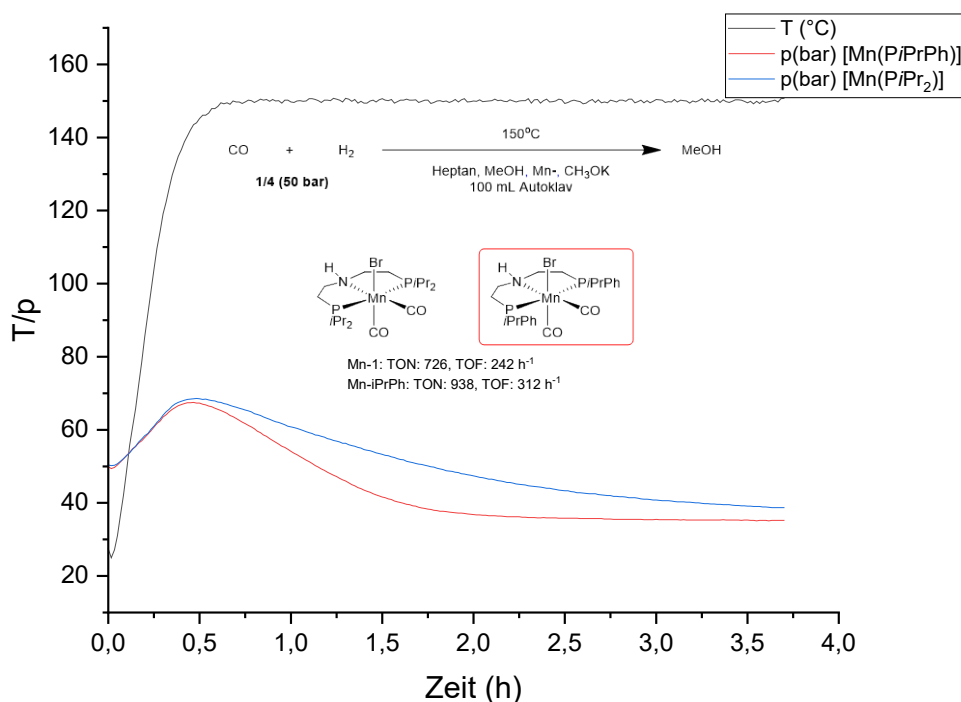


Abbildung 9: Synthese des gemischten Mn-tBuPh-Komplexes mit Kristallstruktur.

Der Gasverbrauch des Mn-*i*PrPh-Komplexes war nach Erreichen der Reaktionstemperatur signifikant. Anhand einer linearen Regression wurde bestimmt, dass der Gasverbrauch des Mn-*i*PrPh-Komplexes gegenüber dem Mn-1-Komplex um den Faktor 1.8 schneller ist.

Abbildung 10: Vergleich der Gasverbrauchskurven von Mn-1 und Mn-*i*PrPh

Aufgrund dieses positiven Ergebnisses ist der Mn-*i*PrPh-Komplex analog zu dem Mn-1-Komplex in einem 300 mL Autoklaven weiter untersucht worden. Die Nutzung der 250 mL Gasbürette, mit der kontinuierlich Reaktionsgas während der Reaktion nachgeliefert werden kann, ist in dem Zwischenbericht E4MeWi 2021/2022 bereits thematisiert worden. Die Ergebnisse der Reaktion sind in der Tabelle 33 aufgelistet.

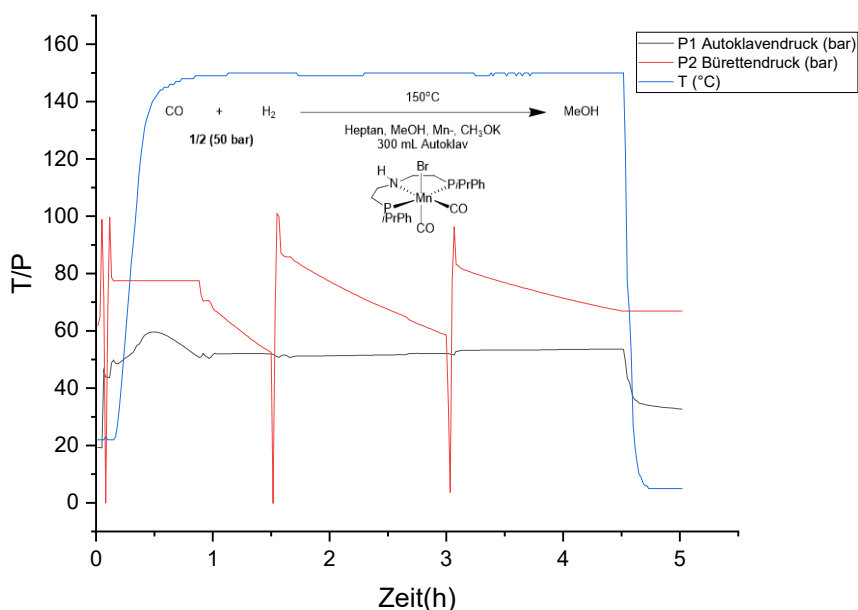


Abbildung 11: Reaktion des Mn-*i*PrPh-Komplexes bei konstantem Gasdruck (CO:H₂ 1:2) im 300 mL Autoklaven.

Die Langzeitversuche des Mn-*i*PrPh-Komplexes im 300 mL Autoklaven sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 dargestellt. Bei einer Gasphasenzusammensetzung von CO:H₂ von 1:2 inhibierte der Komplex zügig, was aus der Gasverbrauchskurve der Gasbürette in Abbildung 4 ersichtlich ist. Nach 4 h Reaktionszeit flachte die Kurve stark ab, woraufhin die Reaktion abgebrochen wurde.

Die Untersuchungen ergaben, dass die Labilität des Mn-*i*PrPh-Komplexes gegenüber CO bei höheren CO-Konzentrationen signifikant ist. Der Mn-1-Komplex erwies sich hingegen als sehr stabil.

Tabelle 34: Reaktion des Mn-*i*PrPh-Komplexes bei konstantem Gasdruck.

Nr.	Verhältnis CO:H ₂	TON	TOF in h ⁻¹	STY in h ⁻¹
4	1:2	73	18	1
5	1:3	458	115	6

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-*i*PrPh 0.177 mmol (100 mg), Promotor MeOH 122 mmol, Base KOMe 17.7 mmol, Lösungsmittel Heptan 95 mL, Reaktionszeit 4 h, Reaktionstemperatur 150 °C, 50 bar CO/H₂, 250 mL Gasbürette, 300 mL Autoklav.

Ausgehend von der höheren Labilität ist in der Reaktion **5** das Gasverhältnis CO/H₂ auf 1:3 verändert worden, um eine höhere Stabilität bei einer hohen Methanolsyntheserate zu erzielen. Die Reaktionsrate konnte deutlich gesteigert werden; eine schnelle Inhibierung fand jedoch ebenfalls statt. Die Reaktion ist ebenfalls nach 4 h abgebrochen worden.

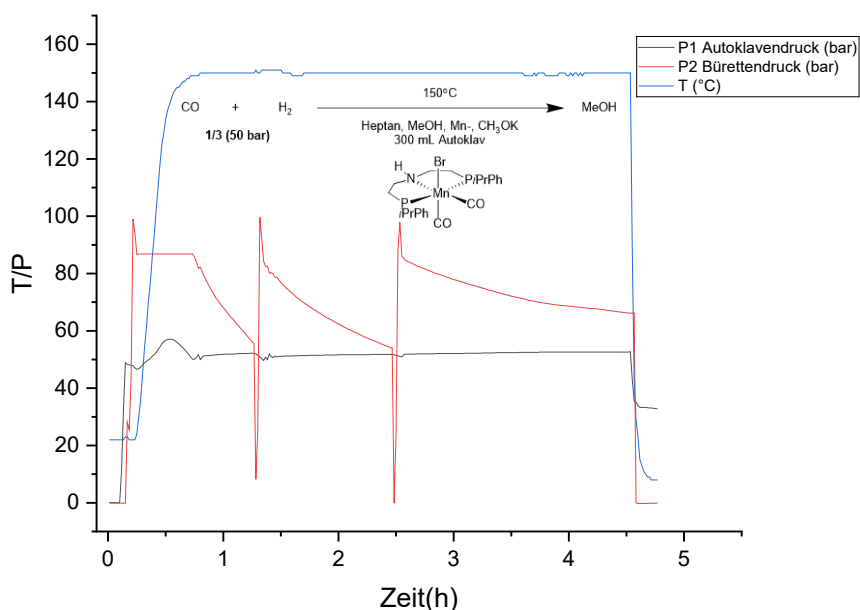


Abbildung 20: Reaktion des Mn-iPrPh-Komplexes bei konstantem Gasdruck (CO:H₂ 1:3) im 300 mL Autoklaven.

Synthese des Mn-1-Katalysators in größerem Maßstab:

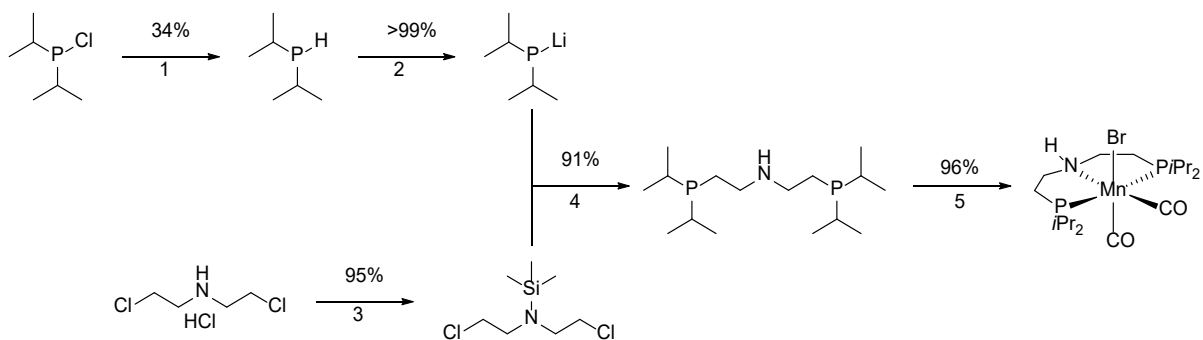
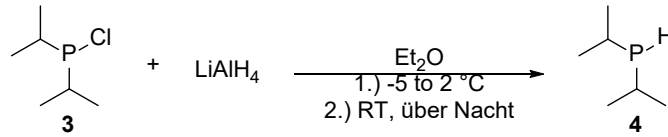


Abbildung 21: Strukturierte Übersicht der Ligand- und Komplexsynthese des Mn-1-Komplexes.

Die Katalysatorsynthese konnte optimiert und der Komplex im ~10 g-Maßstab (11 g) synthetisiert werden. Die einzelnen Schritte mit den entsprechenden Ausbeuten sind der Abbildung 21 zu entnehmen.

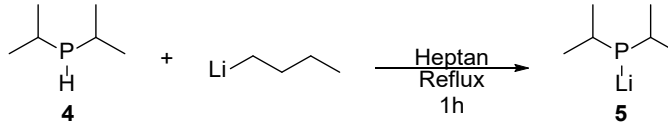
Die geringe Ausbeute in Reaktion 1 (Abbildung 21) resultierte aus einem Verlust des Produkts bei der Isolierung aus einer etherischen Lösung im Vakuum. Durch eine Normaldruckdestillation bei 60 °C lässt sich das Produkt abtrennen und in einer Ausbeute von 78-81 % isolieren. Dies gelang nicht in dem vorliegenden Fall. Generell ist diese Praxis möglich und in kleineren Reaktionsansätzen erprobt.



<i>Reactants</i>			<i>Products</i>	
Formula	C₆H₁₄ClP	AlH₄Li	Formula	C₆H₁₅P
MW	152,60	37,95	MW	118,16
Limiting?	Yes	No	Equivalents	
Equivalents	1,00	0,30	%Completion	100,00%
Sample Mass	24,93g	1,86g	Expected Mass	19,31g
%Weight			Expected Moles	163,39mmol
Molarity			Measured Mass	6,51g
Density	959,00mg/mL		Purity	99,30%
Volume	26,00mL		Product Mass	6,46g
Reactant Moles	163,39mmol	49,02mmol	Product Moles	54,71mmol
Reactant Mass	24,93g	1,86g	%Yield	33,48%

Abbildung 122: Synthese von Diisopropylphosphin.

Durch das Einbringen eines zusätzlichen Syntheseschrittes (2) konnte die Gesamtausbeute des Vorgangs deutlich erhöht werden. Durch den zusätzlichen Reaktionsschritt konnte das Lithiumphosphid rein erhalten und überschüssiges Butyllithium entfernt werden. Nebenreaktionen im weiteren Vorgang konnten damit ausgeschlossen und das Verfahren verbessert werden. (Abbildung 22)



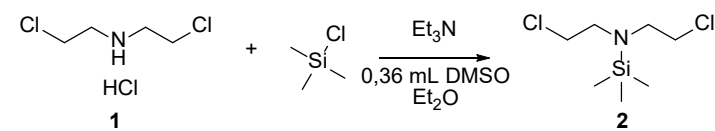
<i>Reactants</i>			<i>Products</i>	
Formula	C₆H₁₅P	C₄H₉Li	Formula	C₆H₁₄LiP
MW	118,16	64,06	MW	124,09
Limiting?	Yes	No	Equivalents	
Equivalents	1,00	1,20	%Completion	100,00%
Sample Mass	6,29g	4,09g	Expected Mass	6,61g
%Weight			Expected Moles	53,23mmol
Molarity		1,60M	Measured Mass	6,60g
Density			Purity	
Volume		39,92mL	Product Mass	6,60g
Reactant Moles	53,23mmol	63,88mmol	Product Moles	53,19mmol
Reactant Mass	6,29g	4,09g	%Yield	99,91%

Abbildung 13: Bildung und Isolation des Lithiumphosphids.

