



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

# Katalysator- & Prozess- entwicklung für die selektive Acetylen-Hydrierung sowie Form- gebungskonzepte in der Katalyse

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dissertation

eingereicht von  
Sebastian Hock, M. Sc.

Referent: Prof. Dr. Marcus Rose

Korreferent: Prof. Dr. Markus Busch

Darmstadt 2023

---

Tag der Einreichung: 29. November 2022

Tag der Prüfung: 6. Februar 2023

Hock, Sebastian: Katalysator- & Prozessentwicklung für die selektive Acetylen-Hydrierung sowie Formgebungskonzepte in der Katalyse

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,  
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2023

URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-237483](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-237483)

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2023

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

---

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 01. Juli 2018 bis 30. Juni 2022 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Rose durchgeführt.

---

---

## Danksagung

---

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich in den letzten Jahren begleitet haben und ohne die diese Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Dr. Marcus Rose*, der mir die Promotion ermöglicht und von Anfang bis Ende hinter mir gestanden hat. Ich hätte mir sowohl menschlich als auch fachlich keine bessere Unterstützung vorstellen können.

Einen besonderen Dank möchte ich auch an *Dipl.- Ing. Martin Lucas* richten, welcher mir bereits seit der Bachelorarbeit mit Rat und Tat zur Seite steht. Die zahlreichen Denkanstöße und die vielfältigen Diskussionsthemen haben mich als Wissenschaftler erst zu dem gemacht, was ich heute bin.

Meinen Kollegen und Freunden des *Arbeitskreis Rose* möchte ich für die tolle Zeit und die guten Erinnerungen danken. Vor allem die gemeinsamen Aktivitäten als auch der Alltag ermöglichten eine besondere und produktive Atmosphäre.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Masteranden *Christof Rein* und *Leonhard Iser* sowie bei meinen Forschungs-Studenten *Eva Kolle-Görgen*, *Christof Rein*, *Michael Trabold* und *Sarah Moschner* für die geleisteten Arbeiten und die hervorragende Zusammenarbeit.

Einen großen Dank auch an die Mechaniker- und die Elektrikerwerkstatt des Fachbereichs Chemie und einen besonders Dank an *Martin Schwarz*, durch dessen Einfallsreichtum und Finesse viele Projekte deutlich verbessert und diverse Probleme gelöst wurden.

Weiterhin möchte ich dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Barbara Albert*, insbesondere *Christina V. Reichel* für die gute Zusammenarbeit, dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Jan Philipp Hofmann*, insbesondere *Maximilian Mellin* für die XPS-Messungen und dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Bastian Etzold*, insbesondere *Kai Brunnengräber*, für die TEM Messungen, danken.

Von Herzen bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie und meiner Freundin für die tolle Unterstützung und Förderung. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Abschließend möchte ich mich noch bei meinem verstorbenen Großvater *Helmut Hock* bedanken und an diesen erinnern.

---

---

## Publikations- und Patentliste

---

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht, zur Veröffentlichung eingereicht oder wurden auf internationalen Tagungen vorgestellt:

### Patentanmeldung

1. S. Hock, M. Lucas, M. Rose; *Katalysator für selektive Acetylen-Hydrierung*; Technische Universität Darmstadt **2021**, DE 102021103940 A1

### Publikationen

5. S. Hock, M. Lucas, E. Kollé-Görgen, M. Mellin, J.P. Hofmann, M. Rose; *[Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as MOF single site catalyst for the selective acetylene hydrogenation*; *ChemCatChem*, **2023**, e202201479  
DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202201479>
4. S. Hock, L. Iser, M. Lucas, M. Rose; *Reaction Kinetics of an Industrial Front-End Acetylene Hydrogenation Catalyst Using the Advanced TEMKIN Reactor*; *Chem. Ing. Tech.* **2022**, *94*, 1704-1710  
DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202200021>
3. S. Hock, C. Rein, M. Rose; *3D-Printed Acidic Monolithic Catalysts for Liquid-Phase Catalysis with Enhanced Mass Transfer Properties*; *ChemCatChem*, **2022**, *14*, e202101947  
DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202101947>
2. S. Hock, C. V. Reichel, A.-M. Zieschang, B. Albert, M. Rose; *Metallic Iron Nanocatalysts for the Selective Acetylene Hydrogenation under Industrial Front-End Conditions*; *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 16570-16576  
DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07455>
1. S. Hock, M. Rose; *3D-Structured Monoliths of Nanoporous Polymers by Additive Manufacturing*; *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92*, 525-531  
DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201900149>

### Wissenschaftliche Beiträge

10. 55. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker – Weimar **2022**  
Poster: *Can iron replace palladium as catalyst in the selective hydrogenation of acetylene?* - **Poster Prize awarded**
9. International Symposium on Green Chemistry (ISGC) – La Rochelle **2022**  
Poster: *3D-printed monoliths for acid-catalyzed reactions* - **First Poster Prize awarded by IFP Energies Nouvelles**

- 
8. Industrial Inorganic Chemistry - Materials and Processes (ATC) – Frankfurt **2022**  
Presentation: *Can iron replace palladium as catalyst in the selective hydrogenation of acetylene?*
  7. Annual Meeting on Reaction Engineering – Würzburg **2021**  
Poster: *3D-printed monoliths for acid-catalyzed reactions*
  6. Industrial Inorganic Chemistry - Materials and Processes (ATC) – Frankfurt **2020**  
Poster: *Additive manufacturing and hydrodynamic characteristics of 3D structured porous monoliths* - **Poster Prize awarded**
  5. Doktoranden Tag der Technischen Universität Darmstadt – Darmstadt **2020**  
Presentation: *3D-gedruckte Katalysatormonolithe*
  4. Modern Concepts in Catalysis: From Science to Engineering - The South-West-German Catalysis Course – Höchst-Hassenroth **2019**  
Poster: *Selective acetylene hydrogenation with the advanced TEMKIN-reactor at front-end conditions*
  3. Annual Meeting on Reaction Engineering – Würzburg **2019**  
Poster: *Additive Fertigung und hydrodynamische Eigenschaften 3D-strukturierter poröser Monolithe*
  2. ProcessNet-/DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen – Aachen **2018**  
Presentation + Poster: *3D-Structured Zeolite Monoliths through Additive Manufacturing*
  1. Joint industry workshop of ProcessNet-Fachgruppe Zeolithe and BASF SE: Zeolites in contemporary applications – Ludwigshafen **2018**  
Poster: *3D-Structured Zeolite Monoliths through Additive Manufacturing*

---

---

## Zusammenfassung

---

Eine der großen Herausforderungen unserer Zeit ist die Notwendigkeit von nachhaltigen Prozessen und Materialien, welche hauptsächlich durch die Abkehr von fossilen Energieträgern, als auch durch die Substitution von kritischen Grundstoffen und fossilen Wertschöpfungsketten erreicht werden kann. Hierbei ist es essentiell, den Fokus auf die Hauptprodukte beziehungsweise Hauptausgangsstoffe unserer Industrie zu setzen. Die wichtigste organische Grundchemikalie ist Ethylen, welche hauptsächlich über das Steamcracken von petrochemischen Ausgangsprodukten hergestellt und primär mittels der selektiven Acetylen-Hydrierung aufgereinigt wird. In Bezug auf die selektive Acetylen-Hydrierung stellt es eine schwierige, aber lohnende Aufgabe dar, Alternativen zu den seit Jahrzehnten etablierten Palladium-basierten Katalysatoren zu finden.

Eine weitere Möglichkeit diese Reaktion effizienter zu gestalten, liegt in der Prozessintegration. Klassischerweise werden vor der Acetylen-Hydrierung Komponenten wie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  aus dem  $\text{C}_2$ -Schnitt entfernt (*tail-end*). Hohe Wasserstoffanteile bieten jedoch Vorteile, wie einen höheren Acetylen-Umsatz bei gleichzeitiger Unterdrückung der  $\text{C}_{4+}$ -Nebenproduktbildung, sodass längere Katalysatorstandzeiten möglich sind. Die größten Gefahren bei dieser sogenannten *front-end* Integration bestehen in einer höheren Schwankungsanfälligkeit des Systems, der Möglichkeit der Totalhydrierung zu Ethan, sowie eine Hotspot-Bildung, bis hin zum „Durchgehen“ der Reaktion. Aus diesem Grund sind extensive kinetische und operative Untersuchungen unter möglichst industrienahen Bedingungen erforderlich.

Für derartige Untersuchungen ist der *Advanced* TEMKIN-Reaktor ideal, da er Messungen unter realistischen und gradientenfreien Bedingungen ermöglicht. Deshalb bildet der TEMKIN-Reaktor das Herzstück der technischen Anlage, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Durch ein komplexes Massendurchflussregler (MFC)-Netzwerk können diverse Feed-Zusammensetzungen, unter industriellen Strömungs- und Reaktionsbedingungen erzeugt werden. In Kombination mit einer hochauflösenden Analytik kann der Reaktionsfortschritt, inklusive der Bildung von  $\text{C}_4$ -Spezies, für Katalysatorschüttungen oder Schalenkatalysatoren nachvollzogen werden. Die so erhaltenen Versuchsdaten eignen sich für die Erstellung von Reaktionskinetiken bis hin zur Risikobeurteilung.

Mit diesem Setup wurde ein Schalenkatalysator mit  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  als Aktivkomponente entwickelt, welcher kompetitiv zum industriellen Stand der Forschung ist. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, stellt die Pd-basierte metallorganische Gerüstverbindung (MOF) eine hoch aktive und selektive Alternative mit dem Potential für weitere Verbesserungen dar.

Darüber hinaus konnte demonstriert werden, dass Eisen-Nanopartikel unter industriellen *front-end* Bedingungen ebenfalls ein geeigneter Katalysator sind. Der Wechsel von Palladium zu Eisen ist signifikant, da Eisen als Rohstoff besser verfügbar, günstiger und umweltverträglicher gewinnbar ist.

Eine weitere bedeutsame Rolle in der Katalysatorentwicklung spielt das Trägersystem, welches von der katalytischen Leistungsfähigkeit, über Stabilität, bis hin zu den hydrodynamischen Eigenschaften entscheidend sein kann. Daher wurde eine Design- und Herstellungsmethode für neuartige Trägersysteme entwickelt, welche numerische Strömungsmechanik-(CFD)-

---

Simulationen mit 3D-Druck kombiniert. Mittels dieses Verfahrens wurden angepasste Katalysatormonolithe hergestellt und ihre Vorteile experimentell evaluiert.

Zudem wurden Wege zur Aktivierung der Monolithe eruiert. Eine der Methoden basiert auf der Herstellung und dem Druck von Filament mit einem Anteil an hochvernetzten Polymeren (HCP), eine weitere erfolgt durch Funktionalisierung von Polystyrol (PS)-Monolithen mit Sulfonsäuregruppen. In einer Testreaktion konnten diverse Vorteile der Katalysatormonolithe im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren aufgezeigt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden die Basis für eine neue Generation an optimierten und angepassten Katalysatorsystemen, welche zu einer Steigerung der Effizienz und Nachhaltigkeit der selektiven Acetylen-Hydrierung führen können.



---

---

## Abstract

---

The search for more sustainable materials and processes is one of the biggest challenges of our time and is mainly related to de-fossilization of energy carriers as well as value-added chains and the substitution of critical materials. Regarding the latter the focus lies on reduction or substitution of expensive noble metals by abundant and cheap base metals with a comparable performance. For decades palladium-based catalysts have been applied in the important selective acetylene hydrogenation, which makes finding a sustainable alternative a challenging but valuable task. Another window of opportunity lies within the process integration, with the front-end integration as an alternative to the current industrially deployed tail-end method. Classically, prior to the reaction, the  $C_2$ -cut is separated from components such as  $CH_4$ ,  $CO$  and  $H_2$ . The presence of high amounts of hydrogen however, comes with advantages such as a higher conversion of acetylene, suppression of oligo- and polymeric side products, therefore leading to longer catalyst cycles and also allowing a simplified process integration in general. The major concern towards this front-end integration is a higher volatility of the system as well as the possibility of hotspot formation or even runaway conditions. Therefore, extensive kinetic and operational investigations under industrial conditions are required. The ideal reactor for realistic and gradient free investigations is the advanced TEMKIN reactor, which therefore serves as the centerpiece of the laboratory plant established in this work. With a complex MFC network, various feed compositions under industrial linear velocities and pressures are possible with this plant. Paired with high-resolution analytics and air-actuated piping, the advance of the reaction including the detailed formation of  $C_4$ -species can be monitored for either powdered fixed-bed or aligned single pellet catalysts. The acquired detailed reaction data can be used for kinetic simulations as well as safety assessments. Using this system an eggshell catalyst with the MOF  $[Pd(2-pymo)_2]_n$  as the active component was developed, which rivals the industrial state of the art catalysts. With this eggshell palladium-based MOF a highly selective alternative with the potential for additional advancements was found. Furthermore it is demonstrated in this work that pure metallic iron nanoparticles can also serve as a suitable catalyst under industrially relevant front-end conditions. The change of the active component from palladium to iron is significant since iron offers great potential as an abundant, cheap and sustainable alternative to noble metal catalysts. Another crucial role in the catalyst development is the support, which can improve the catalytic performance, the stability as well as the hydrodynamic characteristics. In this work a design and preparation method is shown, which combines CFD simulations and optimizations with 3D-printing. Featuring this method customized monolithic catalysts were prepared and their advantages were evaluated via experiments. Moreover, two activation methods of the monoliths were developed, one of which features the preparation and printing of filaments containing HCPs, while the other is conducted by introducing sulfonic acid group via sulfonation into PS-based monoliths. Using a benchmark system various benefits could be determined in comparison to the performance of a commercial reference catalyst. These findings provide a solid foundation for a new generation of customized and highly optimized catalysts, which have the potential to strongly improve the efficiency and thus the sustainability of the selective acetylene hydrogenation.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung	III
Publikations- und Patentliste	IV
Zusammenfassung	VI
Abstract	VIII
Inhaltsverzeichnis	IX
1. .... Einleitung und Zielsetzung	1
2. .... Stand der Forschung	3
2.1. Gewinnung und Bedeutung von Ethylen	3
2.2. Selektive Acetylenhydrierung	4
2.2.1. Mechanistische Betrachtungen der selektiven Acetylen-Hydrierung	6
2.2.2. Palladiumhydrid-Phasen	9
2.2.3. Palladiumcarbid-Phasen	9
2.2.4. Effekt von Kohlenstoffmonoxid	10
2.3. Katalysatoren für die selektive Acetylen-Hydrierung	11
2.4. Poröse Materialien	14
2.4.1. Hochvernetzte Polymere	14
2.4.2. Metallorganische Gerüststrukturen	15
2.5. Design heterogener Katalysatoren	18
2.5.1. Schalenkatalysatoren	19
2.5.2. Monolithische Katalysatoren	20
2.5.3. Additive Fertigung in der Katalyse	22
2.6. Quantifizierung heterogener Katalysatoren unter realistischen Bedingungen	24
2.6.1. Das <i>Advanced</i> TEMKIN-Reaktorsystem für die Untersuchung industrieller Schalenkatalysatoren im Labormaßstab	25
3. .... Zusammenfassende Übersicht der Publikationen	27
4. .... Kumulativer Teil	32
4.1. Reaction Kinetics of an Industrial Front-End Acetylene Hydrogenation Catalyst Using the Advanced TEMKIN Reactor	32
4.2. Metallic Iron Nanocatalysts for the Selective Acetylene Hydrogenation under Industrial Front-End Conditions	40
4.3. [Pd(2-pymo) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as MOF Single Site Catalyst for the Selective Acetylene Hydrogenation	58
4.4. 3D-Structured Monoliths of Nanoporous Polymers by Additive Manufacturing	73
4.5. 3D-Printed Acidic Monolithic Catalysts for Liquid-Phase Catalysis with Enhanced Mass Transfer Properties	81

---

5. .... Zusammenfassung	95
6. .... Ausblick	97
Abkürzungsverzeichnis	98
Symbolverzeichnis	99
Abbildungsverzeichnis	100
Literaturverzeichnis	100
Erklärungen	110