Eine weitere Verfahrensoptimierung gelang in der Teilreaktion 3. Durch chemisch sichere Lagerung des Reaktionsansatzes mit einem Überschuss an Hilfsbase Triethylamin und dem Reaktanten Trimethylchlorosilan über einen längeren Zeitraum konnte die Literatursausbeute von 81% auf 95% erhöht werden. Unter den vorliegenden Randbedingungen konnte keine Zersetzung des sensiblen Reaktionsprodukts erfolgen und eine Ausbeutensteigerung durch

Abschlussbericht E4MeWi 2024

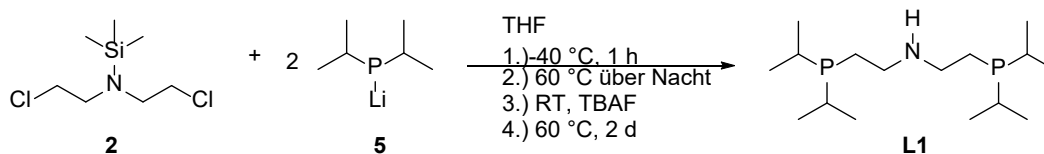
erheblich erhöhte passive Reaktionszeit/Lagerungsdauer erreicht werden. Der Vorgang ist in Abbildung 23 abgebildet.



<i>Reactants</i>			<i>Products</i>		
Formula	C₄H₁₀Cl₃N	C₃H₉ClSi	C₆H₁₅N	Formula	C₇H₁₇Cl₂NSi
MW	178,48	108,64	101,19	MW	214,21
Limiting?	Yes	No	No	Equivalents	
Equivalents	1,00	3,60	3,10	%Completion	100,00%
Sample Mass	15,80g	34,62g	27,77g	Expected Mass	18,96g
%Weight				Expected Moles	88,52mmol
Molarity				Measured Mass	18,08g
Density		856,00mg/mL	726,00mg/mL	Purity	
Volume		40,45mL	38,25mL	Product Mass	18,08g
Reactant Moles	88,52mmol	318,69mmol	274,43mmol	Product Moles	84,39mmol
Reactant Mass	15,80g	34,62g	27,77g	%Yield	95,33%

Abbildung 14: Synthese von N,N-bis(2-chlorethyl)-1,1,1-trimethylsilylamin.

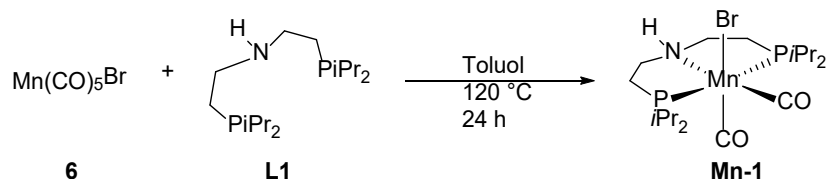
Der Umsatz der beiden isolierten Bausteine zum endgültigen Liganden konnte in Literatúrausbeute (91%) durchgeführt und der Ligand nach Isolation rein erhalten werden. Die Verknüpfungsreaktion ist in Abbildung 24 dargestellt.



<i>Reactants</i>		<i>Products</i>		
Formula	C₇H₁₇Cl₂NSi	C₆H₁₄LiP	Formula	C₁₆H₃₇NP₂
MW	214,21	124,09	MW	305,43
Limiting?	Yes	No	Equivalents	
Equivalents	1,00	2,01	%Completion	100,00%
Sample Mass	5,56g	6,47g	Expected Mass	7,93g
%Weight			Expected Moles	25,96mmol
Molarity			Measured Mass	7,22g
Density			Purity	
Volume			Product Mass	7,22g
Reactant Moles	25,96mmol	52,17mmol	Product Moles	23,64mmol
Reactant Mass	5,56g	6,47g	%Yield	91,07%

Abbildung 15: Verknüpfungsreaktion der Bausteine 2 und 5 zum PNP-Liganden L1.

Die abschließende Bildung des finalen Metallkomplexes aus dem Liganden und dem Metallsalz konnte ebenfalls in hervorragender Ausbeute (96%) erreicht werden. Der Vorgang und die Randbedingungen sind der Abbildung 25 zu entnehmen.



Reactants			Products	
Formula	C₅BrMnO₅	C₁₆H₃₇NP₂	Formula	C₃₂H₆₅BrMnNO₄P₃₄·2-
MW	274,89	305,43	MW	755,64
Limiting?	Yes	No	Equivalents	
Equivalents	1,00	1,02	%Completion	100,00%
Sample Mass	6,37g	7,22g	Expected Mass	17,52g
%Weight			Expected Moles	23,19mmol
Molarity			Measured Mass	11,06g
Density			Purity	
Volume			Product Mass	11,06g
Reactant Moles	23,19mmol	23,65mmol	Product Moles	14,64mmol
Reactant Mass	6,37g	7,22g	%Yield	63,12%

Abbildung 16: Komplexbildung des Mn-1-Komplexes.

Die anschließende Berechnung der Gesamtausbeute erfolgte ohne stöchiometrische Gewichtungsfaktoren.

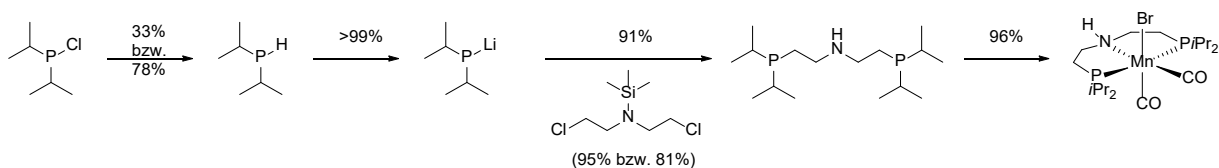
Berechnung mit den Werten aus Abbildung 19:

$$0,33 * 0,999 * 0,95 * 0,91 * 0,96 = \sim 27\%$$

Berechnung mit einer Ausbeute von 78% in Reaktionsschritt 1:

$$0,78 * 0,999 * 0,95 * 0,91 * 0,96 = \sim 65\%$$

Alternative Berechnung:



Berechnung mit dem Wert aus Abbildung 6:

$$0,33 * 0,999 * 0,91 * 0,96 = \sim 29\%$$

Berechnung mit einer Ausbeute von 78% in Reaktionsschritt 1:

$$0,78 * 0,999 * 0,91 * 0,96 = \sim 68\%$$

Synthese des Mn-2-Katalysators (Mn-iPrPh) mit gesteigerter Aktivität in der Reaktion:

Die Synthese des unsymmetrischen Pendants des etablierten Mn-1-Systems erfolgte analog der etablierten und optimierten Route. (Abbildung 19)

In den folgenden Abbildungen sind die Einzelschritte dargestellt:

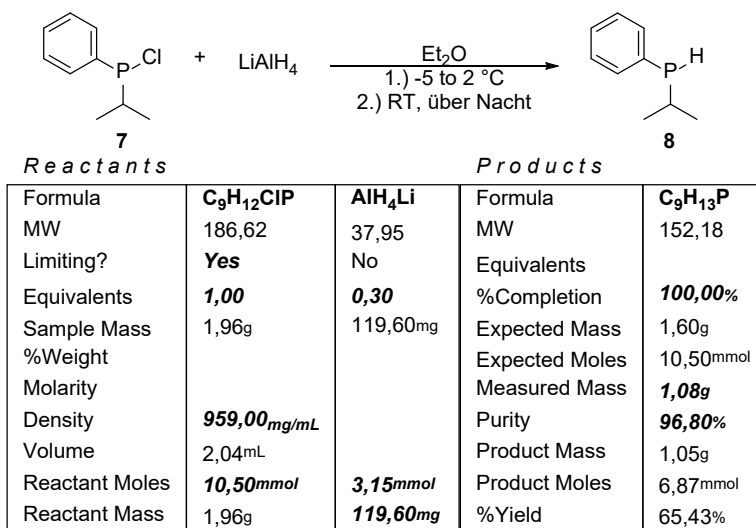


Abbildung 17: Synthese von Isopropylphenylphosphin.

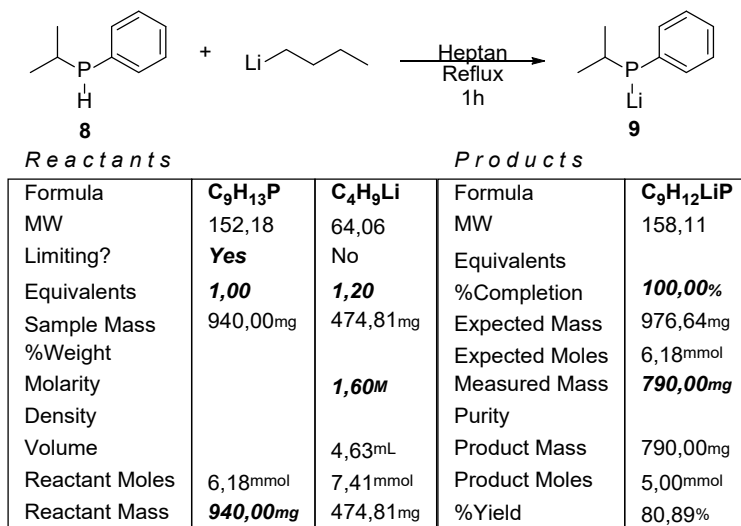
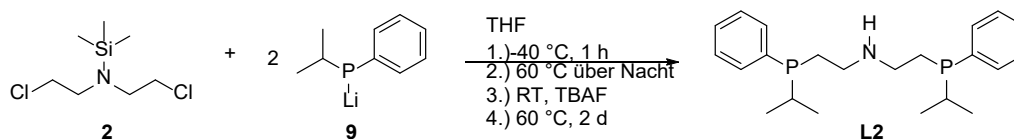
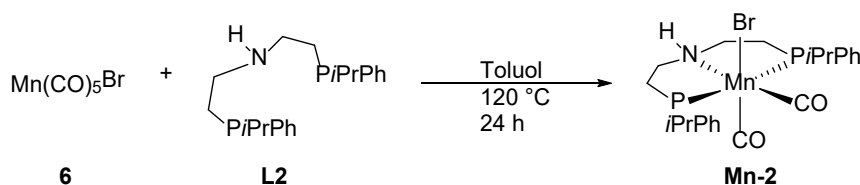


Abbildung 18: Synthese von Lithiumisopropylphenylphosphid.



Reactants		Products		
Formula	C₇H₁₇Cl₂NSi	C₉H₁₂LiP	Formula	C₂₂H₃₃NP₂
MW	214,21	158,11	MW	373,46
Limiting?	Yes	No	Equivalents	
Equivalents	1,00	2,02	%Completion	100,00%
Sample Mass	530,16mg	790,00mg	Expected Mass	924,31mg
%Weight			Expected Moles	2,48mmol
Molarity			Measured Mass	919,50mg
Density	1,02g/mL		Purity	
Volume	519,76mL		Product Mass	919,50mg
Reactant Moles	2,48mmol	5,00mmol	Product Moles	2,46mmol
Reactant Mass	530,16mg	790,00mg	%Yield	99,48%

Abbildung 19: Synthese von PNP-Isopropylphenyl (L2).



Reactants		Products		
Formula	C₅BrMnO₅	C₂₂H₃₃NP₂	Formula	C₄₄H₅₇BrMnNO₄P₃₄^{·2-}
MW	274,89	373,46	MW	891,71
Limiting?	Yes	No	Equivalents	
Equivalents	1,00	1,03	%Completion	100,00%
Sample Mass	646,00mg	903,96mg	Expected Mass	2,10g
%Weight			Expected Moles	2,35mmol
Molarity			Measured Mass	1,28g
Density			Purity	
Volume			Product Mass	1,28g
Reactant Moles	2,35mmol	2,42mmol	Product Moles	1,44mmol
Reactant Mass	646,00mg	903,96mg	%Yield	61,27%

Abbildung 30: Synthese von Mn-Isopropylphenyl (Mn-2).

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Autoklavenversuche:

Begleitend zu der Installation des JLR sind weitere Autoklavenversuche durchgeführt worden, um das Reaktionssystem weiter zu optimieren.

Tabelle 25: Relative Variation der Rührgeschwindigkeit und Einfluss auf die Reaktionsausbeute.

Nr.	Rührgeschwindigkeit rel.	TON	TOF in h ⁻¹
6	0.5	852	284
7	0.1	978	326
Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.038 mmol, Promotor MeOH 37 mmol, Base KOMe 3.8 mmol, Lösungsmittel Heptan 13.5 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 150 °C, 50 bar CO/H ₂ 1:4, 100 mL Autoklav. Kommentar: Die standardmäßig verwendete Rührgeschwindigkeit ist 0.3			

In der Tabelle 35 sind die Ergebnisse der Variation der Rührgeschwindigkeit zusammengefasst. Es wurde gezeigt, dass bei dem Standardsystem eine Verringerung der Rührgeschwindigkeit die Ausbeute verringerte, während eine Erhöhung auf 0.5 gegenüber den Reaktionen bei 0.3 keine Veränderung zeigte. Der Eintrag des Gases in die Flüssigkeit stellt somit einen signifikanten Parameter dar.

Als weiterer Parameter ist die Reaktionstemperatur näher untersucht worden. Die bisher standardmäßig verwendete Reaktionstemperatur von 150 °C erhöhte die Wahrscheinlichkeit der Nebenproduktbildung und verminderte die Langzeitstabilität des Systems. Die Ergebnisse der Temperaturvariationen sind in der Tabelle 36 aufgelistet.

Tabelle 36: Variation der Reaktionstemperatur anhand des Standardsystems.

Nr.	Temperatur in °C	TON	TOF in h ⁻¹
8	120	624	208
9	130	973	324
10	130	981	327
Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.038 mmol, Promotor MeOH 37 mmol, Base KOMe 3.8 mmol, Lösungsmittel Heptan 13.5 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 150 °C, 50 bar CO/H ₂ 1:4, 100 mL Autoklav.			

Die Verminderung der Reaktionstemperatur auf 120 °C senkte die TON und *turnover frequency* (TOF) des Systems um 300 bzw. 100 ab; wobei eine stabile Reaktionsrate erhalten werden konnte. Die Aktivität des Systems ist somit nicht auf 150 °C oder 140 °C beschränkt. Das Verhalten bei 140 °C ist in dem vorangegangenen Bericht erläutert worden.

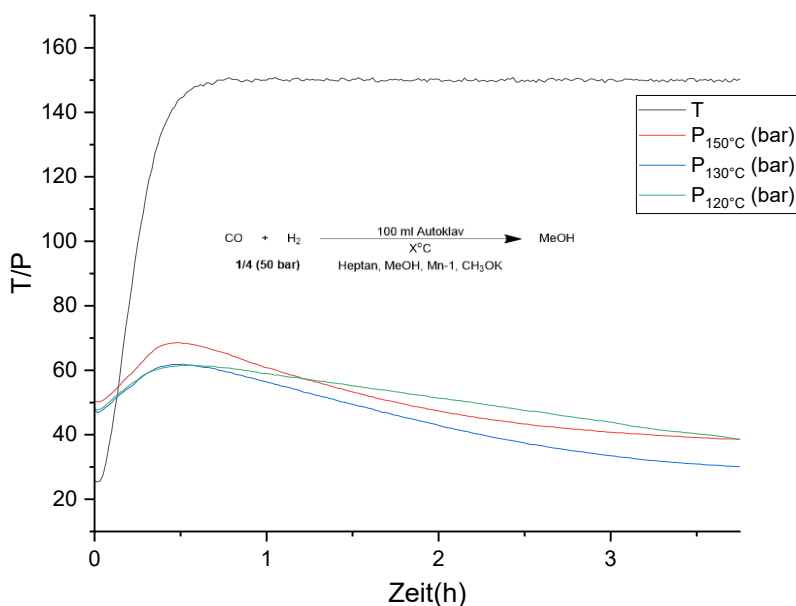


Abbildung 31: Vergleich der Reaktionsraten bei unterschiedlichen Temperaturen.

Um die Reaktionsrate zu erhöhen und den Vorteil vergleichsweise geringer Reaktionstemperaturen zu erhalten, sind weitere Reaktionen bei 130 °C durchgeführt worden. Anhand der Auftragung in Abbildung 7 ist zu erkennen, dass die Reaktionsraten bei 150 °C und 130 °C gleich sind. Die Reaktionen **9** und **10** sind in unterschiedlichen Autoklaven von verschiedenen Experimentatoren durchgeführt worden und wiesen im Rahmen der analytischen Genauigkeit die gleichen Ergebnisse auf. Eine standardmäßige Durchführung folgender Reaktion bei Temperaturen von 130 °C oder höchstens 140 °C erschien den Ergebnissen entsprechend sinnvoll.

Die Untersuchungen des optimalen Lösungsmittelsystems für die Methanolsynthese sind auf Grundlage der aufgetretenen Separationsprobleme, ebenfalls fortgesetzt worden.

Tabelle 37: Variation des Lösungsmittelsystems in der Methanolsynthese.

Nr.	Promotor	Lösungsmittel L	V L in mL	Reaktionszeit t in h	T in °C	TON	TOF h ⁻¹
11^b	MeOH	Octan	13.5	7	150	2290	327
12^b	MeOH	<i>n</i> -Dodecan	13.5	7	150	1090	156
13	x	<i>i</i> -PrOH	15	3	130	1250	417
14^b	x	<i>i</i> -PrOH	15	9	130	2815	313
15	x	<i>n</i> -Octanol	13.5	3	130	1363	454
16	x	2-BuOH	15	3	130	1336	445
17^a	x	<i>n</i> -BuOH	15	2	130	1263	632
18	MeOH	Pentan	13.5	3	130	990	330
19	MeOH	Decalin	13.5	3	130	860	287
20	MeOH	Pentan	13.5	3	140	950	317

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.038 mmol, Base KOMe 3.8 mmol, Reaktionszeit 3 h, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.

^a Reaktionszeit 2 h, ^b Reaktionsdurchläufe N=3

Die Ergebnisse der Lösungsmittelvariation sind in Tabelle 37 zusammengefasst. Aus den vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass Methanol mit Alkanen als Lösungsmittel Azeotrope bildet und eine geringe Löslichkeit des Methanols im Lösungsmittel und vice versa gegeben ist. Darauf aufbauend adressierten die Untersuchungen die Optimierung der Produktseparation von dem Lösungsmittel durch Variation der Polaritäten und eine Verminderung der Azeotropbildung.

Die Verwendung von Pentan in den Reaktionen **18** und **19** erzeugte einen signifikant höheren Druck unter den Reaktionsbedingungen und führte zu einer vergleichsweise hohen Ausbeute bezüglich des Methanols. Eine sehr klare Phasentrennung war nach der Reaktion zu beobachten. Eine destillative Trennung ist aufgrund der Nähe der Siedepunkte nicht möglich und die Verwendung Pentans als Lösungsmittel zu verwerfen. Aus der Untersuchung des Octans als Lösungsmittel ergaben sich keine spezifischen Veränderungen gegenüber dem Heptan-System. Eine Akkumulation von 3 Reaktionsdurchläufen zeigte vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Methanolbildung wie vorherig getestete Heptansysteme. Die Verwendung von *n*-Dodecan als Lösungsmittel zielte auf eine Verminderung der Komponentenlöslichkeit ineinander ab und sollte die destillative Trennung durch Bildung einer erfolgversprechenderen azeotropen Mischung mit Methanol vereinfachen. Nach Abschluss von 3 Reaktionsdurchläufen zeigte sich jedoch, dass die Aktivität der Reaktion in dem Lösungsmittel um die Hälfte gegenüber der Vergleichssysteme absank.

Untersuchungen von Alkoholen sind nach den erfolgsversprechenden Ergebnissen in dem letzten Bericht fortgesetzt worden. Bei der Verwendung von *i*-PrOH als Lösungsmittel ist sowohl in der Einzelreaktion als auch in einem Langzeittest, unter Akkumulation mehrerer Reaktionsdurchläufe, eine hohe Aktivität beobachtet worden (**13**, **14**). Die Untersuchungen von *n*-BuOH (**17**), 2-BuOH (**16**) und *n*-Octanol (**15**) als langkettigem Alkohol zeigten Ergebnisse in der gleichen Größenordnung, wobei in allen Fällen ein erheblicher Gasverbrauch registriert wurde.

Nach Voruntersuchungen bezüglich der Löslichkeit von Methanol in Heptan und Decalin erwies sich Decalin als geeigneteres Lösungsmittel. Es löste sich näherungsweise nur die Hälfte des Methanols in der Decalinphase im Vergleich zur Heptanphase. Eine Untersuchung (**19**) zeigte, dass Decalin eine vergleichbare Aktivität wie die Heptansysteme aufwies. Das Lösungsmittel ist im Folgenden vermehrt als Standardlösungsmittel genutzt worden.

Es ist bekannt, dass der Ru-MACHO-Komplex in der Lage ist, Carbonate zu hydrieren und somit als „CO₂-Fänger“ zu fungieren. Aufgrund der in den vorherigen Berichten bereits beschriebenen Problematik der Carbonatbildung sind Untersuchungen bezüglich des Einsatzes des Ru-MACHO-Komplexes in der Reaktion unternommen worden.

Tabelle 38: Untersuchung von Ru-MACHO bzw. additive Zugabe von Ru-MACHO zu Mn-1.

Nr.	Katalysator	Promotor	Lösungsmittel	Reaktionszeit t in h	T in °C	TON	TOF h ⁻¹
21^d	Ru-Macho	x	<i>i</i> -PrOH	24	130- 150	240	10
22^{a, c}	Mn-1	MeOH	Heptan	7.5	150	2215	295

Abschlussbericht E4MeWi 2024

23^{a, b, e}	Mn-1	MeOH	Heptan	3	120	0	0
Standardreaktionsbedingungen: Katalysator 0.038 mmol, Promotor 37 mmol, Base KOMe 3.8 mmol, Lösungsmittel Heptan 15 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 150 °C, 50 bar CO/H ₂ 1:4, 100 mL Autoklav.							
^a Zugabe von 10 mol% Ru-MACHO bezüglich [Mn], ^b Lösungsmittel 13.5 mL,							
^c Reaktionsdurchläufe N=3, ^d Katalysator 0.036 mmol, ^e Base KOtBu.							

In dem Versuch **21** ist der Ru-Macho Komplex in dem Lösungsmittel *i*-PrOH zur Reaktion gebracht worden. Sowohl bei 130 °C als auch bei 150 °C erfolgte über die Reaktionszeit ein sehr geringer Gasverbrauch. Die geringe Menge gebildeten Methanols kann auch auf die Reaktion der Base KOMe mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Unter der Zugabe von 10 mol% Ru-MACHO-Komplex bezüglich [Mn] in der Reaktion **22** fand die Reaktion unter den gewählten Bedingungen statt. Im Vergleich zu einem Heptansystem ohne [Ru]-Zusatz konnte die Reaktionsrate, erkenntlich an der Gasverbrauchskurve, gesteigert werden. Der Vergleich der entsprechenden Gasverbrauchskurven ist in der Abbildung 8 aufgetragen.

In der Reaktion **23** ist die Temperatur stark abgesenkt worden, um die Grenzen des Systems zu erfassen. Eine Reaktion fand nicht statt, unter den untersuchten Randbedingungen war die gewählte Reaktionstemperatur zu gering.

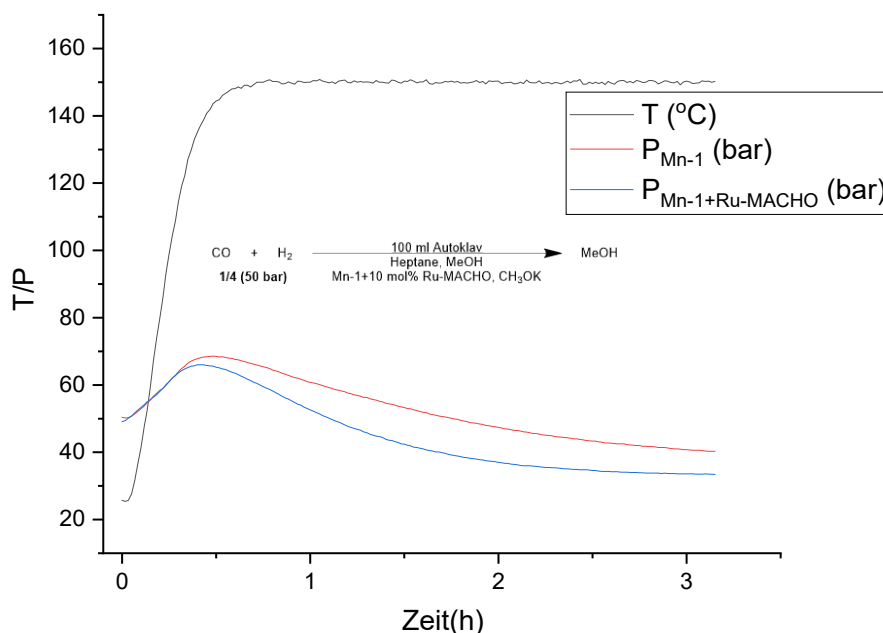


Abbildung 20: Vergleich der Reaktionsraten Mn-1 mit Mn-1 und Ru-MACHO als Additiv.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Arbeitspaketübergreifende Arbeiten-II:

Weitere Katalysatorstruktur entwickelt und getestet worden.

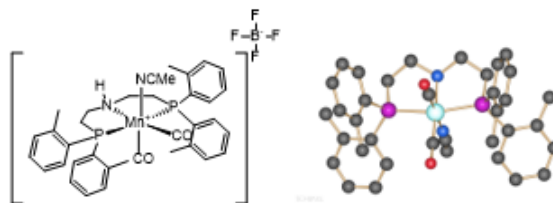


Abbildung 33: Mn-oTol-Komplex in Struktur und Kristallstruktur dargestellt.