---

## 1. Einleitung und Zielsetzung

---

Eine der großen Herausforderungen unserer Zeit ist die Notwendigkeit von nachhaltigen Prozessen und Materialien, welche hauptsächlich durch die Abkehr von fossilen Energieträgern, als auch die Substitution von kritischen Grundstoffen und fossilen Wertschöpfungsketten erreicht werden kann. Hierbei ist es essentiell, den Fokus auf die Hauptprodukte beziehungsweise Hauptausgangsstoffe unserer Industrie zu setzen. Die wichtigste organische Grundchemikalie ist Ethylen mit einem weltweiten Bedarf von 164 Millionen Tonnen im Jahr 2018.<sup>[1]</sup> Aus dieser werden in der Folgechemie primär Polyethylen (HDPE, LDPE, LLDPE), Ethylenoxid und Ethylenchlorid gewonnen.<sup>[2-3]</sup> Der Großteil des Ethylen-Bedarfs wird aktuell über das Steamcracken von Erdöl-basiertem Naphtha gedeckt. Möglich wäre jedoch auch die Herstellung aus erneuerbaren Ausgangsmaterialien oder die Wiederaufbereitung aus der Kreislaufwirtschaft.<sup>[4-5]</sup> Unabhängig von den Herstellungsmethoden gilt die Anforderung, dass für die Weiterverarbeitung das Ethylen sehr rein sein muss. Insbesondere die Anwesenheit von Acetylen ist für die katalytische Weiterverarbeitung problematisch und muss unter 1 ppmv reduziert werden.<sup>[6]</sup> Großtechnisch wird hierfür die selektive Hydrierung von Acetylen unter Verwendung von Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysatoren angewendet.<sup>[2-3]</sup> Diesen seit Jahrzehnten etablierten Prozess weiter zu optimieren und zukunftsfähig zu gestalten, ist ein schwieriger, aber notwendiger Forschungsschwerpunkt. Ein Ansatzpunkt sind die Katalysatoren, welche durch die Verwendung neuer Materialien effizienter gestaltet werden können und kurzzeitig in bereits etablierte Industrieprozesse integriert werden können. Langfristig ist die Substitution des seltenen und teuren Edelmetalls Palladium durch häufig vorkommende und nachhaltig gewinnbare unedle Metalle unter vergleichbarer Performance das Ziel.<sup>[7-8]</sup> Zudem könnten unter Verwendung computergestützter Berechnungsmethoden und additiver Fertigung die Eigenschaften der aktuell verwendeten zylinderförmigen beziehungsweise sphärischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger optimiert werden. Eine weitere Möglichkeit bietet die aktuell relevanteste petrochemische Herstellungsmethode von Ethylen. Hier kann nach dem Steamcracken die Prozessintegration der Acetylen-Hydrierung mittels der *front-end* Hydrierung als Alternative zu dem aktuellen Standard der *tail-end* Methode erfolgen. Klassisch wird vor der Reaktion der C<sub>2</sub>-Schnitt von Komponenten wie Methan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff separiert (*tail-end*).<sup>[2, 9-10]</sup> Jedoch ist ein hoher Wasserstoffanteil vorteilhaft, da er zu höheren Acetylen-Umsätzen, der Unterdrückung von höherkettigen Nebenprodukten und dadurch längeren Katalysator-Standzeiten, führt. Der größte Nachteil der *front-end* Integration ist die höhere Schwankungsanfälligkeit des Systems und die Gefahr der Hotspot Bildung bis hin zum „Durchgehen“ (*run away*) der Reaktion, verursacht durch die Totalhydrierung.<sup>[2-3, 10]</sup> Aus diesem Grund sind extensive kinetische und reaktionstechnische Untersuchungen unter industriellen Bedingungen und auf die Reaktionsbedingungen genau angepasste Katalysatoren notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, die genannten kurz- bis langfristigen, Optimierungsmöglichkeiten abzudecken, sowie neue Möglichkeiten und Wege für einen effizienteren und nachhaltigeren Prozess zu entwickeln. Daher soll als Basis eine geeignete

---

Anlage aufgebaut werden, welche die technischen Voraussetzungen bietet, die selektive Acetylen-Hydrierung unter *front-end* Bedingungen durchzuführen und kinetische als auch reaktionstechnische Analysen ermöglicht. Elementar ist es, dass die Reaktion unter möglichst industriellen Bedingungen abläuft, damit eine direkte Übertragbarkeit gewährleistet werden kann. Aus diesem Grund soll die Erforschung unter industrierelevanten Feed-Zusammensetzungen, Drücken, Temperaturen und Fließgeschwindigkeiten erfolgen. Des Weiteren soll eine möglichst hochaufgelöste Analytik Aufschlüsse über die Katalysator-Performance und die gebildeten Substanzen an verschiedenen Stellen des Reaktors bieten. Hierfür sollen die speziellen Vorteile des *Advanced* TEMKIN-Reaktors genutzt werden, welcher die Zerstörungs- und gradientenfreie Untersuchung von Schalenkatalysatoren unter idealen Bedingungen ermöglicht. Die Anlage soll automatisiert und sicherheitstechnisch optimiert werden, sodass ein autonomer Dauerbetrieb möglich ist.

Mit dieser Anlage sollen aktuell eingesetzte und in der Entwicklung befindliche Schalenkatalysatoren des Industriepartners Clariant analysiert werden. Dies hat die Erstellung einer detaillierten Kinetik zum Ziel, mit welcher zum einen Vorhersagen zur Bildung kritischer Prozessbedingungen für eine Hotspot-Bildung getroffen und generell sicherheitstechnische Aspekte abgedeckt werden können. Zum anderen soll so eine optimierte und Feed-angepasste Reaktionsführung realisiert werden, was zu kurzfristigen Effizienzsteigerungen in realen Anlagen führen könnte. Aufgrund der Industriekooperation kann diese Thematik nur in begrenzter Form in dieser Arbeit wiedergegeben werden (siehe Kapitel 4.1).

Die technische Anlage soll zusätzlich auch für die Untersuchung neuer entwickelter Katalysatoren genutzt werden. Dies beinhaltet die Integration von weiteren Reaktortypen, welche eine Vorauswahl potentieller Katalysatoren in Pulverform ermöglichen. Im Fokus der Katalysatorforschung soll zum einen die Verbesserung der aktuell etablierten Palladiumsysteme stehen, wobei unter anderem poröse Materialien wie MOFs eingesetzt und evaluiert werden sollen. Zum anderen soll auch nach einer besser-verfügbaren, günstigeren und nachhaltigeren Alternative zu Palladium gesucht werden. Wichtig sind neben der katalytischen Performance auch die Struktur und Funktionsaufklärung, sowie die Möglichkeit der industriellen Anwendung. Bei letzterem spielt vor allem die Wahl eines geeigneten Trägersystems eine große Rolle und soll auch in dieser Arbeit abgedeckt werden.

Neben klassischen Schalenkatalysatoren sollen in dieser Arbeit auch für einfache Modellreaktionssysteme, sowie zur allgemeinen Immobilisierung pulverförmiger Katalysatoren monolithische Alternativen erarbeitet werden. Hier sollen durch Kombination von neuartigen Fertigungsverfahren wie 3D-Druck mit Computational Fluid Dynamics (CFD)-Simulation, verbesserte Geometrien entwickelt werden. Diese sollen in geeigneten Laborversuchen analysiert und evaluiert werden. Ein weiterer Fokus wird die Aktivierung der 3D-gedruckten Monolithe sein, welche durch Addition aktiver Materialien in das Druckmaterial oder durch chemische Methoden nach dem Druck erfolgen kann. Für die Validierung der aktivierten Monolithe soll ein geeignetes Testsystem sowohl im Batch- als auch im kontinuierlichen Betrieb eingesetzt werden.

## 2. Stand der Forschung

### 2.1. Gewinnung und Bedeutung von Ethylen

Ethylen ist die bedeutsamste organische Grundchemikalie mit einer weltweiten Produktion von 164 Millionen Tonnen in 2018<sup>[1]</sup> und einer postulierten jährlichen Wachstumsrate von ca. 3.5%.<sup>[11]</sup> Es existieren diverse Wege, Ethylen zu produzieren (Abbildung 1). Aktuell wird nahezu 99%<sup>[4]</sup> des globalen Bedarfes durch das Steamcracken von Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich fossilem Naphtha und Erdgas, erzeugt. Weitere Möglichkeiten sind die Synthesen ausgehend von Chlormethan, Syngas und Methanol.<sup>[5]</sup> Neben diesen, auf fossilen Rohstoffen basierten Prozessen, wurde in den letzten Jahren verstärkt der Fokus auf nachhaltige Methoden der Ethylen-Produktion gelegt.<sup>[4-5, 12]</sup> Hierbei kann Ethylen entweder aus Bioethanol durch katalytische Dehydratisierung direkt hergestellt werden oder analog zur fossilen Prozessroute, durch das Steamcracking von "nachhaltigem Naphta", welches aus erneuerbaren beziehungsweise recycelten Ressourcen gewonnen wird.<sup>[4-5, 12]</sup> Jedoch ist es eine immense Herausforderung, den großen Bedarf an Ethylen allein durch nachwachsende Rohstoffe und Recyclate der Kreislaufwirtschaft zu decken. Die Bedeutsamkeit von Ethylen in der chemischen Industrie, als zentraler Ausgangspunkt existentieller Zwischen- und Endprodukte, wird in Abbildung 1 ersichtlich. Über 50% des Ethylens werden für die Polymerisation zu High Density Polyethylen (HDPE), Low Density Polyethylen (LDPE) und Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) verwendet.<sup>[1]</sup> Hierauf folgt Ethylenoxid mit ca. 15%, 1,2-Dichlorethan mit ca. 8% und zahlreiche weitere Zwischen- und Folgeprodukte.<sup>[9]</sup>

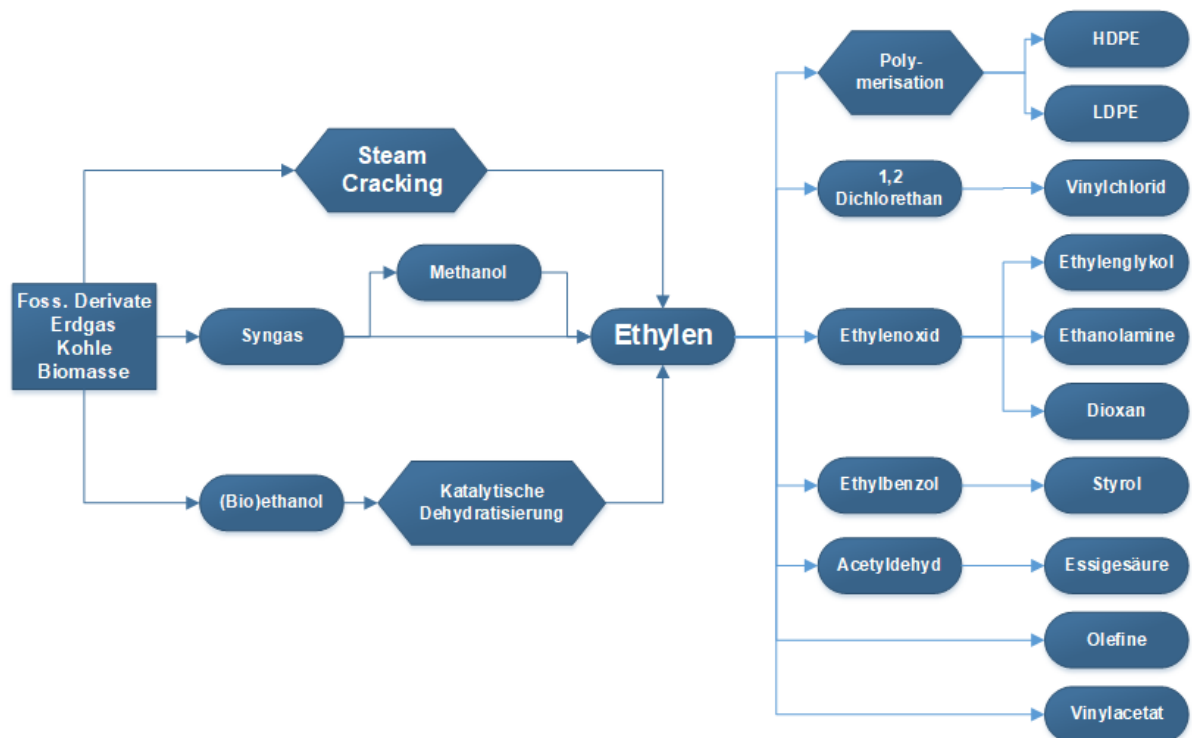


Abbildung 1. Übersicht der wichtigsten Herstellungs- und Verwendungsmöglichkeiten von Ethylen. In Anlehnung an<sup>[13]</sup> und<sup>[9]</sup>

Für die meisten dieser Verwendungszwecke wird Ethylen von sehr hoher Reinheit benötigt. Insbesondere für die wichtige Polymerisation ist Acetylen ein kritisches Katalysatorgift, welches auf unter 1 ppmv reduziert werden muss.<sup>[2, 14]</sup> Für die essentielle Separation von Acetylen von Ethylen sind prinzipiell mehrere Verfahren möglich: Eine Methode ist die Trennung über die Siedepunkte mittels kryogener Verfahren und dem Auskondensieren von Acetylen,<sup>[15]</sup> eine weitere Möglichkeit ist die Extraktion mit Hilfe von Lösemitteln wie Dimethylformamid (DMF) oder N-Methylpyrrolidon (NMP).<sup>[16-17]</sup> Auch die Adsorption von Acetylen ist möglich, diese erhält durch den Einsatz neuartiger Materialien wie beispielsweise *Hyperscrosslinked*-Polymers (HCP) oder *Metal-Organic-Frameworks* (MOF) erhöhte Aufmerksamkeit in der aktuellen Forschung.<sup>[15, 18]</sup> Großtechnisch hat sich jedoch die selektive Hydrierung von Acetylen seit Dekaden etabliert.<sup>[19]</sup>

## 2.2. Selektive Acetylenhydrierung

Die selektive Acetylenhydrierung ist ein heterogen katalysierter Prozess, bei dem Acetylen zu Ethylen umgesetzt wird. Neben dem Zielprodukt Ethylen sind eine Reihe von unerwünschten Neben- und Folgeprodukten möglich, siehe Abbildung 2. Das häufigste ist Ethan, welches entweder durch die Totalhydrierung von Acetylen oder durch die Hydrierung von Ethylen gebildet wird. Besonders Letzteres ist sicherheitstechnisch relevant, da typischerweise Ethylen im hundertfachen Überschuss vorliegt und eine unkontrollierte Ethylen-Hydrierung zu großer Wärmeentwicklung führen würde.<sup>[2-3]</sup> Daneben treten auch Oligomerisierungen auf, die zur Bildung von 1,3-Butadien, 1-, *cis*- und *trans*-Buten führen können. Auch langkettige Oligomere bis hin zu Polymeren können auftreten und werden als Grünöle bezeichnet. Eine Minimierung der Grünöle ist wünschenswert, da diese zu Ablagerungen auf dem Katalysator und die resultierende Desaktivierung zu kürzeren Standzeiten führen.<sup>[2-3]</sup> Eine Besonderheit der industriellen selektiven Acetylenhydrierung ist die geringe Konzentration von bis zu 4 mol % Acetylen.<sup>[20]</sup> Eine typische Reaktionsmischung nach Gislason et al.<sup>[21]</sup> besteht aus 10 mol% Methan, 25 mol% Ethan, 25 mol% Ethen und 0.4 mol% Acetylen.

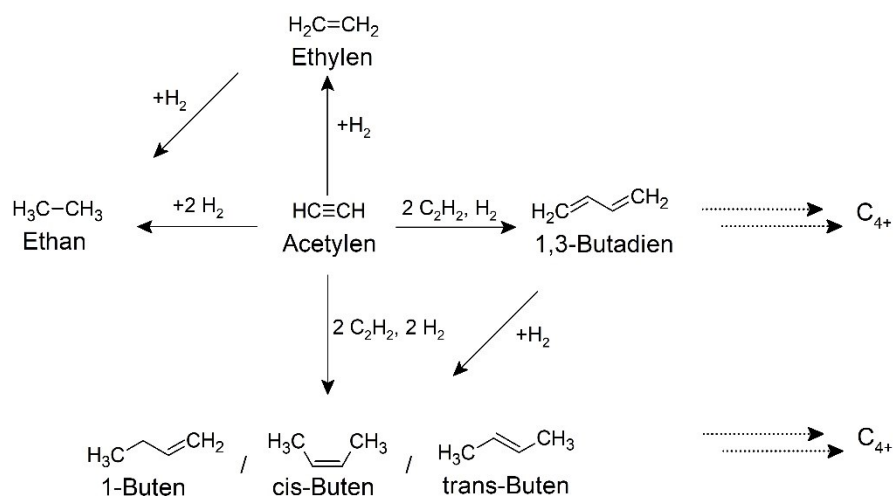


Abbildung 2. Darstellung der häufigsten Haupt-, Neben- und Folgeprodukte der Acetylenhydrierung.