Die Synthese des Mn-oTol-Komplexes ist ursprünglich auf Grundlage der Berechnungen des Projektpartners CQ erfolgt. Es wurde eine einzelne Verbindung erhalten, deren vorläufige Kristallstruktur Rückschlüsse auf die Struktur ermöglicht. Diese Kristallstruktur ist Gegenstand weiterer Untersuchungen, um publizierbare Werte zu erhalten.

Tabelle 39: Test des Mn-oTol-Komplexes in der Methanolsynthese.

Nr.	Katalysator	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
1	Mn-oTol	21	10	0
Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) 0.02 mmol, Base KO ^t Bu 3.8 mmol, Lösungsmittel 15 mL Butanol, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H ₂ 1:4, 100 mL Autoklav. *Space-Time-Yield STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit)				

Es konnte in der Untersuchung keine signifikante katalytische Aktivität festgestellt werden (siehe Tabelle 39). Die Struktur führte gegenüber dem Standardsystem Mn-1 zu keiner Verbesserung.

Autoklavenversuche:

Es sind weitere Autoklavenversuche durchgeführt worden, um das Reaktionssystem weiter zu optimieren.

Der Einfluss von Halogenen auf das Reaktionsverhalten sollte untersucht werden. Vor Beginn der Reaktion sind 2 eq KCl, KBr oder KI zugegeben und die Reaktionen im Anschluss analysiert worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 40 zusammengefasst. Die Zugaben ergaben weder einen positiven noch einen negativen Einfluss auf die Reaktion, wodurch eine Inhibierung durch Halogene ausgeschlossen werden konnte. Abweichende Ergebnisse sind mit Spuren von Wasser zu erklären, die mit den Salzen in die Reaktion eingebracht wurden und *in situ* mit der verwendeten Base Methanol generierten.

Tabelle 40: Untersuchung des Einflusses von Halogenen in der Methanolsynthese.

Nr.	Salzzusatz	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
2	2.3 eq KCl	767	256	17
3	2.01 eq KBr	849	283	18
4	2.04 eq KI	847	282	18
Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) 0.038 mmol Mn-1, Base (B) 3.8 mmol KOMe, Promotor (P) MeOH 37 mmol, Lösungsmittel Heptan 13.5 mL, Reaktionszeit 3 h,				

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.
*STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

In weiteren Experimenten sind die Additive Hexanthiol (HexSH) und Phenol getestet worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 40 einzusehen. Das Phenol fungierte als „saurer“ Alkohol und sollte den Carbonylierungsschritt in der Reaktion verbessern. Die Zugabe inhibierte die Reaktion nicht, führte jedoch auch zu keiner signifikanten Verbesserung bzw. Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Aus einer Publikation von Milstein et al (*J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 41, 17284–17291) ist bekannt, dass die Zugabe von HexSH als labiler Ligand die Leistung eines Hydrier-/Reformierungskatalysators erheblich verbessern kann. Der Zusatz von 5% Thiol in Bezug auf die Menge genutzten Promotors Methanol verlangsamte die Reaktion, inhibierte sie jedoch nicht vollständig. Die Verringerung auf 2 eq oder <1 eq führte ebenfalls nicht zu einer Verbesserung. Im Umkehrschluss konnte die Resistenz des Systems gegenüber Schwefelverbindungen getestet und nachgewiesen werden.

Tabelle 41: Untersuchung des Reaktionsverhaltens bei Zugabe verschiedener Additive.

Nr.	Additiv ^a	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
5^a	5% Phenol	874	291	19
6^a	5% HexSH	486	162	10
7	2eq HexSH	625	208	13
8	<1eq HexSH	686	229	15

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) 0.038 mmol Mn-1, Base (B) 3.8 mmol KOMe, Promotor (P) MeOH 37 mmol, Lösungsmittel Heptan 13.5 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.
*STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit). ^aProzent Additiv in Bezug auf Promotormenge P.

Auf Grundlage der bisher gesammelten Erkenntnisse und dem ersten Ansatz, Amine als Promotoren zu verwenden, sind Aminoalkohole als gemischte Promotoren in der Reaktion getestet worden. Die Resultate sind in Tabelle 42 aufgelistet.

Tabelle 32: Untersuchung von Aminoalkohol-Promotoren.

Nr.	Promotor P	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
9	N-(2-Hydroxyethyl)-anilin	296	99	6
10	2-(Methylphenylamino)-ethanol	706	235	15
11^a	2-(Methylphenylamino)-ethanol	662	221	14

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) 0.038 mmol Mn-1, Base (B) 3.8 mmol KOMe, ^aKOtBu, Promotor (P) 37 mmol, Lösungsmittel Heptan 13.5 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.
*STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Es ergab sich, dass die Reaktion zu Beginn sehr langsam ablief und inhibierte, wenn sowohl eine NH- und OH-Funktionalität in dem Molekül vorhanden war. Sobald die NH-Funktion als NMe-Funktion geschützt vorlag, lief die Reaktion analog zu der Verwendung von Methanol als Promotor ab. Eine Verbesserung im Sinne der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit oder Leistung wurde nicht beobachtet.

Basierend auf den Untersuchungen verschiedener Lösungsmittelsysteme, welche in dem Zwischenberichts E4MeWi 2022 erläutert wurden, sind weitere Untersuchungen bezüglich der

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Wahl eines Lösungsmittels durchgeführt worden. Der Einfluss der Lösungsmittel ist in Tabelle 43 aufgelistet.

Tabelle 43: Variation der Lösungsmittel in der Methanolsynthese.

Nr.	L	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
12	Butanol	1085	543	35
13	Pentanol	1218	609	39
14	Hexanol	1186	593	38
15	2-Octanol	590	295	19
16	Glycerin	25	12	1

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) 0.038 mmol Mn-1, Base (B) 3.8 mmol KOMe, Lösungsmittel (L) 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav. *STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Die Alkohole Butanol, Pentanol und Hexanol erwiesen sich als sehr effektiv in der Methanolsynthese, da sie die Promotoreigenschaft des Methanols beinhalten, ohne die Reaktion zu inhibieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als bedeutend höher im Vergleich zum Standardsystem in Heptan. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen mit der Base KOMe kann es *in situ* zu einer Bildung von Methanol kommen, wodurch Abweichungen in den Kennzahlen zu erklären sind. Die Verwendung von 2-Octanol zeigte eine geringe Aktivität in der Reaktion, was auf eine erschwerte Hydrierung akkumulierten, sekundären Octylformiats zurückzuführen ist. Nahezu keine Aktivität resultierte aus der Untersuchung von Glycerin als Lösungsmittel, welches den Katalysator mutmaßlich durch Bildung verbrückter Spezies inhibierte.

Analog zu den letztgenannten Ergebnissen sind in Tabelle 44 Diole als Lösungsmittel getestet worden. Aus den vorherigen Untersuchungen war bekannt, dass Ethylenglycol, mutmaßlich durch Bildung verbrückter Spezies, die Reaktion vollständig inhibierte. Durch Variation der Kettlänge und Verringerung der Dichte von OH-Gruppen ist eine Aktivität bzw. gesteigerte Aktivität erwartet worden.

Tabelle 44: Untersuchung verschiedener Dirole als Lösungsmittel in der Reaktion.

Nr.	L	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
17	Butandiol	94	31	2
18	Hexandiol	433	216	14
19 ^a	Decandiol	432	216	14

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) 0.038 mmol Mn-1, Base (B) 3.8 mmol KOMe, ^aKO^tBu, Lösungsmittel (L) 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav. *STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Während Butandiol noch ein ähnliches Verhalten wie Ethylenglycol zeigte, konnte unter Verwendung von Hexandiol oder Decandiol eine Aktivität erzielt werden. Diese lag unterhalb der Leistung des Standardsystems und die hohen Schmelzpunkte der Komponenten erschwerten die Handhabung. Es konnte gezeigt werden, dass auch Dirole prinzipiell als Lösungsmittel verwendet werden können, diese jedoch eine weit geringere Aktivität zeigten, als zu Beginn angenommen wurde.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Aufbauend auf den vorangegangenen Experimenten ist das Reaktionssystem im Autoklaven mit dem Lösungsmittel Butanol optimiert worden (Tabelle 45). Um andere Nebenreaktionen der Methanolbildung vollständig auszuschließen, ist KO t Bu als Base verwendet worden.

Tabelle 45: Optimierung der Methanolsynthese, dem K:B-Verhältnis, in Butanol.

Nr.	K:B-Verhältnis	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
20	1:25	0	0	0
21	1:50	849	424	27
22	1:100	977	489	32
23^a	1:100	1082	541	35

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) 0.038 mmol Mn-1,^a0.020 mmol Mn-1, Base (B) KO t Bu, Lösungsmittel 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav. *STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen war ein Verhältnis von Katalysator zu Base (K:B) von mindestens 1:50 notwendig, um eine Reaktion zu ermöglichen. Das Optimum wurde bei einem Verhältnis von 1:100 erreicht, wobei mit der Halbierung der Katalysatormenge (**23**) die TOF und STY erheblich gesteigert werden konnte.

Das Lösungsmittel fungiert unter den optimierten Reaktionsbedingungen als Promotor und wird carbonyliert, bevor im Anschluss das gebildete Formiat zu Methanol und Promotor hydriert wird. Der Einfluss der Nucleophilie der Lösungsmittel ist in Tabelle 46 anhand des Beispiels Butanol untersucht worden.

Tabelle 46: Lösungsmiteleinfluss auf die Methanolsynthese- Nucleophilie.

Nr.	L	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
22	Butanol	977	489	32
24	<i>t</i> -Butanol	449	224	14
25	MTBE	0	0	0

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) 0.038 mmol Mn-1, Base (B) KO t Bu 3.8 mmol, Lösungsmittel (L) 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav. *STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Im Vergleich zu der Reaktion **22** erwies sich die Verwendung von *t*-Butanol in der Reaktion (**24**) als bedeutend langsamer, jedoch ebenfalls als praktikabel. Es wurde gezeigt, dass die Nucleophilie und sterische Effekte in den Schritten der Carbonylierung und Hydrierung eine entscheidende Rolle einnehmen. Ist die OH-Funktion durch Methylierung blockiert, wie bei der Verwendung von MTBE (**25**), so konnte keine Reaktion stattfinden. Das System konnte den Ether nicht hydrieren und aufgrund der Abwesenheit geeigneten Promotors kein Methanol generieren.

Als Resultat der vorangegangenen Reaktionen sind die 3 Mn-Komplexe Mn-PPh₂, Mn-*i*Pr₂ (Mn-1) und Mn-*i*PrPh unter den optimierten Bedingungen erneut verglichen worden (Tabelle 47). Entgegen der ersten Annahme, dass nur ein steigender Methanolgehalt im System im Sinne einer Produktinhibierung Einfluss nimmt, zeigte sich die Art der verwendeten Alkoxidbase ebenfalls als sehr relevant. Es wurde direkt mit den vorherig genutzten Standardbedingungen verglichen.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Tabelle 47: Einfluss der Reaktionsparameter auf die verschiedenen Mn-Katalysatoren.

Nr.	Katalysator	L	B	t in h	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
26^{a,b}	Mn-1	Heptan	KOMe	3	623	208	13
27^{a,b}	Mn-1	Heptan	KOtBu	3	665	222	14
22	Mn-1	Butanol	KOtBu	2	977	489	32
28^{a,b}	Mn-iPrPh	Heptan	KOMe	2	612	306	17
29^{a,b}	Mn-iPrPh	Heptan	KOtBu	2.25	567	252	14
30	Mn-iPrPh	Butanol	KOtBu	1.25	791	633	36
31^{a,b}	Mn-PPh ₂	Heptan	KOMe	3	0	0	0
32^{a,b}	Mn-PPh ₂	Heptan	KOtBu	3	577	192	10
33	Mn-PPh ₂	Butanol	KOtBu	2	840	420	21

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) 0.038 mmol, Base (B) 3.8 mmol, Lösungsmittel (L) 15 mL, ^a13.5 mL, ^bVerwendung von MeOH(37 mmol) als Promotor, Reaktionszeit (t), Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav.
*STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Im Zwischenbericht E4MeWi 2021 wurde gezeigt, dass der Mn-PPh₂-Komplex bei sehr langer Laufzeit (60 h) nur eine sehr geringe Aktivität aufwies. Unter Voraussetzung der, zu diesem Zeitpunkt genutzten, Reaktionsbedingungen erwies sich der Komplex als nicht praktikabel. Durch einen erneuten Vergleich konnte jedoch gezeigt werden, dass auch dieser Komplex unter den optimierten Reaktionsbedingungen in der Methanolsynthese aktiv ist. Im Fall des Mn-PPh₂-Komplexe erwies sich die genutzte Base als sehr entscheidend. KOMe (**31**) inhibierte die Reaktion vollständig, während KOtBu die Reaktion in Heptan/MeOH (**32**) ermöglichte. In Butanol (**33**) konnten im Vergleich der 3 Experimente die besten Resultate erzielt werden. Der Vergleich der 3 Mn-Komplexe unter den verschiedenen Bedingungen ergab folgende Sequenz:

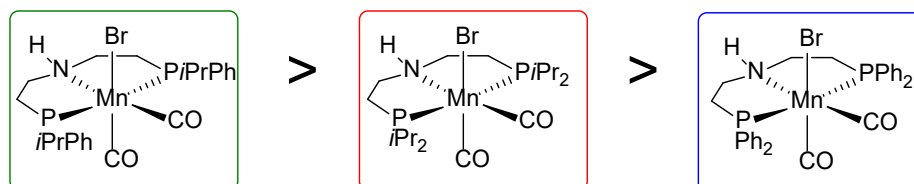


Abbildung 34: Aktivitätssequenz der Mn-Katalysatoren.

In jedem Fall übertraf der Mn-iPrPh-Komplex die Geschwindigkeit und TOF-Werte signifikant. Die kürzeren Reaktionszeiten des Mn-iPrPh-Komplexes resultierten aus einem schnelleren Gasverbrauch und schnellerem Erreichen eines asymptotischen Kurvenverlaufs. Die Wahl von KOtBu als Base erwies sich als wichtig für die Vergleichbarkeit der Strukturen, die Durchführung in Butanol erhöhte in allen Fällen die Aktivität erheblich. Der Vergleich ist zum Zweck der besseren Visualisierung in folgender Abbildung dargestellt.

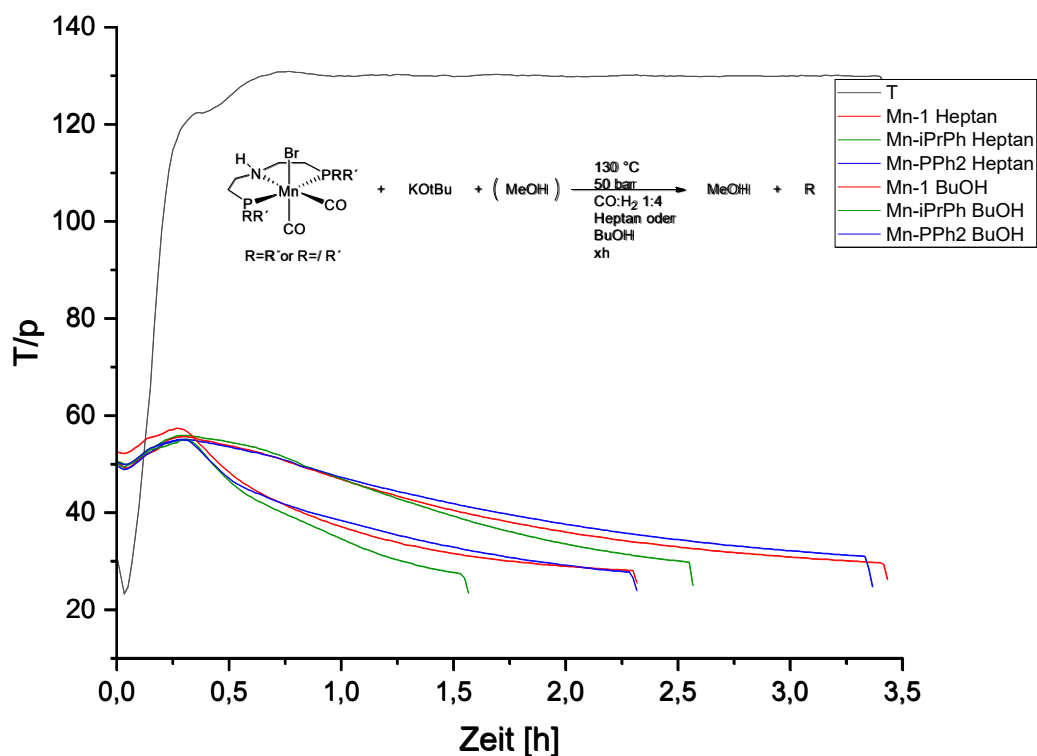


Abbildung 35: Vergleich der Mn-Komplexe in Heptan/MeOH und Butanol unter Verwendung der Base KOtBu.

Nach der Optimierung in Butanol zeigte sich, dass zusätzlich zu Methanol das Nebenprodukt *n*-Butylmethylether entstanden ist. Die Entdeckung war nicht von vornherein möglich, da das Signal der Komponente in der Gaschromatographie auf verschiedenen Säulen exakt identisch mit dem Methanolsignal ist. Die Mengen an Nebenprodukt waren sehr gering, ergeben jedoch die Notwendigkeit das System in einem anderen Lösungsmittel (Hexanol) erneut zu untersuchen, um eindeutige Ergebnisse der gebildeten Methanolsmenge zu erhalten. Ein plausibler Ablauf für die Bildung des Nebenprodukts ist nachfolgend gezeigt.

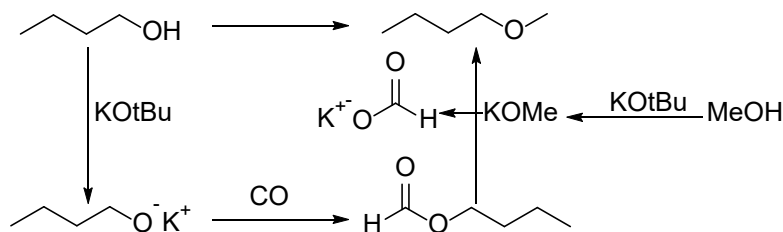


Abbildung 36: Plausibler Reaktionsablauf der Bildung von *n*-Butylmethylether.

Parallel zu den aufgeführten Reaktionen ist ebenfalls in Autoklavenreaktionen die Verwendung von Octanol als Lösungsmittel für die Anwendung im JLR untersucht worden. Aufgrund seines höheren Siedepunktes erwies es sich in Bezug auf eine kommerzielle Anwendung als

Abschlussbericht E4MeWi 2024

praktikabel. In Tabelle 48 ist der Einfluss einer steigenden Menge Methanols im Sinne einer Produktinhibierung näher untersucht worden. Es konnte festgestellt werden, dass mit steigender Menge Methanols, das zu Beginn der Reaktion zugegeben worden ist, die Aktivität des Systems immer weiter absank. Signifikant ist das Ergebnis der Reaktion **38**, in der gezeigt wurde, dass Methanol ab einer Menge, die einer TON von ~3300 entspricht, die Reaktion erheblich inhibierte. Das Ergebnis bestärkt die Notwendigkeit einer systematischen Untersuchung der Reaktion unter kontinuierlichen Bedingungen, um die Produktinhibierung zu umgehen.

Tabelle 48: Untersuchung der Produktinhibierung in der homogenen Methanolsynthese.

Nr.	P mmol	L mL	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
34	7.5	15	1152	384	25
35	15	14.7	1109	369	24
36	30	14.1	1070	357	23
37	60	12.9	900	300	20
38	125	10.3	255	85	6

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) Mn-1 0.038 mmol, Promotor (P) MeOH, Base KOMe 3.8 mmol, Lösungsmittel (L) Octanol, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:4, 100 mL Autoklav. *STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Die Untersuchungen wurden hinsichtlich der molaren Katalysatorkonzentration fortgesetzt, um ein Optimum für die kommerzielle Anwendung zu evaluieren.

Tabelle 49: Variation der molaren Katalysatorkonzentration unter optimierten Reaktionsbedingungen.

Nr.	K in mmol/L	B in mmol	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
39	1.5	1.15	904	301	20
40^a	6	2.25	433	144	9
41	6	4.5	1196	399	26
42	9	6.75	413	137	9

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) Mn-1, Base (B) KOMe (M:B = 1:50), ^a(M:B=1:25) Lösungsmittel Octanol 15 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:2, 100 mL Autoklav. *STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Wie in Tabelle 49 dargestellt, zeigte sich ein Optimum hinsichtlich der Raum-Zeit-Ausbeute unter Verwendung von 6 mmol/L Katalysator mit M:B von 1:50. Eine Verringerung der Basenmenge auf 1:25 führte zu einem bedeutenden Aktivitätsverlust.

Die Basenmenge ist daraufhin weiterhin untersucht und die Ergebnisse in Tabelle 50 zusammengefasst worden.

Tabelle 50: Variation der Basenmenge unter optimierten Reaktionsbedingungen:

Nr.	B in mmol	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
43	2.25 (1:50)	709	236	15
44	1.125 (1:25)	697	232	15
45	0.45(1:100)	630	210	14
46	0.045 (1:1)	30	10	2

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) Mn-1 0.045 mmol (3 mmol/L), Base (B) KOMe, Lösungsmittel Octanol 15 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ 1:2, 100 mL Autoklav. *STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Bei der Standardkonzentration für Testzwecke (3 mmol/l) zeigte sich, dass eine Konzentration K:B von 1:25 ohne signifikanten Verlust der Aktivität möglich ist (**44**). Im Vergleich der Verhältnisse 1:50 (**43**) und 1:100 (**45**) zeigte sich, dass mit zu hoher Konzentration an Base die Menge produzierten Methanols wieder abnimmt. Dies ist mit der basischen Esterspaltung bei Vorliegen hoher Basen- und Intermediatskonzentrationen zu erklären, was in den vorangegangenen Berichten ausführlich erläutert wurde. Lag eine Stöchiometrie K:B von 1:1 vor, so wurden nur sehr geringe Mengen Methanols erhalten, da keine Base in ausreichender Menge für den vorgelagerten Carbonylierungsschritt zur Verfügung stand.

Anschließend erfolgte die Optimierung des Reaktionsdrucks und Vergleich der resultierenden Daten (Tabelle 50). Erwartungsgemäß wurde bei dem Standarddruck 50 bar (**47**) die höchste TON und TOF erhalten. Mit abnehmendem Druck sanken gleichermaßen die Kennzahlen, da sowohl die Gasmenge des Systems als auch die Triebkraft abnahm. Es ist zu bemerken, dass selbst bei 6 bar Reaktionsdruck (**49**) eine TOF von >100 erzielt werden konnte. Als Gegenprobe (**51**) konnte bei Abwesenheit der Reaktionsgase keine Produktbildung festgestellt werden, die nicht aus der Reaktion des Lösungsmittels mit der Base resultierte. Ohne Base wurde keine Produktbildung detektiert (**52,53**).

Tabelle 51: Variation des Drucks unter optimierten Reaktionsbedingungen.

Nr.	p in bar	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
47	50	784	261	17
48	25	503	167	11
49	13	311	103	7
50	6	137	46	3
51	0	48	0	0
52^a	50	0	0	0
53^a	0	0	0	0

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) Mn-1 0.045 mmol (3 mmol/L), Base (B) KOMe 2.25 mmol (K:B = 1:50), Lösungsmittel Octanol 15 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 130 °C, CO/H₂ 1:2, 100 mL Autoklav.
*STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit). ^aReaktion ohne Base

In Hinblick auf eine Kommerzialisierung sind Verdünnungseffekte und der Einfluss des Gesamtdrucks durch Zugabe von Stickstoff im Vergleich mit einer Reaktion bei 40 bar Reaktionsdruck verglichen worden (Tabelle 52).

Tabelle 52: Untersuchung des Verdünnungseffektes mit Stickstoff unter optimierten Reaktionsbedingungen.

Nr.	p in bar	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
54	40	866	288	19
55	40+10 ^a	693	231	15
56	25+25 ^a	491	164	11
57	12+32 ^a	265	88	6

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) Mn-1 0.045 mmol (3 mmol/L), Base (B) 2.25 mmol KOMe, Lösungsmittel Octanol 15 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 130 °C, CO/H₂ 1:2, 100 mL Autoklav. *STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit). ^aVerdünnung mit Stickstoff

Abschlussbericht E4MeWi 2024

In Versuch **54** ist mit einem Reaktionsdruck von 40 bar eine TON von 866 erhalten worden. In diesem Experiment wurde eine neue Fraktion Katalysator getestet. Dies und eine mögliche Abweichung in der Analytik können zu der Abweichung von dem Ergebnis bei 50 bar (**47**) geführt haben. Eine Reproduktion ist im Prozess. In den weiteren Versuchen zeigte sich erwartungsgemäß eine Abnahme der gebildeten Methanolmenge, wobei bei gleicher Menge Reaktionsgas und unterschiedlichen Drücken (Vgl. **48** und **56**) im Rahmen der analytischen Genauigkeit gleiche Ergebnisse erzielt worden sind. Daraus folgernd ist die Menge vorhandenen Reaktionsgases entscheidender als der Gesamtdruck im System.

Abschließend erfolgte die Optimierung der Reaktionstemperatur (Tabelle 53).

Tabelle 53: Variation der Reaktionstemperatur unter optimierten Reaktionsbedingungen.

Nr.	T in °C	TON	TOF (h ⁻¹)	STY*
58	110	160	53	4
59	120	377	126	8
60	140	990	330	21
61	150	766	255	17

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator (K) Mn-1 0.045 mmol (3 mmol/L), Base (B) 2.25 mmol KOMe, Lösungsmittel Octanol 15 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur, 50 bar CO/H₂ 1:2, 100 mL Autoklav. *STY = gMeOH/(gK*Reaktionszeit).

Wie aus vorherigen Untersuchungen bekannt, ist eine Grenztemperatur von ~130 °C notwendig, um eine angemessene Aktivität des Systems zu erreichen. Die Temperatur ist dabei eher relevant für den Schritt der Hydrierung, da die Carbonylierung bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt ist. Die Reaktionen **58** und **59** zeigten, dass die Reaktion prinzipiell auch bei 110 °C und 120 °C abläuft, die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch vergleichsweise sehr gering war. Nach Überschreiten der Standardtemperatur von 130 °C wurde eine maximale Aktivität bei 140 °C erreicht (**60**), bevor diese bei 150 °C wieder absank.