Für die industriell wichtigste Wertschöpfungskette über den Steamcracker existieren drei mögliche Prozessintegrationsmethoden.<sup>[2, 20]</sup> Die erste ist die Rohgas-Hydrierung, welche direkt nach der Sauergaswäsche, sprich der Abtrennung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$ , die Crackgase ohne weitere Aufarbeitung verwendet.<sup>[18, 22]</sup> Da hier jedoch auch das Wertprodukt 1,3-Butadien hydriert wird, wird diese Methode aktuell kaum eingesetzt.<sup>[20]</sup> Für die *tail-end* Prozessintegration (Abbildung 3) werden Methan und Wasserstoff, sowie alle  $\text{C}_{3+}$ -Spezies vor der Reaktion entfernt. Wasserstoff muss hierauf jedoch wieder kontrolliert zudosiert werden und wird deshalb in einem molaren Verhältnis von 1.5 bis 2 Anteile Wasserstoff zu Acetylen gehalten.<sup>[20]</sup> Der niedrige Wasserstoffanteil und die Möglichkeit der Dosierung erhöht die Prozesssicherheit. Zudem steht generell weniger Wasserstoff für eine potentielle Ethylen-Hydrierung zur Verfügung. Nachteile sind hier eine erhöhte Grünöl-Bildung ( $\text{C}_{4+}$ ) und ein stärkeres Verkoken des Katalysators, was zu einer schnelleren Deaktivierung und kurzen Standzeiten von 6 bis 12 Monaten führt.<sup>[2-3, 22]</sup>

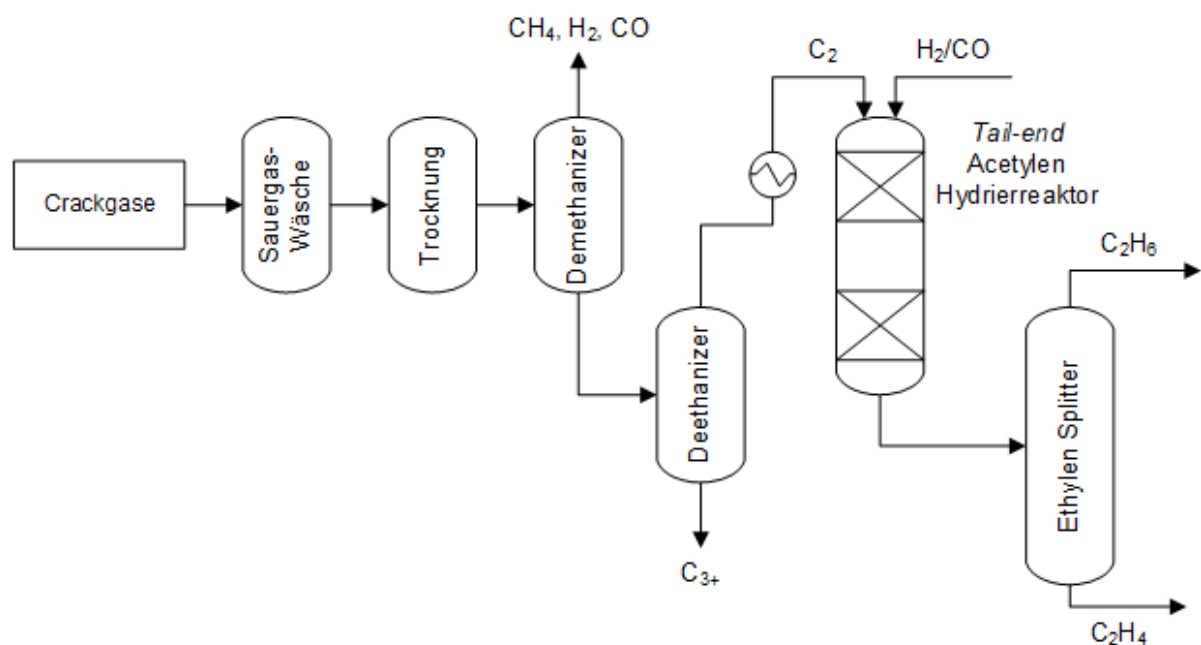


Abbildung 3: Position des *tail-end* Acetylen-Hydrierreaktors in einer vereinfachten Downstream Aufarbeitung eines typischen Steamcrackers. In Anlehnung an<sup>[2]</sup>

Im Gegensatz bietet die *front-end* Acetylen-Hydrierung eine einfache Prozessintegration ohne vorherige Abtrennung von Methan und Wasserstoff. Typisch ist hier ein hoher Wasserstoffanteil im Feed von 20 bis 40 %.<sup>[2, 22]</sup> Dies sorgt für einen hohen Acetylenumsatz unter deutlich verringerter Grünölbildung.<sup>[2, 22]</sup> Jedoch steigt auch die Gefahr der Ethanbildung, welche aufgrund des großen Ethylen-Überschusses genau kontrolliert werden muss.<sup>[2, 22]</sup> Besonders lokale Hotspotbildung kann eine Gefahr darstellen und sogar zu einem „Durchgehen“ (*run away*) der Reaktion führen. Aus diesem Grund ist eine genaue Kenntnis der Kinetik für diese Methode unabdingbar, sodass frühzeitig durch Addition des Moderators  $\text{CO}$  (siehe Kapitel 2.2.4) oder durch Temperatursenkung interveniert werden kann.<sup>9, 17-18]</sup>



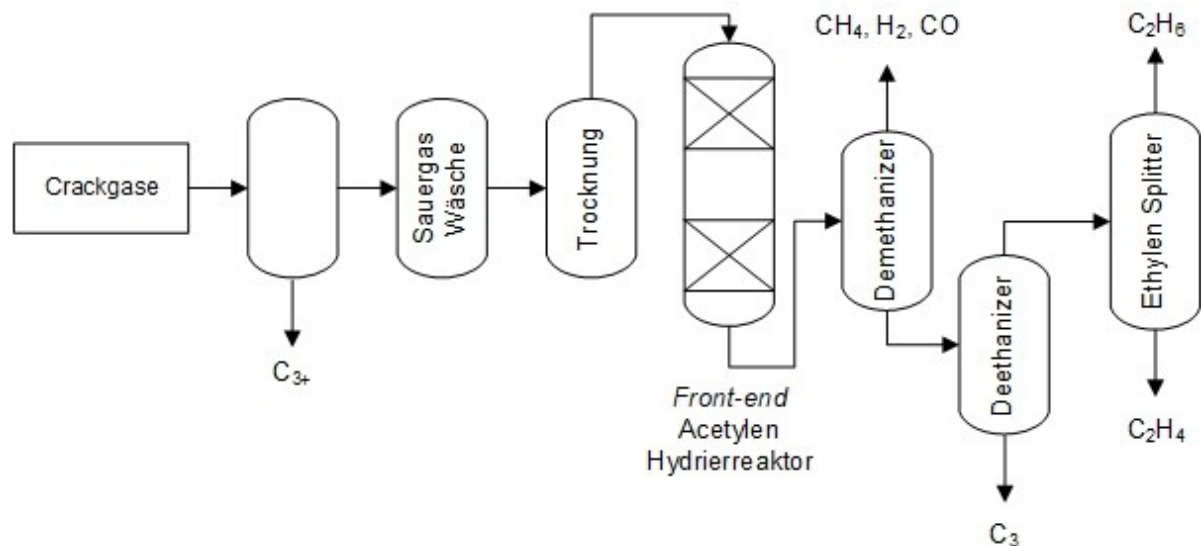


Abbildung 4: Position des *front-end* Acetylen-Hydrierreaktors in einer vereinfachten Downstream Aufarbeitung eines typischen Steamcrackers. In Anlehnung an<sup>[2]</sup>

### 2.2.1. Mechanistische Betrachtungen der selektiven Acetylen-Hydrierung

Als etablierte und vielfach angewandte Reaktion sind der Mechanismus und die Vorgänge bei der Katalyse an Palladium-basierten Katalysatoren weitestgehend erforscht.<sup>[23-24]</sup> Besonders die frühen Arbeiten von Bond et al.,<sup>[25]</sup> Sheridan et al.,<sup>[26]</sup> und Tamaru et al.<sup>[27-28]</sup> waren wegbereitend. Wie in Abbildung 2 gezeigt, sind neben dem gewünschten Hauptprodukt Ethylen diverse Neben- und Folgeprodukte möglich. Sollen alle Produkte abgebildet werden, resultiert eine komplexe Kinetik mit Folgehydrierungen und Aufbaureaktionen.<sup>[29]</sup> Aufgrund der hohen Anzahl an Publikationen, unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen und diversen Katalysatormodifikationen ist es schwierig, einen allgemein gültigen Mechanismus zu definieren.<sup>[23, 30-31]</sup> Im Folgenden wird eine Übersicht der wichtigsten Erkenntnisse und des aktuellen wissenschaftlichen Konsens wiedergegeben.

Diverse mechanistische Ansätze wurden, auch unter Verwendung von Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT), in der Literatur untersucht.<sup>[20, 32]</sup> Als am wahrscheinlichsten gilt der Langmuir-Hinshelwood Mechanismus, bei welchem Acetylen an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und danach über Wasserstoffaddition zu Ethylen reagiert.<sup>[33-36]</sup> Wasserstoff adsorbiert an Palladium hauptsächlich dissoziativ.<sup>[35, 37]</sup> Dies führt zu einer stufenweisen Addition von Wasserstoff, was am besten über den Horiuti-Polanyi-Mechanismus beschrieben werden konnte.<sup>[25, 36]</sup> Ein wichtiger Grund für die Dominanz palladiumbasierter Katalysatoren ist hierbei die stärkere Adsorption von Acetylen im Gegensatz zu Ethylen.<sup>[22, 24-25]</sup> Mit einer 2000-fach höheren Gleichgewichtskonstante ist die Adsorptionstärke von Acetylen entscheidend für die guten Selektivitäten der Palladiumkatalysatoren.<sup>[22, 24-25]</sup> Die Adsorptionstärke von Ethan ist im Vergleich zu Acetylen und Ethylen vernachlässigbar.<sup>[38-39]</sup>

Für das weitere Verständnis ist die Kenntnis der vorliegenden Oberflächenspezies entscheidend. Bos und Westerterp et al.<sup>[38]</sup> konnten sowohl dissoziative als auch assoziative Acetylen- und Ethylenspezies spektroskopisch nachweisen (Abbildung 5).<sup>[22, 40]</sup> Acetylen adsorbiert im ersten Schritt hauptsächlich als  $\pi$ -Spezies.<sup>[10, 20, 22]</sup> Für die Bildung des Zielproduktes geht die  $\pi$ -Spezies zunächst in die  $\sigma$ -Spezies und anschließend in die Vinylspezies über, um im letzten Schritt Ethylen zu bilden. Neben der Bildung von Ethylen gilt im aktuellen Konsens die Vinylspezies auch als Vorläufer für die C<sub>4</sub>-Bildung.<sup>[10, 20, 22]</sup> Für die Adsorption von Ethylen wurden primär die Ethylen- und Ethylidinspezies beobachtet. Über diese mehrfachgebundenen Intermediate kann die Ethanbildung erfolgen.<sup>[35-36, 38]</sup>

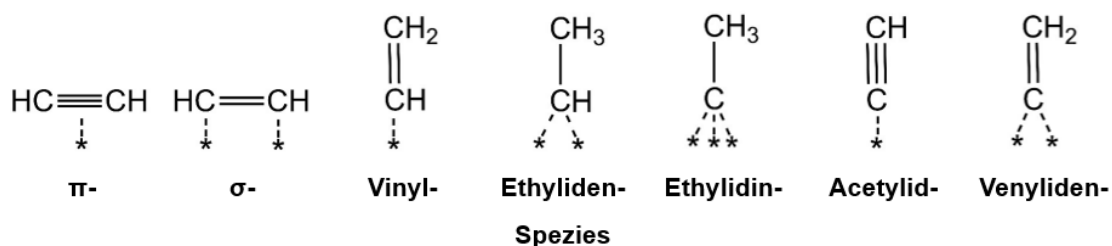


Abbildung 5: Nachgewiesene Acetylen- und Ethylen-Oberflächenspezies an Palladium-Katalysatoren. In Anlehnung an<sup>[38]</sup>

Einen detaillierten Reaktionsmechanismus formulierte erstmals Bond et al.<sup>[25]</sup> (Abbildung 6). Bond postulierte das Konzept, dass die Acetylen-Vinylspezies in einem Gleichgewicht zu einer isomerisierten Form, einem di- $\sigma$ -gebundenen Vinylradikal vorliegt. Dieses wird als wichtiges Intermediat für die Bildung von Ethan und Buten beziehungsweise Polymerisationsprodukte angesehen. Durch Wasserstoffaddition geht das di- $\sigma$ -Vinylradikal in eine ethylenartige Spezies über, welche entweder als Ethylen desorbiert oder vollständig zu Ethan hydriert wird.<sup>[2, 24, 30-31]</sup>

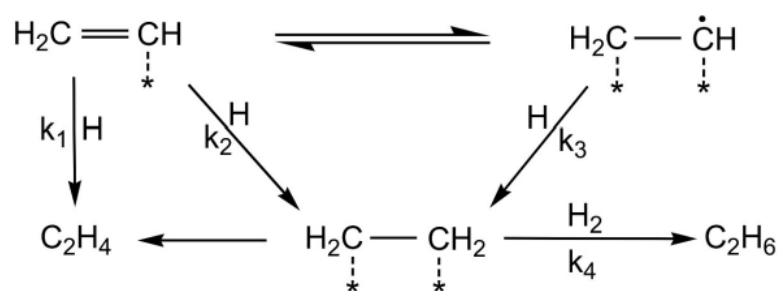


Abbildung 6: Reaktionsmechanismus der Acetylenhydrierung nach Bond.<sup>[25]</sup>

Der Mechanismus nach Bond war die Basis weiterer Untersuchungen. McGown et al.<sup>[41]</sup> postulierte erstmals die Existenz von zwei Aktivzentren, um die Ethanbildung besser zu erklären. An dem ersten Zentrum wird Acetylen und Ethylen hydriert, wobei von einer thermodynamisch kontrollierten Adsorption ausgegangen wird.<sup>[29, 41]</sup> An dem zweiten Zentrum wird Ethylen adsorbiert und zu Ethan hydriert. Margitfalvi et al.<sup>[42]</sup> konnte über <sup>14</sup>C-Markierungsexperimente nachweisen, dass es einen direkten Weg für die Bildung von Ethan aus Acetylen gibt.<sup>[2, 30]</sup> Hieraus ergibt sich ein postulierter Mechanismus, worauf die

Totalhydrierung über eine Ethylidinspezies erfolgt.<sup>[3, 10, 30]</sup> Aduriz et al.<sup>[43]</sup> und Sheth et al.<sup>[44]</sup> konnten jedoch experimentell und durch DFT-Rechnungen zeigen, dass diese Ethanbildung für die aktuellen Pd/Ag-Katalysatoren vernachlässigbar ist.<sup>[24, 29]</sup>

Borodzinski et al.<sup>[45]</sup> untersuchte die Kinetik von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren und beobachtete drei Aktivzentren, welche er als A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und E bezeichnete (Abbildung 7). Im stationären Zustand konnte eine hohe Bildung von stabilen C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Phasen und somit eine Limitierung der zugänglichen Pd-Oberfläche nachgewiesen werden. Dementsprechend postulierte Borodzinski,<sup>[2-3, 45]</sup> dass die Aktivzentren von den C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Phasen beeinflusst und räumlich getrennt werden. A<sub>1</sub> wurde als sterisch limitiertes Pd-Aktivzentrum definiert, an welchem hauptsächlich Acetylen und Wasserstoff und nur geringe Mengen an Ethylen adsorbiert werden. Dementsprechend erfolgt an diesem auch nur eine selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen. Das Aktivzentrum A<sub>2</sub> ist mit Kohlenwasserstoffen bedeckt, sodass hier nur Acetylen adsorbiert wird. Das adsorbierte Acetylen reagiert an diesem Zentrum ebenfalls selektiv zu Ethylen, welches schnell desorbiert. Das Aktivzentrum E beschreibt eine große Fläche an zugänglichem Palladium. Hier können alle Reaktanten adsorbieren und die beobachteten Neben- und Folgeprodukte entstehen. Aus diesem Modell leitet sich direkt ab, dass das Verhältnis von A- zu E-Zentren direkt die Selektivität beeinflusst.<sup>[2-3, 45]</sup> Borodzinski beobachtete zudem, dass bei niedrigen Acetylenpartialdrücken und hohen Ethylenpartialdrücken Acetylen hauptsächlich an A<sub>1</sub>-Zentren adsorbiert und umgesetzt wurde. Bei hohen Acetylenpartialdrücken erfolgte die Acetylen-Hydrierung primär an A<sub>2</sub>-Zentren.<sup>[10, 30]</sup>

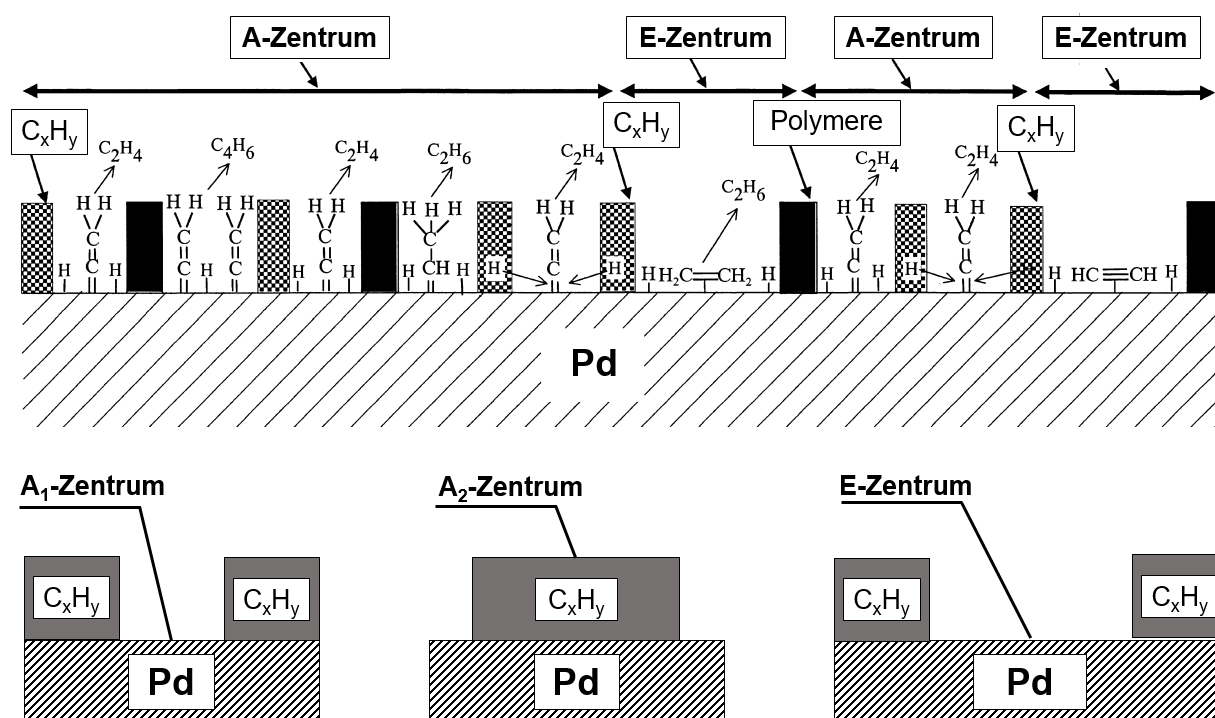


Abbildung 7: Darstellung der drei Aktivzentren nach Borodzinski et al. In Anlehnung an<sup>[2, 45]</sup>

## 2.2.2. Palladiumhydrid-Phasen

Das Modell von Borodzinski<sup>[45]</sup> beschreibt die Beobachtungen und Vorgänge sehr gut, jedoch sind auch hier nicht alle Prozesse geklärt. Beispielsweise sind die Interaktion zwischen Palladium und Wasserstoff Teil aktueller Diskussionen. Sheth et al.<sup>[46]</sup> und Xie et al.<sup>[47]</sup> konnten nachweisen, dass die Bildung einer PdH<sub>x</sub>-Phase direkt die Reaktionskinetik beeinflusst. Palladium kann große Mengen an Wasserstoff absorbieren (Abbildung 7). Hierbei kommt es zur Ausbildung von binären Palladiumhydriden, welche in das Metallgitter eingelagert werden. Unter geringen Wasserstoffpartialdrücken bildet sich α-PdH<sub>x</sub> und bei hohen Wasserstoffpartialdrücken β-PdH<sub>x</sub>.<sup>[22, 24]</sup> Die Wasserstoffatome werden bevorzugt in die Oktaederlücken des kubisch flächenzentrierten Palladiummetallgitters eingetragen.<sup>[24, 39]</sup> Bei steigenden Wasserstoffpartialdrücken wird die wasserstoffarme α-PdH<sub>x</sub>-Phase reversibel in die wasserstoffreiche β-PdH<sub>x</sub>-Phase umgewandelt. Hierbei dehnt sich das Palladiumgitter aus und die strukturellen und elektronischen Eigenschaften verändern sich.<sup>[48-49]</sup> Der β-PdH<sub>x</sub>-Phase wird im Gegensatz zu der α-PdH<sub>x</sub>-Phase eine höhere Aktivität aber auch eine niedrigere Olefin-Selektivität zugeschrieben.<sup>[50]</sup> Die Bildung der Palladiumhydrid-Phase kann jedoch durch die Palladiumdispersität gut reguliert werden. Nach Tew et al.<sup>[49]</sup> kann die Bildung der β-PdH<sub>x</sub>-Phase bei geringen Beladungen von unter 1% Pd vernachlässigt werden und ist somit für moderne Katalysatoren wenig relevant.<sup>[49]</sup>

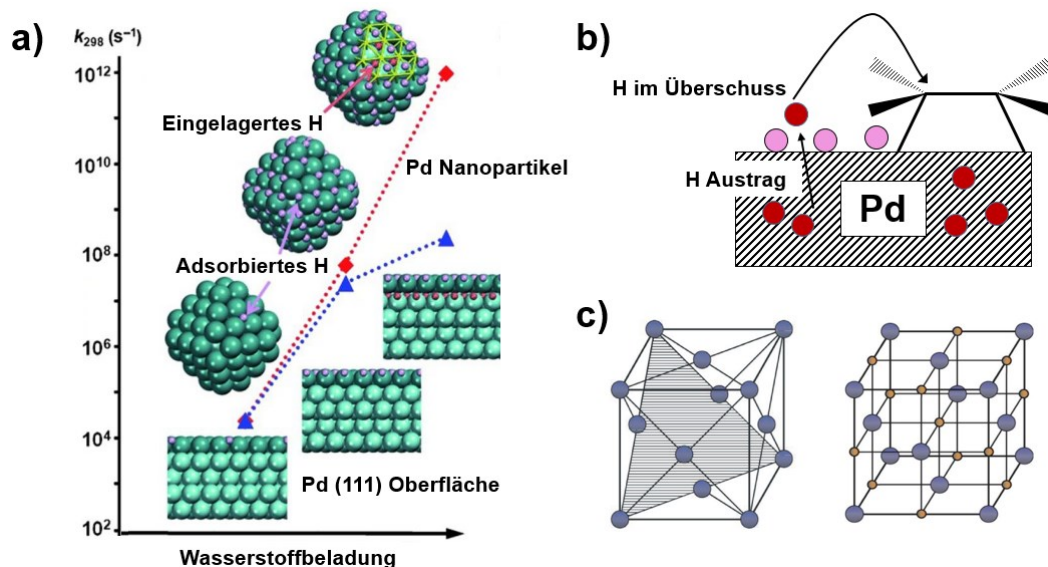


Abbildung 8: a) Zusammenhang der verschiedenen Arten von Wasserstoff und ihrer Beladung mit der Reaktionsgeschwindigkeit bei 298 K.<sup>[24]</sup> b) Schematische Darstellung des Wasserstoffaustrags aus dem Palladium und anschließender Reaktion. c) Links: Pd(111) Fläche im kubisch-flächenzentrierten Gitter; Rechts: maximal besetzte Oktaederlücken für ein H/Pd-Verhältnis von Eins.<sup>[39]</sup>

## 2.2.3. Palladiumcarbid-Phasen

Ähnlich wie bei Wasserstoff ist es auch möglich, dass Kohlenstoffatome aus der Reaktionsmischung an die Palladiumoberfläche an- und eingelagert werden. Während der Acetylen-Hydrierung kann eine solche Bildung von PdC<sub>x</sub> an der Oberfläche als einzelne Phase

auftreten oder auch gekoppelt mit einer Hydrid-Phase.<sup>[3, 24, 30]</sup> Generell können kohlenstoffhaltige Ablagerungen die Aktivität und Selektivität des Katalysators direkt beeinflussen.<sup>[51]</sup> Nach Fasi et al.<sup>[52]</sup> können diese sich sowohl positiv als auch negativ auswirken, wobei der Wasserstoffanteil der einzelnen Spezies entscheidend ist.<sup>[53-54]</sup> Ein hoher Wasserstoffanteil, wie beispielsweise bei Hydrooligomeren und Polymeren, führt tendenziell zu einem aktivitätssenkenden oder selektivitätssteigernden Effekt.<sup>[3, 24, 30]</sup> Niedrige Wasserstoffanteile, bei beispielsweise graphitischen Ablagerungen, führen hingegen primär zu einer Verkokung der Aktivzentren.<sup>[10]</sup>

Die Kohlenstoffatome können auch in Palladiumschichten unterhalb der Oberfläche und in tieferen Regionen wandern.<sup>[55-56]</sup> Wie beim Wasserstoff kann hier ebenfalls eine Einlagerung in die Oktaederlücken erfolgen. Dies hat zur Folge, dass die Bindungsenergie von Wasserstoff an der Pd-Oberfläche deutlich reduziert wird.<sup>[57]</sup> Hierdurch wird die Migration von Wasserstoff reduziert und die Bildung unselektiver  $\beta$ -PdH<sub>x</sub>-Phasen minimiert, was sich positiv auf die Selektivität auswirken kann (Abbildung 9).<sup>[10, 58]</sup>

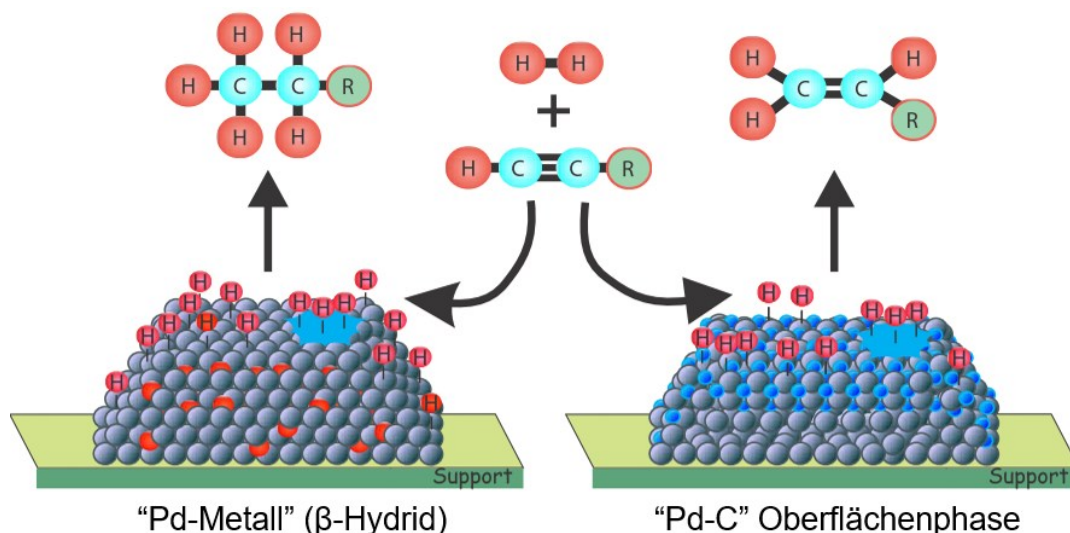


Abbildung 9: Schematische Darstellung der selektiven und unselektiven Beeinflussung und Betriebsweise des Palladiumkatalysators.<sup>[55]</sup>

#### 2.2.4. Effekt von Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid spielt eine wichtige Rolle für die selektive Acetylen-Hydrierung. CO weist eine höhere Bindungsenergie an Palladium als Ethylen auf.<sup>[22, 59]</sup> Deswegen wird es häufig in geringen Mengen zugegeben, damit das gebildete Ethylen in Konkurrenz zu CO bevorzugt desorbiert und so die Selektivität verbessert wird.<sup>[2-3]</sup> Besonders wichtig wird dieser Effekt bei hohen Mengen Wasserstoff und Ethylen in Kombination mit geringen Mengen Acetylen.<sup>[22, 31]</sup> Ohne eine Regulierung mittels CO würde eine hohe Hydrierung von Ethylen mit einer starken Wärmeentwicklung auftreten.<sup>[22, 31]</sup> Dies macht Kohlenstoffmonoxid besonders für die *front-end* Hydrierung unverzichtbar.<sup>[22, 31]</sup>

---

Zusätzlich blockiert nach Borodzinski und Bond CO auch die Aktivzentren, welche die Oligomerisierung und Polymerisierung ermöglichen.<sup>[3, 23]</sup> Ein zu hoher CO Anteil reduziert jedoch auch die Acetylenaktivität und kann ebenfalls zu einer Verkokung und Deaktivierung führen.<sup>[3, 23]</sup> Zudem können hohe Mengen an CO auch die Bildung beziehungsweise die Einlagerung der selektivitätsverbessernden Carbid-Phase in das Palladiumgitter hemmen.<sup>[23]</sup> Aus diesem Grunde ist eine präzise Kontrolle und Dosierung notwendig.<sup>[22, 31]</sup>

### 2.3. Katalysatoren für die selektive Acetylen-Hydrierung

Heterogene Katalysatoren für Hydrierungen wurden bereits in den 1880er Jahren durch Wilde, Sabatier und Senderens erforscht.<sup>[60]</sup> Mit Hilfe von *Platin black* gelang es Sabatier 1874, Acetylen zu Ethylen und Ethan umzusetzen.<sup>[61]</sup> 1912 erhielt er den Nobelpreis in Chemie.<sup>[62]</sup> Mit der zunehmenden Erschließung des Erdöls als Rohstoffquelle und Ethylen als Basischemikalie entstand auch die Notwendigkeit einer selektiven Hydrierung von Acetylen.<sup>[20]</sup> Katalysatoren für die selektive Hydrierung gibt es bereits seit den 1940er Jahren.<sup>[10]</sup> Diese bestanden primär aus unedlen Metallen wie Nickel oder Cobalt und benötigten hohe Temperaturen von bis 400°C.<sup>[63-64]</sup> Zudem hatten sie Selektivitätsprobleme mit hohen Verlusten und kurze Katalysatorstandzeiten durch Polymerisation und Deaktivierungen.<sup>[30, 64]</sup> Teilweise wurden Schwefelverbindungen wie CS<sub>2</sub> zur gezielten Vergiftung eingesetzt, um die Selektivität zu verbessern.<sup>[65]</sup> Untersuchungen an Edelmetallkatalysatoren fanden bereits in den 1920er Jahren statt.<sup>[27, 66]</sup> Den Durchbruch brachten aber erst die Arbeiten von Sheridan et al.<sup>[26]</sup> und Bond et al.<sup>[25]</sup> in den 1950er. Sie konnten zeigen, dass Palladium eine deutlich höhere Aktivität und Selektivität bei der Acetylen-Hydrierung aufweist, als alle Verbindungen zuvor.<sup>[32]</sup> Ein weiterer Vorteil war zudem, dass die Palladiumkatalysatoren deutlich geringere Temperaturen benötigen. Ein Problem war anfangs die starke Deaktivierung durch Ablagerungen von Polymerisationsprodukten. Es wurde jedoch schnell festgestellt, dass die Zugabe von Silber dies deutlich verbesserte.<sup>[67-68]</sup> 1957 wurde industriell erstmals ein Pd-Ag Katalysator für die selektive Acetylen-Hydrierung von Dow Chemical Co. eingesetzt.<sup>[31]</sup> Aufgrund der deutlich höheren Selektivitäten setzten sich die palladiumbasierten Katalysatoren trotz des höheren Preises rasch durch und galten ab 1970 als etabliert. Bis heute sind Pd/Ag-basierte Katalysatoren im Einsatz.<sup>[11]</sup>

Die Entwicklung der palladiumbasierten Katalysatoren kann in verschiedene Bereiche unterteilt werden. Aktivität und Selektivität können durch die Partikelgröße, Form und Oberflächenbeschaffenheit oder auch durch Wechselwirkung mit dem Trägermaterial beeinflusst werden, wobei zusätzlich die Textur des Katalysatorträgers ein Optimierungspotential bietet.<sup>[22-23, 32]</sup> In der Regel sind hier gezielte Ansätze, die Selektivität durch die Reduktion der Ethylen-Adsorptionsstärke zu verbessern, oder die Hydrid-Bildung zu kontrollieren. Auch anorganische oder organische Promotoren können die Selektivität verbessern.<sup>[23-24, 32]</sup> Titandioxid beispielsweise verändert die Palladium-Ensemblegröße und die Adsorptionsstärke von Ethylen. Organisches Diphenylsulfid verändert die Katalysatoroberfläche und begünstigt die Acetylenadsorption.<sup>[23, 31-32]</sup> Zudem wurden bereits

deutliche Performance-Verbesserungen mit bi- und trimetallischen Palladiumsystemen gezeigt.<sup>[69-71]</sup>

Neben Palladium sind auch andere Edelmetalle Gegenstand aktueller Untersuchungen. Von Rhodium,<sup>[25]</sup> Silber,<sup>[72]</sup> Iridium,<sup>[73]</sup> Gold,<sup>[74-75]</sup> bis hin zu Seltenen Erden wie Europium und Ytterbium<sup>[76]</sup> wird berichtet. Ein anderer Ansatz ist die gezielte Verwendung gut verfügbarer, günstigerer und gegebenenfalls nachhaltigeren Alternativen wie Nickel<sup>[77-79]</sup>, Eisen<sup>[80-82]</sup> und Kupfer.<sup>[83-84]</sup>

Bei Palladium und den genannten Alternativen war in den letzten Jahrzehnten vor allem die kontrollierte Synthese von Nanopartikeln das Ziel.<sup>[85-86]</sup> Je definierter die Herstellung der Nanopartikel ist, desto besser können Größeneffekte, Morphologie und generelle Wechselwirkungen beeinflusst werden. Dies geht soweit, dass die eigentlichen Aktivzentren präzise kalkuliert und designed werden können, sogenannte *Single-Site*-Katalysatoren. Hierbei spielt unter anderem die räumliche Trennung der Aktivzentren und die Reproduzierbarkeit der Struktur eine Rolle.<sup>[87-90]</sup> Aus diesem Grund stehen für die Herstellung kontrollierter *Single-Site*-Katalysatoren poröse Materialien wie zum Beispiel Zeolithe, poröse Polymere und Aktivkohlen im Fokus der Forschung. Insbesondere Verbindungen wie Metallorganische-Gerüststrukturen (MOF) bieten mit ihrem synthetischen Baukastenprinzip zusätzlich eine hohe chemische Flexibilität, justierbare Oberflächen und beeinflussbare Porengrößen.<sup>[91-93]</sup> Die porösen Materialien können sowohl als Träger als auch als eigentlicher Katalysator fungieren.<sup>[91-93]</sup> Auf poröse Materialien wird, aufgrund der Relevanz für diese Arbeit, in Kapitel 2.4 näher eingegangen.