Arbeitspaketübergreifende Arbeiten-III:

In der Tabelle 54 sind die Reaktionen **1-3** zusammengefasst, in denen die Methanolsynthese im System 1-Octanol verglichen worden ist. Das interessante Ergebnis war, dass eine Stagnation der gebildeten Methanolmenge in diesem Versuchsaufbau festgestellt werden konnte. So war das Ergebnis der Reaktion **1** nach 18 h in Bezug auf die *turnover number* (TON) nur doppelt so hoch verglichen mit der Reaktion **2**, welche nach 2 h beendet worden ist. Dabei wurden in der Reaktion **1** nach dem 4. Durchlauf weitere 50 eq Base zugegeben, um die geringer werdende Aktivität wiederherzustellen. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass die hohe Intermediatkonzentration des durch Carbonylierung gebildeten Esters zusammen mit der hohen Basenkonzentration zu einer Zersetzung beider Spezies führte, wodurch die gebildete Menge Methanols niedrig blieb.

Tabelle 54: Methanolsynthese in 1-Octanol mit mehreren Reaktionsdurchläufen.

Nr.	t in h	N=	TON	TOF
1	18	6	1250	416
2	2	1	655	327
3	8	4	1018	339

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.045 mmol, Base KOTBu 2.25 mmol, Lösungsmittel 1-Octanol 15 mL, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ mit 1:2, 100 mL Autoklav.

Das 1-Octanol-basierte System wurde nach der Umstellung auf 1-Octanol als Standardlösungsmittel (Zwischenbericht 2022/2023) genauer untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 55 zusammengefasst.

Tabelle 55: Verschiedene Einflüsse auf das 1-Octanol-basierte System in der Methanolsynthese

Nr.	K mmol	B mmol	t in h	N=	p in bar	TON	TOF
4	0.045	2.25	3	1	50	757	252
5	0.045	2.25	12	4	50	1189	99
6	0.075	1.875	3	1	50	580	193
7	0.075	1.875	3	1	40	505	168
8	0.075	1.875	3	1	50	620	206
9	0.045	1.125	3	1	50	720	240
10	0.045	1.125	3	1	40	636	212
11	0.045	1.125	3	1	40	0	0
12	0.045	1.125	6	2	40	983	163

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 mmol, Base KOMe mmol, Lösungsmittel 1-Octanol 15 mL, Reaktionszeit in h, Reaktionstemperatur 130 °C, CO/H₂ mit 1:2, 100 mL Autoklav.

In der Reaktion **4** sind 10 Gewichtsprozent KOH bezüglich des KOMe zugegeben worden, in Reaktion **5** sind nach dem 3. Durchlauf 50 eq. KOH zugegeben worden. Die Anwesenheit vom trockenen Hydroxid erwies sich nicht als vollständiger Inhibitor für das Reaktionssystem. Eine Verminderung der Basenmenge bei erhöhter Katalysatormenge senkte erwartungsgemäß die erreichte TON in **6**, während eine Verminderung des Drucks von 50 bar auf 40 bar (**6** zu **7**) die

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Produktivität nur geringfügig minderte. Bei der Reproduktion von **6** in der Reaktion **8** konnten etwas bessere Werte erzielt werden. Bei geringerer Katalysatorbeladung und geringerer Basenmenge konnte in den Reaktionen **9** und **10** ein wesentlicher Einfluss auf die Aktivität festgestellt werden. Die Zugabe von 100 μl Wasser in **11** führte zu einer vollständigen Inhibierung. Eine Verdoppelung der TON durch 2 akkumulierte Durchläufe in **12** wurde nicht erreicht.

Eine gesonderte Betrachtung des Hydroxideinflusses auf die Hydrierungsrate ist in Tabelle 56 aufgeführt.

Tabelle 56: Hydroxideinfluss auf die Hydrierung von Octylformiat.

Nr.	Base (B)	B mmol	TON
13	KOtBu	0.375	270
14	KOtBu+KOH	0.375+0.1875	223

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.038 mmol, Base, Substrat Octylformiat 10.01 mmol, Lösungsmittel 1-Octanol 13.2 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 40 bar H₂, 100 mL Autoklav.

Es konnte beobachtet werden, dass die Zugabe von KOH die Hydrierrate geringfügig beeinträchtigte, jedoch nicht zu einer Inhibierung führte.

Im Zuge weiterer Untersuchungen erwies sich das Lösungsmittel 2-Ethylhexanol als bessere Alternative zum 1-Octanol und wurde eingehend untersucht (Tabelle 57).

Tabelle 57: Basisuntersuchungen der Methanolsynthese in 2-Ethylhexanol.

Nr.	TON	TOF
15	313	104
16	402	134
17	701	233
18	712	237

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator 0.045 mmol, Base KOMe 1.125 mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol 15 mL, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 40 bar CO/H₂ mit 1:2, 100 mL Autoklav.

Auf Grundlage der Erkenntnisse aus den Untersuchungen des 1-Octanols ist das Lösungsmittel 2-Ethylhexanol mit unterschiedlichen Trocknungsgraden (Wassergehalt des Lösungsmittels) untersucht worden. Der Wassergehalt betrug nach Bestimmung durch Titration nach dem Karl-Fischer-Verfahren: 400 ppm (**15**), 100 ppm (**16**), 37 ppm (**17**) und 28 ppm (**18**). Der Tabelle 4 ist zu entnehmen, dass erwartungsgemäß die schlechteste Performance mit dem höchsten Wassergehalt erzielt wurde. Ein Wassergehalt von 100 ppm ermöglichte eine TON von 400, während ein Wassergehalt <40 ppm vergleichbare Werte bei einer TON von 700 lieferte.

Analog zu den Untersuchungen des 1-Octanols ist der KOH-Einfluss ebenfalls bei 2-Ethylhexanol betrachtet worden (Tabelle 58)

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Tabelle 48: Einfluss von KOH auf die Methanolsynthese in 2-Ethylhexanol.

Nr.	Base (B)	B mmol	TON
19	KOtBu	0.375	227
20	KOtBu+KOH	0.375+0.0375	237
21	KOtBu+KOH	0.375+0.1875	223
22	KOtBu+KOH	0.375+0.375	209
23	KOtBu+KOH	0.375+0.75	96

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.038 mmol, Base mmol, Substrat Octylformiat 10.01 mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol 13.2 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 40 bar H₂, 100 mL Autoklav.

Die Reaktion **19** diente als Referenzreaktion, in welcher eine TON von 227 erreicht worden ist. Verhältnisse der Basen KOtBu zu KOH von 10:1 (**20**), 2:1 (**21**), und 1:1 (**22**) führten zu Ergebnissen in der gleichen Dimension und bestätigten, dass trockenes KOH keinen Einfluss oder einen sehr geringen Einfluss auf die Reaktion hat. Erst als das Verhältnis KOtBu:KOH 1:2 betrug (**23**), konnte eine signifikante Einbuße in der Aktivität registriert werden.

Parallel zu den genannten Untersuchungen sind Versuche zum Vergleich mit bereits publizierten Daten (Leitner *et al.*, JACS Au **2021**, 1, 130-136) angestellt worden. In Tabelle 59 sind die Vorversuche aufgelistet.

Tabelle 59: Vorversuche I zur Anfertigung des ersten Manuskripts zum neuartigen Mangankomplex Mn-iPrPh.

Nr.	LM mL	Base (B)	B mmol	TON	TOF
24	10/5	NaOtBu	2.5	4	1
25	10/5	NaOtBu	5	0	0
26	4/11	NaOtBu	5	0	0
27	4/11	KOtBu	5	175	59
28	10/5	KOtBu	5	176	59

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.1 mmol, Base mmol, Lösungsmittel EtOH/Toluol, Reaktionszeit 3 h, Reaktionstemperatur 150 °C, 55 bar CO/H₂ mit 1:10, 100 mL Autoklav.

Die Versuche **24-26** erwiesen sich als Fehlschläge, welche im Nachhinein auf die Qualität des verwendeten NaOtBu zurückgeführt werden konnten. Es ist essenziell für die Reaktion, dass die verwendeten Alkoxide eine hohe Reinheit aufweisen. Bei der Verwendung von KOtBu in den Versuchen **27** und **28** sind die gleichen Ergebnisse erzielt worden. Die Komposition des Lösungsmittels erwies sich somit nicht als ausschlaggebend so lange ein alkoholischer Promotor (EtOH) anwesend war.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Nachdem als Ursache für die Fehlschläge die Qualität des vorhandenen NaOtBu identifiziert worden ist, konnten mit neu beschaffter Base die Vorversuche erfolgreich fortgesetzt werden. (Tabelle 60)

Tabelle 60: Vorversuche II zur Anfertigung des ersten Manuskripts zum neuartigen Mangankomplex Mn-iPrPh

Nr.	Katalysator (K)	K mmol	LM mL	B mmol	t in h	TON	TOF
29	Mn-1	0.1	4/11	5	3	206	69
30	Mn-1	0.1	4/11	5	3	211	70
31	Mn-1	0.1	10/5	5	3	191	64
32	Mn-1	0.1	10/5	1	24	234	10
33	Mn-1	0.045	4/11	2,25	3	245	82
34	Mn-iPrPh	0.045	4/11	2,25	3	105	35

Standardreaktionsbedingungen: Mn-Katalysator mmol, Base NaOtBu mmol, Lösungsmittel EtOH/Toluol, Reaktionszeit h, Reaktionstemperatur 150 °C, 55 bar CO/H₂ mit 1:10, 100 mL Autoklav.

Die Versuche wurden auf eine kurze Reaktionszeit optimiert und mit einer vergleichsweise hohen Katalysator- und Basenbeladung begonnen (**29-32**). Die erhaltenen TON-Werte waren vergleichbar in der Dimension um einen Wert von 200. Der Wechsel zu einem höheren Anteil von EtOH in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch verminderte die Leistung mutmaßlich aufgrund von Inhibierung durch ein Überangebot an kurzkettigem Alkohol. Zum Vergleich mit der Literatur ist eine Reaktion für eine Laufzeit von 24 h durchgeführt worden, die im Vergleich nicht erheblich bessere Ergebnisse lieferte, wodurch eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 3 h zulässig war. In den Reaktionen **33** und **34** sind die beiden Katalysatoren unter Literaturbedingungen bei 100 °C verglichen worden, wobei der neuartige Katalysator Mn-iPrPh in der Leistung nur die Hälfte des Mn-1-Katalysators erreichte.

Nach erfolgreichem Abschluss der Vorversuche wurde der neuartige Katalysator Mn-iPrPh mit dem Mn-1-Katalysators systematisch verglichen und die Ergebnisse in Tabelle 61 zusammengefasst.

Bei einem Vergleich unter Standardbedingungen (**35** und **36**) erreichten beide Systeme ähnliche Ergebnisse, wobei in der Gasverbrauchskurve der Vorteil des neuen Katalysatorsystems klar ersichtlich war. Auch bei einer Senkung der Temperatur auf 120 °C erwies sich der neue Komplex als überlegen (**37** und **38**). Die Verwendung des gemischten Liganden verminderte die Stabilität des neuen Komplexes gegenüber CO, was in den Reaktionen **39** und **40** ersichtlich wurde. Bei einem höheren H₂-Partialdruck konnte der neue Komplex wieder bessere Resultate liefern (**41** und **42**). In den folgenden Versuchen wurde auf eine sehr geringe Katalysatorbeladung optimiert, um eine möglichst hohe TON zu erzielen. Der CO-Partialdruck in den genutzten Mischungen erwies sich jedoch als zu hoch, um optimale Werte zu erreichen (**43-46**). Unter Verwendung von CO:H₂ mit 1:10 und einer Reaktionszeit von 6 h wurden die Absolutwerte von TON= 2060 für Mn-1 und TON= 4095 für Mn-iPrPh erreicht (**47** und **48**). Für die Bestimmung der initialen TOF sind beide Reaktionen erneut für die Laufzeit einer Stunde durchgeführt worden und resultierten in TOF= 730 h⁻¹ für Mn-1 und TOF= 1633 h⁻¹ für Mn-iPrPh (**49** und **50**).

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Tabelle 61: Systematischer Vergleich der Mn-Katalysatoren vor dem Hintergrund der 1. Publikation.

Nr.	Mn- iPr ₂ μmol	Mn- iPrPh μmol	b mmol	T 120 °C	T 150 °C	p 55 bar	p 75 bar	p 85 bar	t 3 h	t 6 h	t 1 h	TON	TOF
35	45	0	2.25	-	X	X	-	-	X	-	-	450	150
36	0	45	2.25	-	X	X	-	-	X	-	-	492	164
37	45	0	2.25	X	-	X	-	-	X	-	-	474	158
38	0	45	2.25	X	-	X	-	-	X	-	-	501	167
39	45	0	2.25	-	X	-	X	-	X	-	-	1161	387
40	0	45	2.25	-	X	-	X	-	X	-	-	982	327
41	45	0	2.25	-	X	-	-	X	X	-	-	1538	513
42	0	45	2.25	-	X	-	-	X	X	-	-	1663	554
43	5	0	2.25	-	X	-	-	X	X	-	-	1199	400
44	0	5	2.25	-	X	-	-	X	X	-	-	1164	388
45	5	0	0.5	-	X	-	-	X	-	X	-	1514	252
46	0	5	0.5	-	X	-	-	X	-	X	-	1694	282
47	5	0	0.5	-	X	X	-	-	-	X	-	2060	343
48	0	5	0.5	-	X	X	-	-	-	X	-	4095	683
49	5	0	0.5	-	X	X	-	-	-	-	X	730	730
50	0	5	0.5	-	X	X	-	-	-	-	X	1633	1633

Standardreaktionsbedingungen: Mn-Katalysator in μmol, Base (b) NaOtBu in mmol, 4 mL EtOH, 11 mL Toluol, T in °C, p in bar CO/H₂ (55 bar= 5:50, 75 bar= 25:50, 85 bar= 20:65), 100 mL Autoklav. X = ausgewählte Bedingungen.