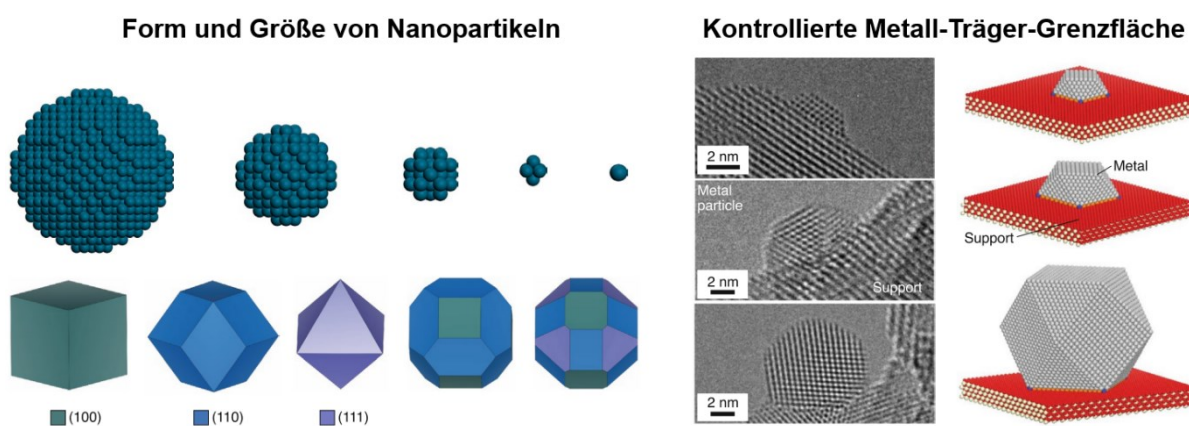


Abbildung 10: Schematische Darstellung unterschiedlicher Partikelgrößen und Morphologie, wobei die exponierten Facetten farbig hervorgehoben sind (links). Kontrolle der Metall-Träger-Interaktionsfläche durch Variation der Nanopartikelgröße.<sup>[94]</sup>

Neueste Entwicklungen aus der Forschung bezüglich der Acetylen-Hydrierung sind unter anderem Pt-Sn bimetallische-Nanopartikel eingelagert in mesoporösen Silica-Wänden,<sup>[95]</sup> Pd auf Fiberglasfasern oder mikroporösen Kohlenstoffröhren,<sup>[96-97]</sup> Gold-Nanopartikel immobilisiert auf Ce/Zr-Oxiden,<sup>[75]</sup> und viele weitere. Für die Ausrichtung dieser Arbeit waren besonders Arbeiten bezüglich der Kombination von Palladium und MOFs, sowie der Verwendung von Eisen-Nanopartikeln relevant. Eisennanopartikel wurden in der selektiven

Acetylen-Hydrierung bereits als Beschichtung für Nanokatalysatoren,<sup>[80]</sup> in intermetallischen<sup>[81]</sup> und bimetallischen<sup>[82]</sup>-Nanopartikeln und eingebettet in MOF-Strukturen<sup>[98]</sup> eingesetzt. Auch in Kombination mit Palladium ist der Einsatz von MOFs in der Acetylen Semihydrierung interessant. Prominente Beispiele sind hier Pd geträgert auf MOF-5,<sup>[99]</sup> Pd@UiO-67,<sup>[100]</sup> Pd@Mil-53,<sup>[101]</sup> und Pd[ZIF-L].<sup>[102]</sup> Bei diesen Anwendungen wird das Palladium in das entsprechende MOF Porensystem eingelagert. Arbeiten bezüglich des Einsatzes von Palladium als Teil des Gerüstsystems für die Acetylen-Hydrierung sind bislang nicht bekannt.

Neben der eigentlichen Katalysatorperformance, in Form von Aktivität und Selektivität, ist auch die Stabilität von entscheidender Bedeutung.<sup>[103-104]</sup> In Abbildung 11 sind beispielhaft einige bekannte und neuartige Katalysatoren für die selektive Acetylenhydrierung dargestellt und anhand ihrer Eigenschaften evaluiert. Für einen industriellen Einsatz kommen noch Größen wie die Katalysatorstandzeiten, hydrodynamische Faktoren (wie beispielsweise Druckverlust), mechanische Belastbarkeit, sowie Handhabbarkeit an das Anforderungsprofil hinzu.<sup>[103]</sup> Diese werden in der heterogenen Katalyse stark von der Wahl des Trägers beeinflusst, was in Kapitel 2.5 erläutert wird.

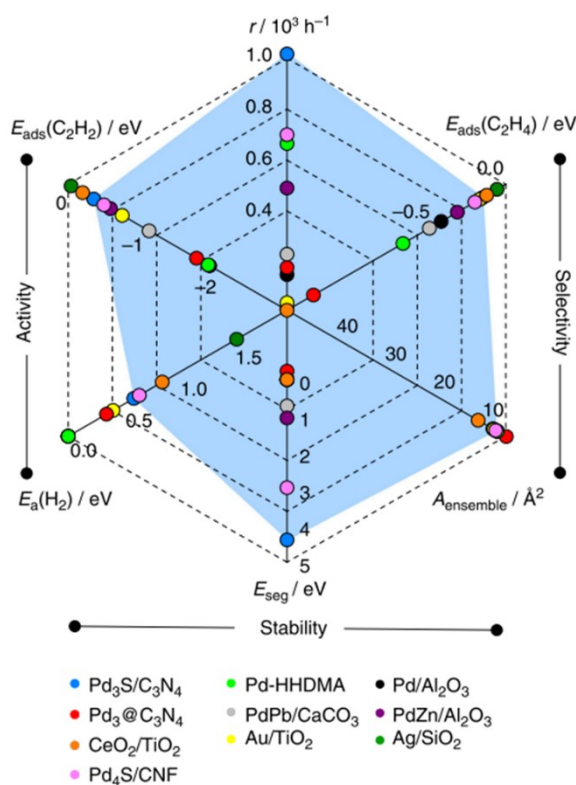


Abbildung 11: Katalysatorforschung für die selektive Acetylen-Hydrierung: Netzdiagramm über das Zusammenspiel der wichtigsten theoretischen Indikatoren für die Aktivität -die Adsorptionsenergie von Acetylen [ $E_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_2)$ ] und die Aktivierungsenergie der  $\text{H}_2$ -Dissoziation-, die Selektivität -die Adsorptionsenergie von Ethylen [ $E_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ] und die Ensemblegröße [ $A_{\text{ensemble}}$ ]-, und der Stabilität -die Seigerungsenergie [ $E_{\text{seg}}$ ]-. Der blau gefärbte Bereich zeigt den Zusammenhang für das sehr gute Pd<sub>3</sub>S-Katalysatorsystem.<sup>[60]</sup>



---

## 2.4. Poröse Materialien

Die große Stoffklasse der porösen Materialien steht seit geraumer Zeit im Fokus der Forschung. Sie kann von verschiedenen Seiten kategorisiert werden. Ein Ansatz ist die Unterteilung anhand von konvektiv zugänglichen Poren und geschlossenen Poren mit hoher thermischer Isolation.<sup>[105-106]</sup> Nach IUPAC erfolgt die Unterteilung anhand der Porengröße.<sup>[106-107]</sup> Hier spricht man von Mikroporen bei unter 2 nm, bei 2-50 nm von Mesoporen und ab 50 nm von Makroporen.<sup>[106-107]</sup> Eine weitere Einteilung poröser Materialien ist die Unterscheidung nach geordneten und ungeordneten Strukturen.<sup>[106]</sup> Wobei hier Ordnung als periodische Wiederholung von Elementarzellen in zwei oder drei Raumrichtungen beschrieben wird.<sup>[106]</sup> Nach diesen Kategorisierungen könnte man Zeolithe, als bekannte Vertreter der porösen Materialien, als zugängliche, mikroporöse, geordnete Systeme beschreiben.<sup>[108]</sup> Die technisch sehr relevanten Aktivkohlen weisen keine spezifische Fernordnung auf und sind dementsprechend den ungeordneten Systemen zuzuweisen.<sup>[105]</sup> Die vielfältigen Entwicklungen in den letzten Jahren haben für eine weitere Unterteilung in zwei Gruppen gesorgt: die modularen Netzwerke (*Frameworks*) und die vernetzten Polymere. Bei den modularen Netzwerken erfolgt der Aufbau anhand funktioneller Gruppen als Ausgangsstoffe und ist so strukturell bis zu einem gewissen Grad planbar. Im Gegensatz hierzu kann auf die Vernetzung und Geometrie bei der Bildung der vernetzten Polymere weniger Einfluss genommen werden. Das Maß der Quervernetzung der Polymerketten ist hierbei wegweisend für die resultierende Porosität des Endproduktes.<sup>[109-110]</sup> Für diese Arbeit sind vor allem die *Hypercrosslinked-Polymers* (HCP) und die *Metal-Organic-Frameworks* (MOF) relevant und werden im Folgenden als typische Vertreter dieser beiden Gruppen näher behandelt.

### 2.4.1. Hochvernetzte Polymere

Von hochvernetzten Polymeren (HCP) wurde erstmal von Davanko und Tsyurupa 1969 berichtet.<sup>[111]</sup> Die auch Davankov-Harze genannten Materialien wurden über nachträgliche Friedel-Crafts-Alkylierung aus Chloromethyl-substituierten Polystyrolen gewonnen.<sup>[112-113]</sup> Hierbei wird der Polymer-Precursor in einem geeigneten Lösemittel gequollen, wobei die Polymerstränge expandieren.<sup>[112-113]</sup> In diesem Zustand erfolgt anschließend die Quervernetzung mit externen Linkern in der Anwesenheit einer Lewis-Säure. Dies führt zur Entstehung eines hochgradig verzweigten Netzwerkes, welches nach dem Entfernen des Lösemittels bestehen bleibt. Diese Methode wird als *Post-Crosslinking* beschrieben (Abbildung 12 - 1.).<sup>[112-113]</sup> Eine zweite Möglichkeit ist die direkte Polykondensation (Abbildung 12 - 2.). Mit entsprechenden Monomeren, wie BCMBP, BCMA, DCX und weiteren, ebenfalls unter Lewissäuren-Katalyse, ist es möglich, HCPs in einem Schritt ohne Precursor zu erzeugen.<sup>[114]</sup> Ein dritter Synthesansatz basiert auf der Verwendung externer Linker in Kombination mit aromatischer Verbindung (Abbildung 12 - 3.). Beispielsweise konnte Li et al.<sup>[115]</sup> aus Benzol mit Dimethoxymethan als Linker und Eisenchlorid als Katalysator, HCPs mit hohen Oberflächen erzeugen.<sup>[112-113]</sup> Für die Synthese von HCPs gibt es eine Reihe möglicher Substrate und dementsprechend eine hohe Anzahl resultierender Verbindungen mit diversen Funktionalitäten. So können verschiedene Porengrößen<sup>[113, 116]</sup> eingestellt und spezifische

Oberflächen von bis zu  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>[117]</sup> erreicht werden. Zudem können Heteroatome wie Phosphor,<sup>[118]</sup> Schwefel,<sup>[114]</sup> Stickstoff,<sup>[119]</sup> Chlor<sup>[113]</sup> und weitere gezielt eingebracht und so die Anwendungsmöglichkeiten erweitert werden. Industriell werden HCPs bereits als Adsorptionsmittel und in Ionentauschern eingesetzt.<sup>[120-121]</sup> Die Forschung erstreckt sich von Einsätzen in der Katalyse,<sup>[122]</sup> der Sensorik,<sup>[123]</sup> über Adsorption biogener Moleküle<sup>[120]</sup> bis hin zur Anwendung als medizinischer Wirkstoffträger.<sup>[124]</sup>

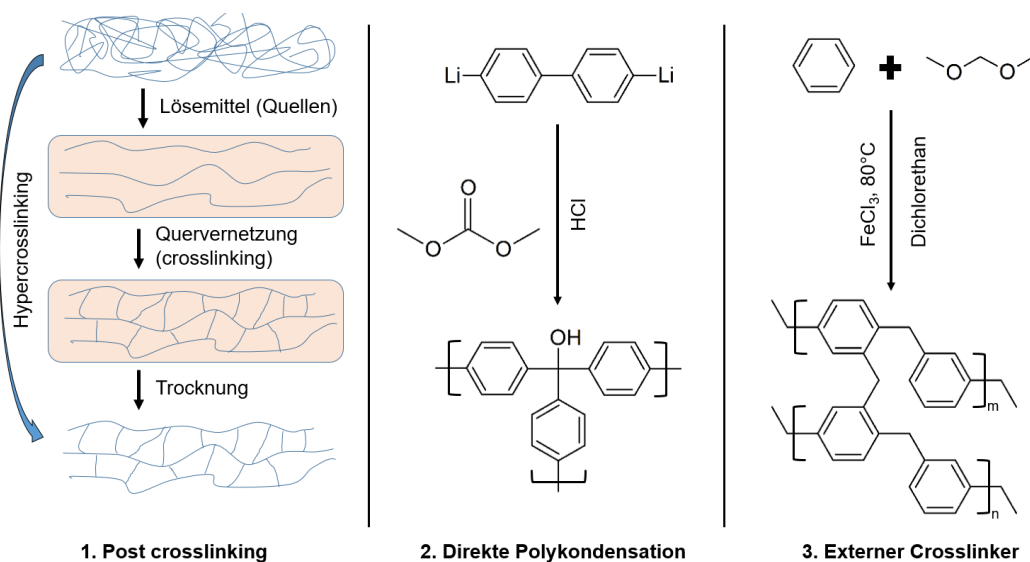


Abbildung 12. Drei mögliche Wege *Hyper-crosslinked Polymere* herzustellen. 1. *Post crosslinking* Methode. 2. Direkte Polykondensation am Beispiel von Dilithiumphenylbenzol 3. Verwendung eines externen Crosslinkers hier Dimethoxymethan an Benzol. In Anlehnung an <sup>[113]</sup>

## 2.4.2. Metallorganische Gerüststrukturen

Das Prinzip der Metallorganischen-Gerüststrukturen (MOF) ist seit den 1950er bekannt, wobei die Bezeichnung als MOF erst 1995 von Yaghi et al.<sup>[125]</sup> etabliert wurde.<sup>[122, 126]</sup> MOFs sind meist kristalline Strukturen, welche aus anorganischen Baueinheiten, Metallionen beziehungsweise Klustern und organischen Linkern bestehen.<sup>[122, 127-130]</sup> Diese modularen, dreidimensionalen Netzwerke werden durch koordinative Bindungen geformt und bestehen aus definierten molekularen Basiseinheiten.<sup>[122, 127-130]</sup> Ihre Versatilität und die unzähligen Kombinationsmöglichkeiten in Verbindung mit einer (bedingt) planbaren Geometrie haben in den letzten Jahren zu einer Vielzahl an erforschten Verbindungen geführt. Besonders im Bereich der hohen spezifischen Oberfläche haben MOFs, mit DUT-60 mit einer spezifischen Oberfläche von über  $7800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,<sup>[131]</sup> Berühmtheit erlangt.