Nach Abschluss der Reaktionen zur Anfertigung des ersten Manuskripts sind weitere Untersuchungen des 1-Octanol-Systems durchgeführt worden, bevor zum 2-Ethylhexanol gewechselt worden ist. (Tabelle 62)

Tabelle 62: Optimierungen des Systems in 1-Octanol unter Einfluss verschiedener Additive.

Nr.	t in h	N=	TON	TOF
51	2	1	609	305
52	4	2	551	138
53	6	3	1015	169
54	6	3	1101	183
55	3	1	231	77
56	6	3	1097	183
57	6	3	1048	175
58	6	3	1066	178
59	2	1	547	274

Standardreaktionsbedingungen: Mn-1 Katalysator 0.045 mmol, Base KOtBu 2.25 mmol, Lösungsmittel 1-Octanol 15 mL, Reaktionszeit h, Reaktionsdurchläufe N, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ mit 1:2, 100 mL Autoklav.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Zu Beginn waren Referenzreaktionen für Vergleiche zu erzeugen, wobei der Vergleich nach einem Durchlauf und nach 3 Durchläufen (Abkühlen, Reaktionsgas entfernen, neues Reaktionsgas hinzufügen, erneuter Start der Reaktion) gezogen werden sollte. Dies wurde mit den Reaktionen **51-53** erreicht, wobei es sich bei der Reaktion **52**, dem Abbruch nach 2 Durchläufen, um das Resultat eines technischen Versagens handelte. Das Ergebnis der Reaktion **53** wurde dann in **54** reproduziert. In der Reaktion **55** ist CuCl (2 eq) als Additiv verwendet worden, woraufhin die Performance massiv beeinträchtigt wurde. In einem Folgeversuch mit CuCl mit 3 Wiederholungen (**56**) konnte jedoch ein vergleichbares Ergebnis wie ohne Additiv erzielt werden, weshalb es sich bei **55** mutmaßlich um einen Ausreißer handelte. In der Reaktion **57** wurde MnCO₅Br (2 eq) und in **58** Mn₂CO₁₀ (2 eq) als Additiv verwendet, wodurch es in beiden Fällen zu keiner Verbesserung oder weniger ausgeprägten Verlangsamung der Reaktion kam. Die Zugabe von Ti(O-Oct)₄ zum Abfangen von Wasser (**59**) beeinträchtigte die Reaktion nicht signifikant, aber verbesserte sie auch nicht.

Aufgrund großer Differenzen zwischen den Reaktionsbedingungen zu Beginn des Projekts und den angepassten Reaktionsbedingungen ist eine Auswahl von Katalysatoren erneut untersucht worden, wobei Hexanol als Lösungsmittel für das Vergleichssystem genutzt worden ist. (Tabelle 63)

Tabelle 63: Vergleich verschiedener Mn-Katalysatoren unter optimierten Reaktionsbedingungen.

Nr.	Katalysator (K)	TON	TOF
60	Mn-1	558	279
61	Mn-iPrPh	249	124
62	Mn-PPh ₂	281	140
63	Mn-Cy ₂	498	249
64	Mn-Et ₂	217	109
65	Mn-Et ₂	228	114
66	Mn-Milstein	16	8

Standardreaktionsbedingungen: Mn-Katalysatoren 0.045 mmol, Base KOtBu 1.13 mmol, Lösungsmittel Hexanol 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ mit 1:2, 100 mL Autoklav.

In dem Vergleich erwies sich der Mn-1-Katalysator als das beste System (**60**), während Mn-iPrPh (**61**) und Mn-PPh₂ (**62**) durch den höheren CO-Partialdruck inhibiert wurden. Der Komplex Mn-Cy₂ (**63**) zeigte eine hohe Aktivität, während Mn-Et₂ (**64** und **65**) eine geringe Performance zeigte. Der Mn-Milstein-Komplex war für die Reaktion ungeeignet (**66**).

Ausgehend von den vorherigen Versuchen sollte die Menge genutzter Base weiter verringert werden, um die Stabilität und Performance des Systems zu erhöhen. In den Reaktionen **67-70** der Tabelle 64 konnte gezeigt werden, dass bei zwei verschiedenen Katalysatorbeladungen und Verhältnissen von Katalysator:Base (K:B) von 1:10 oder 1:25 vergleichbare Ergebnisse in der Reaktion erzielt werden konnten und eine weitere Reduktion der Basenbeladung möglich ist.

Tabelle 64: Variation der Katalysator- und Basenmenge in 2-Ethylhexanol.

Nr.	K mmol	B mmol	TON	TOF
67	0.045	0.45	592	296
68	0.045	1.13	523	262
69	0.075	0.75	545	272
70	0.075	1.88	569	284

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 mmol, Base KOtBu mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ mit 1:2, 100 mL Autoklav.

Parallel zu Untersuchungen, um die Basenmenge zu verringern, sind auch Reaktionen durchgeführt worden, um die Base durch geeignete Substituenten ersetzen zu können. (Tabelle 65)

In der Reaktion **71** wurde erfolglos Ti(OiPr)₄ getestet, welches durch das Reaktionsgas in den Prozess eingetragenes Wasser entfernen und selbst als Carbonylierungsreagenz agieren sollte. Auch unter Zugabe einer minimalen Menge Base zur Aktivierung des Katalysators blieb eine Reaktion aus (**72**). Eine Erhöhung der Zugabe der Base im Vergleich zum Additiv führte zu einer Reaktion (**73**). Eine weitere Erhöhung der Basenmenge (**74**) oder Erhöhung der Basenmenge und der Zugabe von W(CO)₆ als Carbonylierungsreagenz (**75**) verschlechterte die Performance. Eine alternative Titanspezies führte zum Einbruch der Aktivität (**76**). Gleiche Ergebnisse wurden bei der Untersuchung von Aluminiumverbindungen gefunden (**77** und **78**), wobei diese wiederholt werden müssten, da die Qualität der getesteten Komponenten infrage zu stellen ist.

Tabelle 65: Untersuchung von Baseneinfluss und Substitutionsmöglichkeiten in der MeOH-Synthese.

Nr.	Base (B)	B mmol	TON	TOF
71	Ti(OiPr) ₄	1.13	0	0
72	KOtBu+Ti(OiPr) ₄	0.09+1.13	0	0
73	KOtBu+Ti(OiPr) ₄	0.45+0.45	485	242
74	KOtBu+Ti(OiPr) ₄	1.13+0.45	395	197
75	KOtBu+Ti(OiPr) ₄	1.13+0.45	355	177
76	KOtBu+TiCp ₂ Cl ₂	0.9+0,45	75	37
77	Al(OtBu) ₃	0.45	0	0
78	KOtBu+Al(OtBu) ₃	0.45+0.225	7	4

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.045 mmol, Base mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ mit 1:2, 100 mL Autoklav.

Die Grenzen der Katalysator- und Basenbeladung in der Methanolsynthese sind untersucht und in Tabelle 66 zusammengefasst worden.

Es wurde von Katalysatorbeladungen von 1 mmol/L, 5 mmol/l und 10 mmol/L ausgegangen und jeweils ein Verhältnis K:B von 1:5, 1:10 und 1:15 untersucht. Bei einer Katalysatorbeladung von 1 mmol/L war ein Verhältnis von K:B von mindestens 1:10

Abschlussbericht E4MeWi 2024

notwendig, um die Reaktion zufriedenstellend durchführen zu können (**80**). In allen anderen Fällen führte bereits ein K:B Verhältnis von 1:5 zu guten Ergebnissen. Entsprechend der steigenden Katalysatorbeladung sank die erreichbare TON erwartungsgemäß. Durch die erfolgreichen Versuche konnte eine geringere Basenbeladung als bisher angenommen für die Reaktionen genutzt werden.

Tabelle 66: Verschiedene Katalysatorbeladungen und K:B Verhältnisse.

Nr.	K mmol	B mmol	TON	TOF
79	0.015	0.075	40	20
80	0.015	0.15	564	282
81	0.015	0.23	549	275
82	0.075	0.38	475	237
83	0.075	0.75	503	252
84	0.075	1.13	504	252
85	0.150	0.75	359	180
86	0.150	1.5	347	173
87	0.150	2.25	364	182
88	0.150	2.25	377	189

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 mmol, Base KOMe mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H₂ mit 1:2, 100 mL Autoklav.

Eine weitere Systemoptimierung sollte durch eine vorgelagerte Aktivierung des Katalysators durch KHBET₃ erreicht werden. Der Einfluss der Reagenz wurde ausgeweitet, indem es neben der Aktivierung des Komplexes auch zur *in situ* Bildung der Base Kalium-2-Ethylhexanolat (KO-2-Ethex) genutzt wurde. Unter Nutzung dieses Systems ist der Temperatureinfluss auf das System ebenfalls neu evaluiert worden. Die Ergebnisse sind der Tabelle 67 zu entnehmen.

Tabelle 67: Untersuchungen des Baseneinflusses der Aktivierungsreagenz KHBET₃.

Nr.	K mmol	Base (B)	B mmol	T in °C	TON	TOF
89	0.075	KHBET ₃ +KOMe	0.15+0.38	130	506	253
90	0.075	KHBET ₃	0.38	130	500	250
91	0.075	KHBET ₃	0.38	125	379	190
92	0.075	KHBET ₃	0.38	120	262	131
93	0.075	KHBET ₃	0.38	115	176	88
94	0.075	KHBET ₃	0.38	110	105	52
95	0.045	KHBET ₃	0.38	130	604	302
96	0.045	KHBET ₃	0.14	130	485	242
97	0.045	KHBET ₃	0.14	120	237	119

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 mmol, Base mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur in °C, 50 bar CO/H₂ mit 1:2, 100 mL Autoklav.

Eine Aktivierung und anschließende Zugabe von KOMe als Base führte zu Ergebnissen in der gleichen Dimension wie in Tabelle 14 aufgeführt (**89**). Wurde nur KHBET₃ als Aktivierungsreagenz und Base verwendet, so konnte die Performance reproduziert werden.

Abschlussbericht E4MeWi 2024

Mit abnehmender Temperatur sank auch die Aktivität des Systems (**90-94**). Von 130 °C zu 120 °C halbierte sich die Reaktionsleistung. In einem Bereich von 110 °C bis 130 °C arbeitete das System jedoch stabil, wodurch eine Anpassung der Reaktionstemperatur an Langzeitstabilitätsanforderungen ermöglicht werden kann. Eine Verminderung der Katalysatorbeladung auf 3 mmol/L erzielte ebenfalls gute Ergebnisse (**95**), wobei die Basenbeladung auf 1:3 herabgesetzt werden konnte (**96**) und auch eine Verminderung der Temperatur auf 120 °C bei dieser geringen Beladung möglich war (**97**).

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Tabelle 15 sind zwei weitere Basensysteme untersucht und in Tabelle 68 zusammengefasst worden. In der Reaktion **98** sollte getestet werden, ob KBH_4 bei den hohen Reaktionstemperaturen ebenfalls in der Lage ist, *in situ* ein Alkoxid zu erzeugen. Diese These konnte widerlegt werden, da erst nach Zugabe einer äquivalenten Menge von KOMe eine Reaktion eintrat (**98**). Die Verwendung von KH, welches *in situ* KO-2-EtHex generierte (**99**), erzielte vergleichbare Ergebnisse wie die vorherigen Reaktionen.

Tabelle 68: Test alternativer Basen im optimierten Katalysatorsystem.

Nr.	Base (B)	B mmol	TON	TOF
98	$\text{KBH}_4 + \text{KOMe}$	0.38+0.38	472	236
99	KO-2-EtHex (KH)	0.38	492	246

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator Mn-1 0.075 mmol, Base mmol, Lösungsmittel 2-Ethylhexanol 15 mL, Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 130 °C, 50 bar CO/H_2 mit 1:2, 100 mL Autoklav.

Als Vorbereitung auf weitere Reaktionen im JLR wurden Methylformiat und Octylformiat in Autoklavenreaktionen hydriert. In den Reaktionen **100** und **101** wurden nach 3 h Reaktionszeit Werte von TON= 1561 und TON= 1065 für Methanol erhalten, wobei der Wert für Methylformiat struktur-chemisch bedingt natürlich höher ist. In den Reaktionen **102** und **103** wurde nach dem ersten Durchlauf jeweils Substrat nachgeliefert und die Reaktion für weitere 7 h durchgeführt.

Tabelle 69: Aufflistung von Reaktionen zur Formiathydrierung.