Klassische Anwendungen für MOFs sind die Gasspeicherung,<sup>[18, 132]</sup> adsorptive Trennung<sup>[15, 133]</sup> oder die Sensorik<sup>[134-135]</sup>. Insbesondere in der Katalyse ist das Interesse an MOFs groß, da hier das Potential besteht, sogenannte *Single-Site*-Katalysatoren zu erzeugen.<sup>[122, 127-130]</sup> Diese sind isolierte, definierte Aktivzentren, welche räumlich getrennt in einer festen Form verankert und im Idealfall strukturidentisch miteinander sind. Prinzipiell kommen bei MOFs drei verschiedene Ansätze beziehungsweise Typen in Betracht (Abbildung 13). Bei Typ I

werden die Aktivzentren durch die Metalle in der Netzwerkstruktur erzeugt. Die speziellen strukturellen Eigenschaften von MOFs ermöglichen stabile, ungesättigte beziehungsweise unter-koordinierte Metallzentren (*Open Metal Site, OMS*), welche für verschiedene katalytische Zwecke genutzt werden können. Typ II nutzt ebenfalls Metallatome als Aktivzentren, in diesem Fall aber eingebettet durch einen Porphyrin-Base-Ligand, ähnlich dem Chlorophyll oder Häm. Im Falle des Typ III werden funktionelle Gruppen kovalent an die organischen Linker der MOF Struktur gebunden. Sowohl anorganische als auch organische Aktivgruppen können so in die Netzwerkstruktur eingeführt werden. Neben diesen drei Haupttypen existieren noch die Möglichkeiten, Aktivmetalle oder Cluster in den MOF-Poren zu immobilisieren oder Katalyse an den Grenz- beziehungsweise Oberflächen durchzuführen.<sup>[122, 127-130]</sup> Diese hohe Flexibilität und Anpassbarkeit machen MOFs ideal für die Katalyse, jedoch sind erst wenige Beispiele für eine industrielle Anwendung bekannt.<sup>[136]</sup> Dies hat zum einen den Grund, dass die Performance der eingefügten Gruppen häufig unter den Erwartungen liegt und zum anderen dass die chemische als auch thermische Stabilität der Netzwerke problematisch sein kann.<sup>[130, 136]</sup> Für beide Fälle ist es entscheidend, die Struktur-Funktionsbeziehung in den MOF-Materialien genau zu kennen, um diese weiter optimieren und stabilisieren zu können.<sup>[122, 127-130]</sup> Auch kann die Kombination mit einem zusätzlichen Träger die Stabilitätsproblematik verbessern.

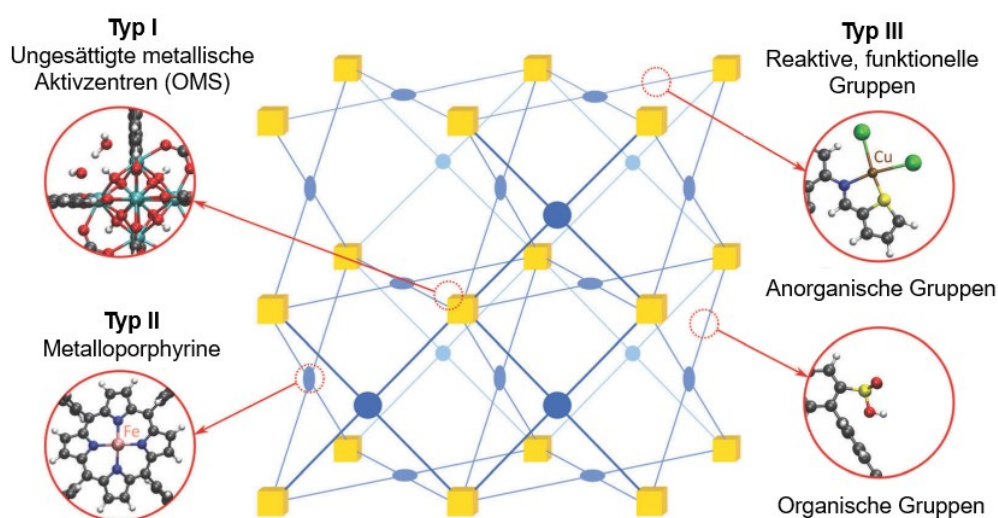


Abbildung 13. Schematische Darstellung der verschiedenen Aktivzentren-Arten von Metallorganischen Gerüststrukturen. In Anlehnung an <sup>[122]</sup>

Die Synthese von MOFs basiert auf dem Prinzip, organische Linker mit Metallionen oder Metallionencluster zu verknüpfen.<sup>[137]</sup> Die Wahl dieser primären Baueinheiten spielt nicht nur bei der finalen Struktur und den Eigenschaften eine entscheidende Rolle, sondern bestimmt auch die Syntheseroute.<sup>[137]</sup> Eine der bekanntesten Routen ist die Hydro-(solvo)-thermal-Methode, welche auf die Selbstassemblierung der Reaktanten setzt. Die Ausgangsmaterialien werden in einem Autoklaven gegeben, versiegelt und meist auf Temperaturen zwischen 80 °C bis 260°C erhitzt. Der entstehende autogene Druck und die teilweise lange Reaktionszeiten führen zu einer Ausbildung der Netzwerkstruktur.<sup>[138-139]</sup> Die Diffusionsmethode nutzt verschiedene Löslichkeiten der Reaktanten in entsprechenden Lösemitteln zur Ausbildung

einer Grenzschicht. An, beziehungsweise in, dieser Grenzschicht erfolgt anschließend das Kristallwachstum durch graduelle Diffusion.<sup>[140-141]</sup> Ein schneller und kontrollierter Syntheseweg ist die Verwendung von Mikrowellenstrahlung. Gerichtete Mikrowellen werden hierbei genutzt, um metallische Nanokristalle zu erzeugen und uniforme Kristallwachstumsbedingungen zu gewährleisten.<sup>[142-143]</sup> Industriell sind für die Erzeugung von MOFs in größeren Mengen besonders elektrochemische Methoden relevant.<sup>[144-145]</sup> Des Weiteren wurde bereits von diversen mechanochemischen<sup>[146-147]</sup> und sonochemischen<sup>[148-149]</sup> Synthesestrategien berichtet. Für eine uniforme und kristalline Gerüststruktur ist für alle Synthesemethoden die Kontrolle der Reaktionsparameter wie Temperatur, pH-Wert, Druck, Reaktionszeit und Lösemittel von entscheidender Bedeutung.<sup>[137]</sup> In Abbildung 14 sind einige bekannte MOFs und ihre Struktur aufgeführt.

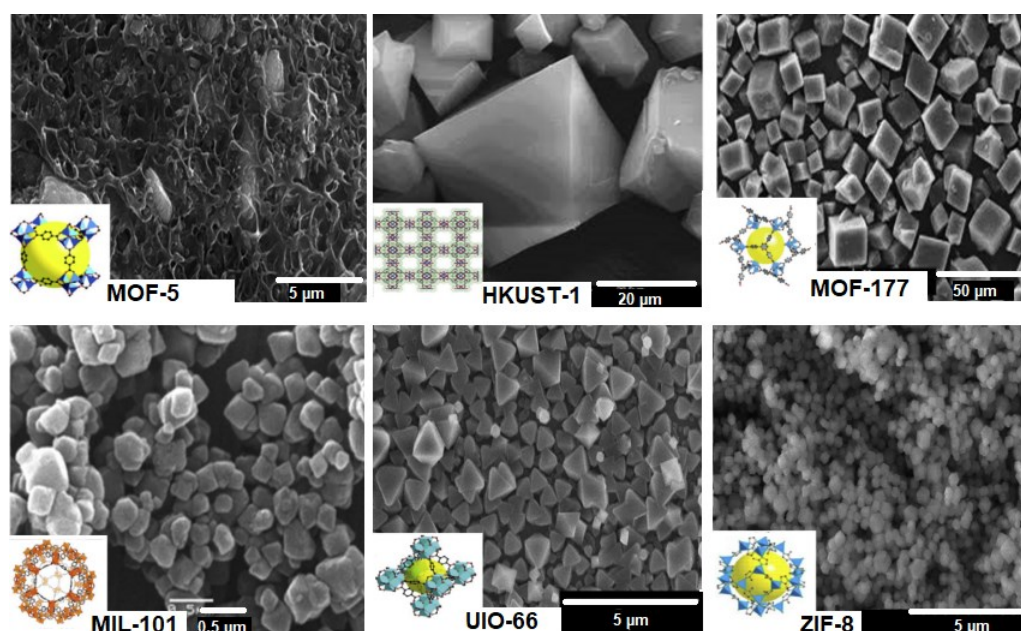


Abbildung 14: Darstellung repräsentativer MOFs.<sup>[137]</sup>

Für diese Arbeit ist besonders der palladiumbasierte MOF  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  von Bedeutung (Abbildung 15).  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  wurde erstmals von Navarro et al.<sup>[150]</sup> in 2006 publiziert und ist nach aktuellem Kenntnisstand der einzige MOF bei welchem Palladium Teil der Gerüststruktur ist. Palladium ist ein wichtiges Aktivmetall in der Katalyse und es existieren eine Vielzahl an Arbeiten,<sup>[99-102]</sup> welche über die Immobilisierung von Palladium in MOF-Poren ( $\text{Pd@MOF}$ ) berichten. Auch die katalytischen Eigenschaften von  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  wurden bereits in der Hydrierung von 1-Octen und Cyclodecen,<sup>[151-153]</sup> der Oxidation von Alkoholen,<sup>[129, 154-155]</sup> der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung von Diazoniumsalzen mit Arylboronsäuren<sup>[156]</sup> und der Semihydrierung von Phenylacetylen<sup>[157]</sup> erforscht. Hierbei zeigen sich einige vielversprechende Ergebnisse aber auch die Gefahr der Reduktion von  $\text{Pd}^{2+}$  zu  $\text{Pd}^0$ , was zum Verlust der MOF-Struktur führt.<sup>[151-152]</sup> In der selektiven Acetylen Hydrierung wurde  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  erstmals im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt.

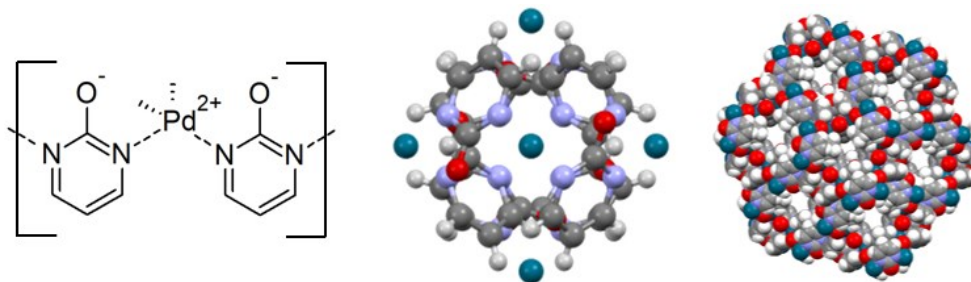


Abbildung 15. Darstellungen der metallorganischen Gerüstverbindung  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ .

## 2.5. Design heterogener Katalysatoren

Sowohl metallische als auch viele andere Katalysatoren besitzen eine hohe Oberflächenenergie und neigen deswegen zur Agglomeration, verbunden mit Oberflächenverlusten.<sup>[94, 103, 158]</sup> Aus diesem Grund ist es meist sinnvoll, die Aktivkomponenten auf Stützstrukturen mit hoher Oberfläche zu dispergieren und zu immobilisieren, um so kleine Partikel unter Reaktionsbedingungen zu stabilisieren.<sup>[103, 159]</sup> Idealerweise wird eine Wechselwirkung zwischen den metallischen Nanopartikeln und dem Träger erzielt (*Metal – Support Interaction MSI*).<sup>[94]</sup> Eine MSI kann die elektronischen Eigenschaften der Partikel ähnlich wie in einem Massivmetall beeinflussen und hierdurch stabilisieren.<sup>[94, 103, 158]</sup> Dieser Effekt wird besonders wichtig, je kleiner die Aktivkatalysatorschicht wird. Bei monoatomarer Dicke sind dementsprechend alle Atome an der Oberfläche und so für die Reaktion zugänglich.<sup>[94, 103, 158]</sup> Eine Agglomeration würde hier zur signifikanten Deaktivierung des Katalysators führen. Generell können sowohl elektronische als auch geometrische Effekte die Katalysatorleistung beeinflussen.<sup>[94, 103, 158]</sup> Idealerweise sind deswegen metallische Katalysatoren auf einer definierten Trägerstruktur in uniformen Partikelgrößen verankert.<sup>[159]</sup>

Für die Entscheidung, ob die Verwendung eines Trägersystems, wie beispielsweise Schalenkatalysatoren (Kapitel 2.5.1) oder monolithische Träger (Kapitel 2.5.2), vorteilhaft sind, kann der Katalysatornutzungsgrad  $\eta$  über das Thiele-Modul  $\phi$  berechnet werden. Das Thiele-Modul ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis der Reaktionsrate und der Diffusionsgeschwindigkeit angibt (Formel 1). Hierbei ist  $\phi$  abhängig von der Katalysatorgeometrie und der Reaktionsordnung und kann nach Formel 2 berechnet werden.  $r$  ist der Pelletradius,  $k$  die Geschwindigkeitskonstante,  $c_s$  die Konzentration an der Oberfläche,  $n$  die Reaktionsordnung und  $D_{eff}$  der effektive Diffusionskoeffizient. Das Thiele-Modul drückt das Konzentrationsprofil des Pellets aus, welches direkt über Formel 3 Aufschluss über den Katalysatornutzungsgrad gibt. Ein kleines Thiele-Modul bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit klein ist und die Mikrokinetik die Reaktion limitiert. Ein großes Thiele-Modul bedeutet, dass die Diffusionsgeschwindigkeit gering ist und die Reaktion diffusionslimitiert ist.<sup>[9, 160-161]</sup> Für kugelförmige Katalysatorpartikel gilt:

$$\phi^2 = \frac{\text{Reaktionsrate}}{\text{Diffusionsrate}}$$

Formel 1

$$\phi = r \sqrt{\frac{k \cdot c_s^{n-1}}{D_{eff}}}$$

Formel 2

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}$$

Formel 3

### 2.5.1. Schalenkatalysatoren

Für eine industrielle Anwendung sind neben der Performance, mit Aktivität und Selektivität, auch Faktoren wie chemische und mechanische Stabilität, Handhabbarkeit, Wärmetransport, Druckverlust und Standzeit von großer Bedeutung.<sup>[94, 103, 158]</sup> Aus diesem Grund werden in der Industrie bevorzugt Formkörper für Reaktionen im Katalysatorbett verwendet. Im Gegensatz zu pulverförmigen Katalysatoren ist hier der Druckverlust geringer und das Wärmemanagement, insbesondere die Wärmeabfuhr, leichter. Eine spezielle Form stellen hierbei die Schalenkatalysatoren dar, wie sie vorwiegend für die industrielle Acetylen Semihydrierung eingesetzt werden. Schalenkatalysatoren bestehen meist aus einem porösen Trägermaterial wie beispielsweise Aluminiumoxid (auch  $AlO_x$  genannt) oder Siliziumoxid. Im Gegensatz zum Vollkatalysator werden bei Schalenkatalysatoren die Aktivkomponenten jedoch nur in einem bestimmten Bereich aufgetragen (Abbildung 16).<sup>[103]</sup> Am weitesten verbreitet ist die Auftragung an der äußeren Schale (*eggshell-catalyst*). Dies bringt Vorteile bei schnellen Reaktionen mit Diffusionslimitierung und bei der Unterdrückung von Folgereaktionen. „Eigelb“ Katalysatoren (*egg-yolk-catalyst*) werden vor allem bei Reaktionen mit mechanischem Abrieb und Vergiftung der äußeren Oberfläche eingesetzt. Die „Eiweiß“-Katalysatoren (*egg-white-catalyst*) sind ein Spezialfall beider Systeme, welche attraktiv bei Diffusionslimitierung bis in das Pelletzentrum und hohen Kosten der Aktivkomponenten sind.<sup>[104, 162-163]</sup>



Abbildung 16. Schematische Darstellung des Querschnittes der verbreiteten Aktivkomponentenprofile industrieller Katalysatoren.

Die große Fülle an Katalysatoren und Trägersystemen hat zur Entwicklung entsprechend vieler Herstellungsmethoden geführt. Eine Auswahl der wichtigsten soll im Folgenden vorgestellt werden: Die Methode der Imprägnierung basiert darauf, die Poren des Trägers mit gelösten Aktivkomponenten zu füllen und das Lösemittel anschließend zu verdampfen.<sup>[103, 164-</sup>

---

<sup>165]</sup> Für höhere Beladungen wird dieser Vorgang wiederholt. Dieser Prozess ist einer der häufigsten in Industrie und Forschung.<sup>[164]</sup> Adsorptive Methoden eignen sich besonders für eine uniforme Verteilung kleiner Katalysatormengen.<sup>[103, 165]</sup> Hierbei adsorbiert ein geeigneter Träger gelöste Metallsalze bis zum Gleichgewicht entsprechend seiner Adsorptions-Isothermen. Dies kann sowohl kationisch als auch anionisch erfolgen, wobei die Eindringtiefe über die Acidität beziehungsweise Basizität gesteuert werden kann.<sup>[103, 165]</sup> Ähnlich dieser Methode ist der Ionenaustausch, wobei meist Ionen niedriger Valenzzahl, wie  $\text{Na}^+$  oder  $\text{NH}_4^+$ , durch Ionen höherer Valenzzahl, beispielsweise  $\text{Ni}^{2+}$  oder  $\text{Pt}^{4+}$ , ersetzt werden.<sup>[166]</sup> Typische Anwendungen sind hier Zeolithe oder MOFs.<sup>[166]</sup> Die Immobilisierung homogener Katalysatoren ist besonders in der Pharmazie und Biochemie relevant.<sup>[167]</sup> Besonders die Heterogenisierung von Enzymen hat in letzter Zeit diverse Anwendungen in der Industrie gefunden.<sup>[167]</sup> Weitere Möglichkeiten sind die thermische Zersetzung eines anorganischen oder organischen Komplexes in Anwesenheit eines Trägers, der Niederschlag aus einer Lösung auf den Träger und die reduktive Ablagerung auf den Träger.<sup>[103, 165]</sup> Des Weiteren existieren eine Vielzahl von Beschichtungsmethoden, wie zum Beispiel die Rotationsbeschichtung, Schmelztauchen, Sprühbeschichtung oder Walzenbeschichtung.<sup>[103, 165]</sup>

## 2.5.2. Monolithische Katalysatoren

In der heterogenen Katalyse spielen die Form des Katalysators und die Morphologie einer Reaktor- oder Kolonnenpackung eine entscheidende Rolle.<sup>[160, 168-170]</sup> Aktivität, Selektivität, hydrodynamische Größen wie Stoff- und Wärmetransport, Fluidverteilung und Druckverlust werden durch die Katalysatorgeometrie und die Bettstruktur beeinflusst.<sup>[160, 168-170]</sup> Für eine Kontrolle dieser Größen wurden bereits diverse strukturierte Katalysatorpackungen und Festbettreaktoren, sowohl theoretisch als auch experimentell, erforscht.<sup>[160, 168-171]</sup> Im Gegensatz zur zufälligen beziehungsweise statistischen Schüttung, kann hier die gesamte Geometrie des Katalysators und des Reaktors als Einheit durch rationales Design determiniert werden.<sup>[172-174]</sup> Auf diese Weise können Transportphänomene und Reaktionen gesteuert, sowie zufällig auftretende strukturelle Ungleichverteilungen, Kurzschlussströmungen und Hotspot-Bildung gänzlich vermieden werden.<sup>[172-175]</sup> Der Einsatz von monolithischen Katalysatoren eröffnet darüber hinaus größere Freiheiten im Reaktor- und Prozessdesign.<sup>[172-175]</sup> Von ersten Designs mit überwiegend geraden Kanälen wurden diese zu verschiedensten Geometrien, Porensystemen und komplexen Vernetzungen weiterentwickelt.<sup>[176-177]</sup> Hierdurch kann zum Einen der Massen- und Filmtransport optimiert, sowie der Druckverlust weiter reduziert werden.<sup>[172-175]</sup> Zum Anderen kann die Geometrie prozessspezifisch angepasst und so beispielsweise auch lange Verweilzeiten und erhöhte Rückvermischung erreicht werden.<sup>[172-175]</sup>

Die wichtigsten Größen für die grundlegende Auslegung eines monolithischen Systems sind die Kanalstruktur, die Zelldichte und die Wandstärke.<sup>[178-179]</sup> Ausgehend von diesen Parametern können die Eigenschaften, wie Porosität, zugängliche Oberfläche, Flächeninhalt, hydraulischer Durchmesser und die charakteristische (Diffusions-) Länge berechnet werden, welche auch als Leistungsmaßstäbe dienen können.<sup>[180-181]</sup> Um eine Transportlimitierung zu

---

umgehen, ist der verbreitete Ansatz (siehe Thiele-Modul Formel 2), bei klassischen heterogenen Katalysatoren, die Partikelgröße zu reduzieren.<sup>[179]</sup> Dies führt jedoch in der Regel zu einem erhöhten Druckverlust, da durch die kleineren Partikel auch der Raum zwischen den Partikeln kleiner und so der Strömungswiderstand größer wird.<sup>[173, 179]</sup> Bei Monolithen kann jedoch die Wandstärke beziehungsweise die Katalysatorschichtdicke unabhängig von der Kanalgröße definiert werden (Abbildung 17 a).<sup>[172-175]</sup> In guter Näherung bestimmt die Wandstärke die molekulare Transportrate und die Kanalgröße den Druckverlust. Kurze Diffusionswege können durch dünne Katalysatorschichten erzeugt werden und die (Kanal-)Zwischenräume unabhängig davon dimensioniert werden.<sup>[182]</sup> Auf diese Weise sind planbare Verweilzeitverteilungen und geringer Druckverlust möglich.<sup>[182]</sup>

Diese Vorteile haben zu einer Vielzahl an Forschungsansätzen und Einsatzmöglichkeiten geführt. Monolithische Katalysatoren können auf verschiedene Weisen hergestellt werden.<sup>[176, 179, 183]</sup> Der geradlinigste Ansatz ist die Herstellung eines Monolithen aus Aktivmaterial, die primäre Methode ist hier die Extrusion.<sup>[176, 179, 183]</sup> Andere Wege sind die nachträgliche Funktionalisierung eines Monoliths, beispielsweise durch die Einführung saurer Gruppen bei polymerbasierten Systemen.<sup>[176, 179, 183]</sup> Auch das Aufwachsen von aktiven Kristallen entweder mit oder ohne Vorbehandlung wurde bereits berichtet.<sup>[121, 184]</sup> Neben diesen Methoden besteht auch die Möglichkeit, Monolithe als Katalysatorträger einzusetzen.<sup>[176, 179, 183]</sup> Hier können die Aktivkomponenten durch diverse gängige Beschichtungsmethoden aufgetragen werden.<sup>[176, 179, 183]</sup> Die verschiedenen Methoden sind in Abbildung 17 b) zusammengefasst. Besonders der 3D-Druck, welcher im nachfolgenden Kapitel näher behandelt wird, führte in den letzten Jahren zu großen Innovationen im Bereich der Herstellung und des Designs neuer Monolith-Strukturen.<sup>[185]</sup> Durch den additiven Herstellungsprozess ist eine hohe Flexibilität wie beispielsweise verflochtene oder hierarchische Kanäle, maßgeschneiderte Porensysteme und generell komplexe Strukturierung möglich.<sup>[186-188]</sup> Dies könnte die Einsatzmöglichkeiten weiter vergrößern.<sup>[186-188]</sup> Bereits jetzt werden, statistisch gesehen, durch die Autoabgaskatalysatoren mehr monolithische als andersartige Katalysatoren eingesetzt.<sup>[179]</sup> Aber auch in der chemischen Industrie sind Monolithe für eine Vielzahl von Reaktionen etabliert. Prominente Beispiele sind die Dehydrierung von Ethylbenzol für die Styrol Herstellung,<sup>[189]</sup> die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub>,<sup>[190-191]</sup> oder die Hydrierung von Nitroaromaten für die Anilin Herstellung.<sup>[179, 192]</sup> Generell sind Monolithe bei Anwendungen mit hohen Reaktionsraten, großer Wärmeentwicklung, Selektivitätsproblemen und hoher Staubentwicklung oder hoher Biomassebelastung vorteilhaft.<sup>[179, 182, 193]</sup>



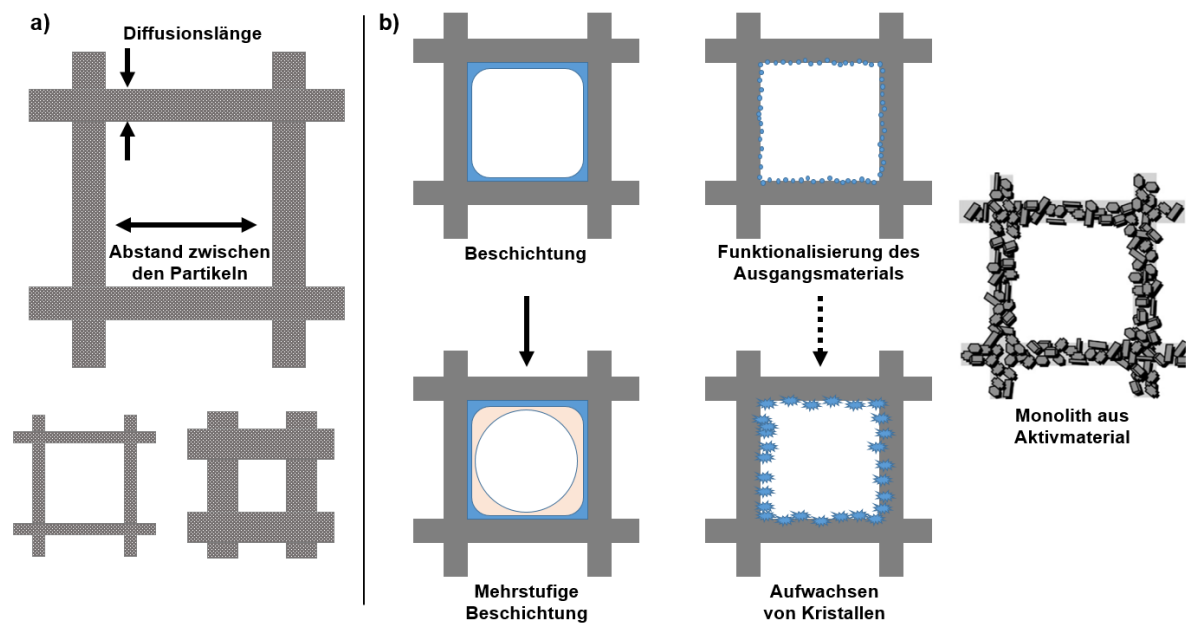


Abbildung 17: a) Schematische Darstellung der Entkopplung von interpartikulärem Abstand und Diffusionslänge bei Monolithen. b) Verschiedene Möglichkeiten der chemischen Aktivierung von Monolithen. In Anlehnung an [179]

### 2.5.3. Additive Fertigung in der Katalyse

Die Herstellungsmethode des 3D-Drucks, auch additive Fertigung genannt, basiert auf dem Prinzip, dreidimensionale Werkstücke durch schichtweise Auftragung von zweidimensionalen Strukturen zu erzeugen (Abbildung 18). Ausgangspunkt ist in der Regel ein 3D-Modell, welches durch *Computer Aided Design* (CAD)-Programme erzeugt wird und die exakten Dimensionen vorgibt. Hierzu muss das 3D-Modell durch meist druckerspezifische Programme in definierte Lagen unterteilt und eine sogenannte *G-Code*-Datei erstellt werden. Der *G-Code* beinhaltet neben der genauen Geometrie zusätzlich fertigungsrelevante Daten wie beispielsweise Temperatur, spezifische Druckgeschwindigkeit, Schichtdicke, Füllmethode, Füllgrad, Erzeugung von Stützstrukturen (für komplexe Geometrien) und weitere verfahrensabhängige Daten. Mit diesen Informationen sind moderne 3D-Drucker in der Lage, nahezu jede Geometrie herzustellen. Je nach Verfahren erfolgt im letzten Schritt eine Nachbearbeitung des Werkstückes. Dieses einfache Prinzip des 3D-Drucks hat aufgrund seiner universellen Einsatzbarkeit, Variabilität und Flexibilität in diversen Bereichen der Forschung, Industrie und Medizin Einzug gehalten. [194-198]

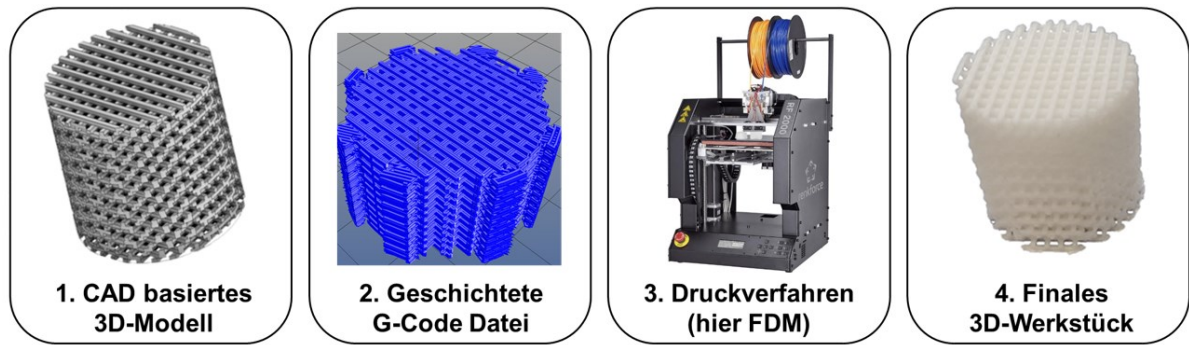


Abbildung 18: Schematischer Ablauf des Herstellungsverfahrens der additiven Fertigung.

Das Prinzip der additiven Fertigung wurde in den letzten Jahren auf sehr viele Ausgangsmaterialien adaptiert. Kunststoffe, Metalle, Harze, Keramiken, Biomaterialien bis hin zu Proteinen können mittels eigenentwickelter Verfahren 3D gedruckt werden. Auch kombinierte Mehrkomponenten- und Hybridverfahren sind möglich. Eines der am weit verbreitetsten und kostengünstigsten ist das in dieser Arbeit verwendete *Fused Deposition Modeling* (FDM), welches auf der Schmelzextrusion basiert (Abbildung 19). Ein Filament, in der Regel bestehend aus thermoplastischen Polymer aber auch aus Metall oder Keramik, wird kontrolliert über eine Vorschubeinheit in den Druckkopf geleitet. Dort wird es geschmolzen und über eine Düse an der vorgegebenen Position extrudiert. Präzise Motoren gewährleisten den Druck entlang der X- beziehungsweise Y-Achse. Durch ein Absenken der Druckplattform wird die nächste Schicht entlang der Z-Achse ermöglicht. So entsteht durch kontrollierte Ablagerung auf der Druckplattform nach Vorgabe des G-Codes ein dreidimensionales Objekt. Durch die Verwendung von zwei Extrudereinheiten oder dem Wechsel des Filaments während des Drucks können verschiedene Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften kombiniert werden. Die Qualität und Auflösung des Resultats hängt primär von der Beschaffenheit des Filaments ab.<sup>[194-199]</sup>

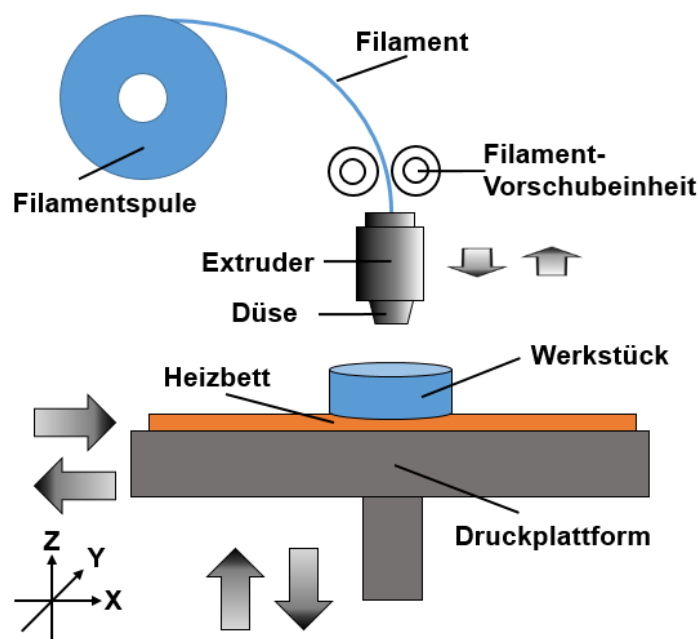


Abbildung 19: Funktionsprinzip des *Fused Deposition Modeling* 3D-Druckverfahrens.

---

Das Verfahren der additiven Fertigung wurde in der letzten Dekade bereits in diversen Bereichen der (technischen) Chemie erfolgreich eingesetzt. Besonders die Kombinationen mit bestehenden Materialien oder Methoden tragen zur Prozessintensivierung bei. Des Weiteren bietet die vorherige Simulation und Optimierung von systemangepassten Geometrien mittels CFD ein weiteres großes Potential an Effizienzsteigerung.<sup>[200]</sup> Diese Möglichkeiten führten zu einem großen Schub an wissenschaftlichen Bemühungen und einer Vielzahl an Publikationen. An dieser Stelle sei deswegen auf eine Reihe an Übersichtsartikeln verwiesen, welche die Thematik aufarbeiten. Einen generellen Überblick über die katalytische Anwendung, eingeordnet im historischen Kontext mit Fortschritten und Perspektiven, geben die Arbeiten von O. H. Laguna et al.<sup>[198]</sup> und T. D. Ngo et al.<sup>[195]</sup> S. Lawson et al.<sup>[196]</sup> und A. Soliman et al.<sup>[201]</sup> setzen den Fokus auf die möglichen Strukturen in Bezug auf eine Anwendung in der Katalyse, insbesondere der Adsorption. Der Einsatz in der heterogenen Katalyse kann bei E. Bogdan et al.<sup>[188]</sup> verfolgt werden und B. Elder et al.<sup>[202]</sup> fasst die funktionale Integration von Nanomaterial mit Hilfe des 3D Drucks zusammen. Die Relevanz und das Potential für die Reaktionstechnik wird bei K. M. Zentel et al.<sup>[203]</sup> deutlich.