Nr.	Katalysator (K)	Substrat (S)	LM mL	t in h	N=	TON	TOF
100	Mn-1	Methylformiat	13.5	3	1	1561	520
101	Mn-1	Octylformiat	10.6	3	1	1065	355
102	Mn-1	Octylformiat	10.6	4+7	2	1934	176
103	Mn-1	Methylformiat	13.5	4+7	2	2858	260

Standardreaktionsbedingungen: Katalysator 0.038 mmol, Base KOtBu 3.8 mmol, Substrat 24.5 mmol, Lösungsmittel 1-Octanol mL, Reaktionszeit h, Reaktionsdurchläufe N, Reaktionstemperatur 130 °C, 45 bar CO/H_2 mit 1:8, 100 mL Autoklav.

4. Fazit und Ausblick

Im LIKAT wurden die folgenden wissenschaftlichen Verbesserungen vorgenommen:

- Veränderung der nukleophilen Promotoren (-NH) zu Alkoholen(-OH)!!
- Ersetzen der festen Base K_3PO_4 durch eine lösliche organische Base (t-BuOK, KOMe)
- Umstellung des Lösemittelsystems auf hochsiedende Alkohole (1-Octanol, 2 EtHex)
- Synthese und Entwicklung eines Mn-2-Komplexes mit überlegenen TOF's (Veröffentlichung)
- Prozess-Scale-up von 2-ml-Vials auf 100-, 300- und 2000-ml-Batchautoklavreaktoren
- Scale-up auf ein neues Jet-Loop-Reaktorkonzept von 1 L und weiter bis 5 L
- Katalysatorherstellung (Mn-1-Komplex) bis zu 10 g im Labor
- Arbeitsablauf für die Destillation und Analyse des Produkts (MeOH)

5. Energieberechnung und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit:

Eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung war nicht Bestandteil des Projektes. In Zusammenarbeit mit unseren Projektpartnern (Ruhr-Universität Bochum). Die folgenden Energieberechnungen wurden durchgeführt, um einen experimentellen und theoretischen Einblick in den Gesamtenergieaufwand für die MeOH-Produktion zu erhalten.

LIKAT
$CO_2/H_2O \rightarrow Syngas \rightarrow MeOH \rightarrow \text{reines MeOH}$
RUB: <ul style="list-style-type: none"> • Energiebedarf für Herstellung von 1 mol Syngas • 10 Elektrolysezellen, 300 cm² pro Zelle mit 100 mA/cm² • 7,7 kWh/Nm³ Synthesegas bzw. 47,7% Energieeffizienz bei 2:1 H₂:CO <p>→ 0,52 kWh/molMeOH-Equ (MeOH-Equiv: 2H₂:CO)</p>
LIKAT: <ul style="list-style-type: none"> • Volumen Reaktor <ul style="list-style-type: none"> ◦ 1.0 L • Druck, Temperatur (beste Bedingungen) <ul style="list-style-type: none"> ◦ bei Druckdifferenz: Kompressionskosten kalkulieren ◦ 120°C, 20-30 bar • nach Initiationsphase: <ul style="list-style-type: none"> ◦ Reaktionsrate für 1h (STY) ◦ 13 (kg/Cat.kg*h) • Methanolreinheit im Produktstrom (ca. 20-30% + org LM) → 98% <ul style="list-style-type: none"> ◦ falls Destillation: Energiekosten pro mol MeOH kalkulieren ◦ 1-Octanol-MeOH: 0.0214 kWh/mol MeOH

Abschlussbericht E4MeWi 2024

RUB/LIKAT-Route:

$CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2/CO$ Energieverbrauch: 7,7 kWh/Nm³

Umrechnung Nm³ Syngas in mol Syngas:

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{1000l}{22,41 \text{ mol/l}} = 44,6 \text{ mol/Nm}^3$$

da 1 Equivalent MeOH = 2 mol H₂ + 1 mol CO → 1/3

$$\frac{44,6 \text{ mol/Nm}^3}{3} = 14,87 \text{ mol Syngas/Nm}^3$$

Umrechnung kWh/Nm³ in kWh/mol-Syngas

$$7,7 \frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3} \div 14,87 \frac{\text{mol}}{\text{Nm}^3} = 0,52 \frac{\text{kWh}}{\text{mol}}$$

6. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Von Beginn des Projekts an wurde die Verwendung von -NH-Promotoren untersucht und bald durch -OH-Promotoren ersetzt. Dies verbesserte, wie oben in unseren detaillierten Ergebnissen gezeigt, den gesamten MeOH-Syntheseprozess, da es aufgrund der Anwesenheit einer -OH-Gruppe eine autokatalytische Wirkung hatte. Obwohl anfangs viele Arten von -NH-Promotoren verwendet wurden, waren in dieser Richtung keine weiteren Verbesserungen möglich.

7. Arbeitspräsentation während des Projekts

Seit Beginn des Projekts wurden alle Ergebnisse und Daten mit den beteiligten Partnern geteilt und besprochen. Jeden Monat waren Online-Meetings geplant, um den Fortschritt und die nächsten wichtigen Schritte zu besprechen. Alle Daten wurden über einen gesicherten Cloud-Speicher mit allen Sicherheitsfunktionen geteilt. Es gab auch Vor-Ort-Besuche bei LIKAT und Bitterfeld, um den MeOH-Betrieb in 1,0 und 5,0 L JLR zu besichtigen.

8. References

- (1) Bertau, M.; Offermanns, H.; Plass, L.; Schmidt, F.; Wernicke, H.-J. *Methanol: the basic chemical and energy feedstock of the future*; Springer, 2014.
- (2) Sen, R.; Goepfert, A.; Surya Prakash, G. Homogeneous hydrogenation of CO₂ and CO to methanol: the renaissance of low-temperature catalysis in the context of the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* (42), e202207278.
- (3) Chang, C.; Lang, W. Mobil Oil Company. *US Patent* **1977**, 4025575.
- (4) Yang, M.; Fan, D.; Wei, Y.; Tian, P.; Liu, Z. Recent progress in methanol-to-olefins (MTO) catalysts. *Advanced materials* **2019**, *31* (50), 1902181.
- (5) Olah, G. A.; Goepfert, A.; Prakash, G. S. *Beyond oil and gas: the methanol economy, third, updated and enlarged edition*; John Wiley & Sons (US), 2018.
- (6) Friedrich, A. *Methanol-Chemie und Energierohstoff*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo: 1986.
- (7) Olah, G. A.; Goepfert, A.; Prakash, G. S. *Beyond oil and gas: the methanol economy*; John Wiley & Sons, 2011.
- (8) Olah, G. A. Towards oil independence through renewable methanol chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (1).
- (9) Simon Araya, S.; Liso, V.; Cui, X.; Li, N.; Zhu, J.; Sahlin, S. L.; Jensen, S. H.; Nielsen, M. P.; Kær, S. K. A review of the methanol economy: the fuel cell route. *Energies* **2020**, *13* (3), 596.
- (10) Neitzel, G.; Razzaq, R.; Spannenberg, A.; Stier, K.; Checinski, M. P.; Jackstell, R.; Beller, M. An Improved Manganese Pincer Catalyst for low Temperature Hydrogenation of Carbon Monoxide to Methanol. *ChemCatChem* **2024**, *16* (4), e202301053.
- (11) Waugh, K. Methanol synthesis. *Catalysis Letters* **2012**, *142*, 1153-1166.
- (12) Leverett, J.; Khan, M. H. A.; Tran-Phu, T.; Tricoli, A.; Hocking, R. K.; Yun, S. L. J.; Dai, L.; Daiyan, R.; Amal, R. Renewable Power for Electrocatalytic Generation of Syngas: Tuning the Syngas Ratio by Manipulating the Active Sites and System Design. *ChemCatChem* **2022**, *14* (24), e202200981.
- (13) Hua, Y.; Wang, J.; Min, T.; Gao, Z. Electrochemical CO₂ conversion towards syngas: recent catalysts and improving strategies for ratio-tunable syngas. *Journal of Power Sources* **2022**, *535*, 231453.
- (14) Schlichter, P.; Werlé, C. The rise of manganese-catalyzed reduction reactions. *Synthesis* **2022**, *54* (03), 517-534.
- (15) Kar, S.; Goepfert, A.; Prakash, G. S. Catalytic homogeneous hydrogenation of CO to methanol via formamide. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (32), 12518-12521.
- (16) Ryabchuk, P.; Stier, K.; Junge, K.; Checinski, M. P.; Beller, M. Molecularly defined manganese catalyst for low-temperature hydrogenation of carbon monoxide to methanol. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (42), 16923-16929.
- (17) Kaithal, A.; Werlé, C.; Leitner, W. Alcohol-assisted hydrogenation of carbon monoxide to methanol using molecular manganese catalysts. *JACS Au* **2021**, *1* (2), 130-136.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel E4MeWi, Energie-Effiziente Erneuerbare-Energien basierte Methanol-Wirtschaft		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. R. Jackstell, Dr. R. Razzaq, G. Neitzel	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.04.2024	
	6. Veröffentlichungsdatum 23.01.2025	
	7. Form der Publikation Sonstiges	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)	9. Ber.-Nr. Durchführende Institution k.A.	
	10. Förderkennzeichen 03EI3035D	
	11. Seitenzahl 73	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) BMWK	13. Literaturangaben siehe Abschlussbericht S. 73	
	14. Tabellen k.A.	
	15. Abbildungen k.A.	
16. DOI (Digital Object Identifier) k.A.		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich Energie und Klima (EKL) und Technische Informationsbibliothek (TIB)		
18. Kurzfassung Das Hauptziel des Projekts bestand in der Entwicklung eines industriell relevanten Prozesses auf Manganbasis (Mn-1) zur Herstellung von Methanol (MeOH) aus Synthesegas (CO/H ₂). Dieses homogene System dient als Alternative zur derzeitigen MeOH-Produktionsroute und ermöglicht eine dezentralisierte chemische Produktion. Der Prozess wurde in einer realen industriellen Umgebung bei Miltitz Aromatics im Chemiepark Bitterfeld demonstriert. Die Arbeiten am LIKAT umfassten die Umwandlung von nukleophilen Promotoren (-NH) in Alkohole (-OH) unter Verwendung von löslichen organischen Basen wie BuOK und/oder KOMe. Zusammen mit der Verwendung hochsiedender Alkohole als Promotoren führte das Verfahren zu einem robusten homogenen System für die MeOH-Produktion. Das Verfahren wurde in Autoklavenreaktoren mit 100, 300 und 2000 ml Volumen demonstriert. Ein weiteres Scale-up auf einen neuen 1,0-Liter-Jet-Loop-Reaktor am LIKAT und später auf einen 5,0-Liter-Reaktor in Miltitz wurde ebenfalls durchgeführt. Der Mn-1-Komplex war auch Teil des Katalysatorsyntheseprozesses mit einer maximalen Kapazität von 10 g am LIKAT. Zusätzliche Katalysatoranforderungen wurden von unseren Projektpartnern bei Creative Quantum, Berlin, erfüllt. Schließlich wurde auch ein Arbeitsablauf für die Abtrennung und Analyse des Produkts (MeOH) entwickelt und mit unseren Projektpartnern zur Prozessoptimierung ausgetauscht.		
19. Schlagwörter E4MeWi, Katalyse, Hydrierung, Mangan, Methanol, Pincer Komplex		
20. Verlag k.A.	21. Preis k.A.	

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 2615609-7

Document control sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Veröffentlichung (Publikation)		
3. title E4MeWi, Energy-efficient renewable energy-based methanol economy			
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. R. Jackstell, Dr. R. Razzaq, G. Neitzel		5. end of project 30.04.2024	
		6. publication date 23.01.2025	
		7. form of publication Sonstiges	
8. performing organization(s) name, address		9. originators report no.	
		10. reference no. 03EI3035D	
		11. no. of pages 73	
12. sponsoring agency (name, address) BMWK		13. no. of references 17	
		14. no. of tables	
		15. no. of figures	
16. DOI (Digital Object Identifier)			
17. presented at (title, place, date) Projekträger Jülich Energie und Klima (EKL) und Technische Informationsbibliothek (TIB)			
18. abstract The key objective of the project involved developing a Manganese (Mn-1) based industrial relevant process to produce methanol (MeOH) from synthesis gas (CO/H ₂). This homogeneous system serves as an alternative to the current MeOH production route allowing decentralized chemical production. The process was demonstrated in a real industrial environment at Miltitz Aromatics in Bitterfeld Chemical Park. The work at LIKAT involved change of nucleophilic promoters (-NH) to alcohols (-OH), with the use of soluble organic base such as BuOk and/or KOMe. Together with the application of high boiling alcohols as promoters, the process resulted in a robust homogeneous system for MeOH production. The method was demonstrated in 100, 300 and 2000 ml autoclave reactors. Further scale-up to a new 1.0 L Jet-loop reactor at LIKAT and later in a 5.0 L scale at Miltitz was also performed. The Mn-1 complex was also part of the catalyst synthesis process with a maximum capacity of 10 g at LIKAT. Additional catalyst requirements were met by our project partners at Creative Quantum, Berlin. Finally, a workflow of product (MeOH) separation and analysis was also developed and shared with our project partners for process optimization.			
19. keywords E4MeWi, Catalysis, Hydrogenation, Manganese, Mathanol, Pincer Complex			
20. publisher		21. price	

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 2615624-3