Für die Perspektive dieser Dissertation sind besonders Arbeiten bezüglich der FDM-basierten Herstellung von monolithischen Katalysatoren und der Aktivierung bzw. Inkorporation von Eisenpartikeln und MOFs relevant: Es wurde bereits von dem FDM Druck von Eisen/Nylon<sup>[204]</sup> und Eisen/ABS<sup>[205]</sup> Kompositen berichtet, wobei hier für die Erzeugung der Filamente ein Extruder genutzt wurde.<sup>[197]</sup> Zudem wurden bereits diverse Filamente mit den Metallorganische-Gerüststrukturen ZIF-8 oder HKUST-1<sup>[206]</sup> in ABS<sup>[206]</sup>, TPU<sup>[207]</sup>, PLA<sup>[207]</sup> hergestellt und 3D gedruckt. Hierbei wurden Massenanteile von bis zu 40 wt% und BET Oberflächen von bis zu 577 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> erreicht.<sup>[208]</sup> Auch das spätere Aufwachsen von ZIF-8<sup>[209]</sup> oder HKUST-1<sup>[210]</sup> auf ABS-Monolithen war erfolgreich.<sup>[208]</sup>

## 2.6. Quantifizierung heterogener Katalysatoren unter realistischen Bedingungen

Die Entwicklung neuer oder verbesserter Katalysatoren ist ein intensiver Prozess, welcher sich über eine Reihe von Teilschritten erstreckt. Zu Beginn muss ein erster konzeptioneller Katalysator auf geeigneter Weise synthetisiert und präpariert werden.<sup>[211]</sup> Anschließend erfolgt meist ein vereinfachter Test der Leistungsfähigkeit sowie der Kurzzeit-Stabilität im Sinne einer Vorauswahl (Screening). Geeignete Kandidaten müssen durch adäquate Testung verschiedenster Reaktionsbedingungen, Langzeittest, chemischer und mechanischer Stabilität, bis hin zu Scale-Up-Versuchen bestätigt werden.<sup>[211]</sup> Insbesondere die exakte Bestimmung der Reaktionskinetik ist entscheidend für das Verständnis einer Reaktion, die Katalysatorentwicklung und die Prozessplanung. Hierbei können jedoch interne und externe Wärme- und Massen-Transportlimitierungen auftreten, welche die Untersuchung beeinflussen. Deshalb werden Systeme benötigt, die diese Limitierung weitestgehend ausschließen und einen möglichst idealen Fluss, isotherme Bedingungen sowie eine generell gradientenfreie Betriebsweise ermöglichen.<sup>[212]</sup> Typische Forschungsreaktoren, die diese CSTR-Bedingungen (Serie von infinitesimal kleinen, kontinuierlich betriebenen, idealen Rührkesseln) ermöglichen, sind Berty-<sup>[213]</sup> und Carberry-<sup>[214]</sup>artige Reaktoren.<sup>[215]</sup> Bei diesen

---

Systemen wird jedoch meist auf kleine Katalysatorpartikel zurückgegriffen um Transportlimitierungen zu verhindern.<sup>[215]</sup> Für industrielle Schalenkatalysatoren ist dies problematisch, da diese intakt untersucht werden müssen.<sup>[216-217]</sup> Die Verwendung eines Rohrreaktors in Kombination mit Schalenkatalysatoren ist zwar möglich, hierbei müssen jedoch Wandeffekte und axiale Rückvermischung berücksichtigt werden.<sup>[6, 218]</sup> Diese Effekte können nur vernachlässigt werden, wenn der Reaktor die 10-fache Breite<sup>[14, 218-219]</sup> und die 30-fache Länge<sup>[14, 218, 220]</sup> in Relation zu den eingesetzten Katalysatorpellets aufweist. Für eine Testung realer Strömungsbedingungen in solch einem Setup würden dementsprechend große Mengen an Katalysator und hohe Eduktströme benötigt werden und zudem zu Herausforderungen in der Temperaturkontrolle bis hin zur potentiellen Hotspot-Bildung führen.<sup>[14, 218]</sup>

### 2.6.1. Das *Advanced* TEMKIN-Reaktorsystem für die Untersuchung industrieller Schalenkatalysatoren im Labormaßstab

Vor dem Hintergrund der obig genannten Problemstellung wurde der *Advanced* TEMKIN-Reaktor für zerstörungsfreie Testung von Schalenkatalysatoren unter realen Strömungsgeschwindigkeiten entwickelt.<sup>[14, 218]</sup> Der ursprüngliche TEMKIN-Reaktor wurde 1969 von Temkin<sup>[221]</sup> und Kul'Kova entworfen und basiert auf dem Prinzip, dass einzelne Katalysatorpellets hintereinander, wie eine Perlenschnur, angeordnet sind.<sup>[221]</sup> Ein definierter Reaktordurchmesser, welcher nur minimal größer als der Pelletdurchmesser ist, ermöglicht eine genaue Einstellung der Strömungsgeschwindigkeiten über den Ringspalt.<sup>[14, 218]</sup> Dieses Setup führt zu einer sehr guten An- und Umströmung der Katalysatoroberfläche und somit zu guten Wärme- und Stofftransporteigenschaften.<sup>[14, 218, 222-223]</sup> Eine abwechselnde Anordnung von Katalysatorpellets mit Inertkörpern konnte zudem die Hotspot-Bildung negieren, da kein direkter Kontakt der Aktivkörper mehr besteht. Mehrere auf *Computational Fluid Dynamics* (CFD) basierte Studien konnten jedoch nachweisen, dass dieses ursprüngliche Design sich nicht wie ein idealer *Plug-Flow-Reactor* (PFR) verhält, da es hinter den Pellets zu Konzentrationsgradienten bis hin zu Totzonenbildung kommt.<sup>[215, 222-223]</sup> Dies führte zur Entwicklung des *Advanced* TEMKIN durch Kuhn et al.<sup>[218]</sup> (Abbildung 20).<sup>[14, 218]</sup> Hier werden die Katalysatorpellets in einzelnen, genau angepassten Kavitäten platziert, welche durch schmale Kanäle in Reihe verbunden sind. Durch die Form der Kavitäten in Kombination mit der Verjüngung zu den Kanälen wird ein sehr guter Austausch der Fluidphase an allen Katalysatorflächen gewährleistet und eine Totzonen-Ausbildung minimiert.<sup>[215, 222]</sup> Dies konnte mittels CFD Untersuchungen belegt werden.<sup>[215, 222-223]</sup> Durch den definierten Ringspalt kann zudem eine genaue Einstellung der Fließgeschwindigkeiten erfolgen, wodurch exakte und wiederholbare Untersuchungen ermöglicht werden. Kombiniert mit einer entsprechenden Anlage ist der *Advanced* TEMKIN der ideale Reaktor für präzise kinetische Untersuchung besonders für komplexe Systeme.<sup>[215]</sup>

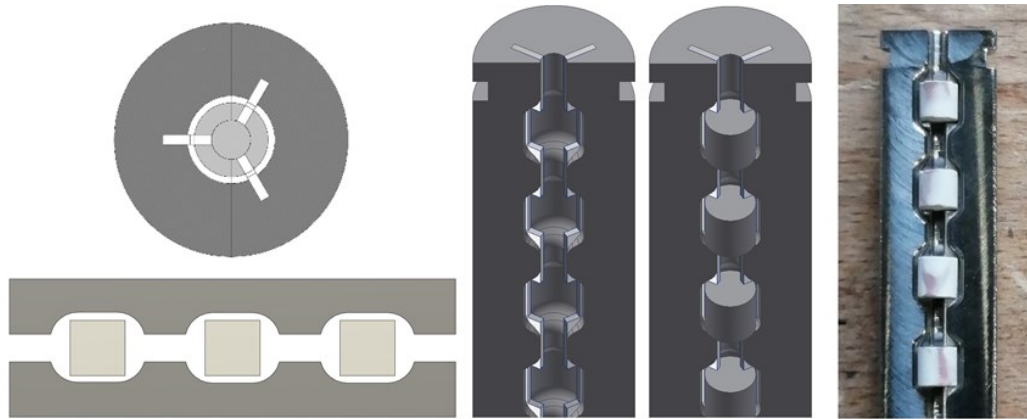


Abbildung 20: Schematischer Aufbau des *Advanced* TEMKIN-Reaktors (links). Exaktes CAD-Modell und physisches Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten *Advanced* TEMKIN-Reaktors (rechts).

---

### 3. Zusammenfassende Übersicht der Publikationen

---

Der weltweit große Bedarf an reinem Ethylen begründet die Notwendigkeit der Entfernung von Acetylen. Hier hat sich industriell die selektive Acetylen-Hydrierung seit Dekaden etabliert. Eine Optimierung dieser Reaktion vereint aufgrund der globalen Bedeutung Prinzipien der Nachhaltigkeit mit wirtschaftlichen Interessen. Für eine Effizienzsteigerung gibt es verschiedene Ansatzpunkte: Basierend auf der primären Produktionsmethode des Steamcrackens petrochemischer Ausgangsmaterialien stellt die Prozessintegration eine Möglichkeit dar. Hier ist der industrielle Standard die *tail-end* Methode, bei welcher vor der Reaktion der C<sub>2</sub>-Schnitt von Komponenten wie Methan, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff entfernt werden. Jedoch sind hohe Wasserstoffanteile vorteilhaft, da diese höhere Acetylen-Umsätze, bei gleichzeitiger Unterdrückung der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe und so längere Katalysatorstandzeiten, ermöglichen. Aus diesem Grund kann die Integration der Selektivhydrierung in der *front-end* Methode, welche die Acetylen-Hydrierung vor der Abtrennung der genannten Reaktanten positioniert, zu einer Effizienzverbesserung beitragen. Die größte Herausforderung ist hierbei die höhere Schwankungsanfälligkeit des Systems und die Gefahr der Totalhydrierung zu Ethan, welche mit einer Wärmeentwicklung einhergeht. Eine unkontrollierte Wärmeentwicklung kann zur Bildung lokaler Hotspots bis hin zum „Durchgehen“ der Reaktion führen und ist somit unter dem Aspekt der Sicherheit frühzeitig zu verhindern oder besser überhaupt nicht entstehen zu lassen. Daher sind extensive kinetische und operative Untersuchungen unter möglichst industrienahe Bedingungen erforderlich.

In der Publikation **Reaction Kinetics of an Industrial Front-End Acetylene Hydrogenation Catalyst Using the Advanced TEMKIN Reactor** (Kapitel 4.1) ist der Aufbau einer technischen Anlage im Labormaßstab gezeigt, welche Untersuchungen der *front-end* Acetylen-Hydrierung unter realen Bedingungen ermöglicht. Durch ein komplexes Massendurchflussregler-(MFC) Setup, verbunden mit sechs Spezial- beziehungsweise Reingasflaschen, ist es möglich, die einzelnen Komponenten präzise und variabel zu dosieren und so nicht nur industrielle Feed-Zusammensetzung sondern auch Extrembedingungen zu erzeugen. Die Reaktion erfolgt anschließend in einem *Advanced* TEMKIN-Reaktorsetup, welches eine gradientenfreie Untersuchung von Schalenkatalysatoren unter idealen Bedingungen ermöglicht. Durch den definierten Ringspalt zwischen Katalysatorpellet und Reaktorwand lassen sich hohe Strömungsgeschwindigkeiten realer Reaktoren einstellen. Auch die Temperatur- und Druckbereiche entsprechen der industriellen Realität. Mit Hilfe einer online-Gaschromatographie werden hochaufgelöste Daten der Reaktanten-Konzentration gewonnen und Umsätze und Selektivitäten nachvollzogen. Durch ein pneumatisch gesteuertes Schaltsystem kann sowohl die Zusammensetzung des Feeds über eine Bypass-Messung, als auch der Reaktionsfortschritt nach Reaktor 2 und nach Reaktor 4 im laufenden Betrieb analysiert werden. Durch diverse Sicherheitsvorkehrungen ist zudem der vollautomatisierte und unbeaufsichtigte Dauerbetrieb möglich. Mit dieser technischen Anlage wurden Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schalenkatalysatoren des Industriepartners Clariant AG unter verschiedenen Feed-Zusammensetzungen untersucht. Die gewonnenen Daten verdeutlichen den Einfluss von

---

Kohlenstoffmonoxid als Moderator und Inhibitor der Acetylen-Hydrierung. Des Weiteren zeigen die temperaturabhängigen kinetischen Daten verschiedener Katalysatormengen die starke Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Acetylen-Konzentration. Die präzisen Analytik-Daten geben Aufschluss über die quantitativen Trends der Entstehung von C<sub>4</sub>-Spezies unter dem Einfluss der Gaszusammensetzung und Temperatur. Insgesamt konnte die Notwendigkeit einer tiefgreifenden und umfangreichen kinetischen Untersuchung komplexer Systeme unterstrichen und wertvolle Zusammenhänge für die *front-end* Semihydrierung von Acetylen gewonnen werden.

Eine weitere Möglichkeit der Optimierung der selektiven Acetylen-Hydrierung bietet der Katalysator. Der aktuelle Stand der Technik sind heterogene Katalysatorsysteme auf Palladium-Basis. Das globale Palladiumvorkommen ist jedoch gering, die Gewinnung mit Aufwand und Belastung der Umwelt verbunden. Kombiniert mit dem großen Bedarf, vor allem in der Autoabgaskatalyse, resultiert ein hoher Preis. Eine günstige, gut verfügbare, ungiftige und nachhaltigere Alternative ist somit von besonderem Interesse. In der Publikation **Metallic Iron Nanocatalysts for the Selective Acetylene Hydrogenation under Industrial Front-End Conditions** (Kapitel 4.2) wurde aus diesem Grund die katalytische Aktivität von Eisen-Nanopartikeln untersucht, welche von Christina Victoria Reichel aus dem Arbeitskreis Albert der TU Darmstadt hergestellt wurden. Die Partikel wurden durch die Reduktion von Eisenbromid mit Natrium in flüssigem Ammoniak synthetisiert, getrocknet und bei 500 °C getempert. Die Reinheit wurde mittels XRD und TEM nachgewiesen. Die Bestimmung der Performance in der selektiven Acetylen-Hydrierung wurde mit dem gleichen Feed/MFC-Setup und der gleichen Analytik wie in Kapitel 4.1 beschrieben, durchgeführt. Für die Untersuchung des pulverförmigen Katalysators wurde ein Rohrreaktor in die technische Anlage integriert. Dieser kann separat zu dem *Advanced* TEMKIN-Reaktorsystem betrieben werden, sodass potentielle Kontamination vermieden werden. Bei einer typischen industriellen *front-end* Feed-Zusammensetzung ohne CO, zeigten bereits geringe Mengen an Eisen-Nanopartikel eine hohe Aktivität mit bis zu 15 % Acetylen-Umsatz bei 90 °C. Hierbei wurde aber auch die Totalhydrierung zu Ethan beobachtet, worauf die Zugabe und der Einfluss von CO untersucht wurden. Es konnte gezeigt werden, dass bereits geringe Mengen an CO zu einer deutlichen Verbesserung der Selektivität führen. Somit war eine präzise Steuerung der Reaktion gewährleistet. Die Eisen-Nanopartikel wurden nach 32 Stunden Reaktionszeit erneut mittels XRD und TEM analysiert. Hierbei konnten keine Veränderung der Struktur oder Zusammensetzung festgestellt werden, was auf eine grundlegende Stabilität hinweist. Einzig eine Agglomeration der Eisen-Nanopartikel von 86 auf 128 nm wurde festgestellt. Dies könnte bei ungeträgerten Eisen-Nanopartikel auch an der thermischen Belastung durch die Reaktionszyklen liegen und muss näher erforscht werden. Verglichen mit dem in Kapitel 4.1 gezeigten industriellen Katalysator ist die Gesamtperformance - bezogen auf die Katalysatormasse - noch nicht kompetitiv. Da es sich in der aktuellen Form jedoch noch um unmodifizierte und ungeträgerte Eisen-Nanopartikel mit großem Potential für Optimierungen handelt, unterstreicht die Studie das enorme Potential von Eisen für die selektive Acetylen-Hydrierung als nachhaltigere Alternative.

---

Die Verbesserung der etablierten Palladium-basierten Katalysatoren stellt eine weitere Möglichkeit für die selektive Acetylen-Hydrierung dar. Dies ist eine herausfordernde Aufgabe, da hier bereits viele Optionen erforscht und entwickelt wurden. Vielversprechend ist die Erzeugung kontrollierter, einzelner Aktivzentren (*Single Sites*), da diese das Maximum an Aktivität ermöglichen und im Idealfall die Nebenproduktbildung kontrolliert werden kann. Hierdurch könnte auch die Gesamtmenge an Palladium reduziert werden. Aus diesem Grund stehen poröse Materialien, insbesondere Metallorganische-Gerüstverbindungen (MOFs), mit ihren definierten und isolierten Aktivzentren im Fokus der Forschung. Die Studie **[Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as MOF Single Site Catalyst for the Selective Acetylene Hydrogenation** (Kapitel 4.3) widmete sich deshalb der Untersuchung eines Palladium-basierten MOFs für die Acetylen-Hydrierung. Es wurde der in der Literatur bekannte MOF [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> synthetisiert und seine Reinheit mittels XRD-, XPS-, XRF-, Physisorptions-, REM- und TEM-Analysen bestätigt. Die katalytischen Eigenschaften des MOFs in Pulverform wurden mittels des in Kapitel 4.2 beschriebenen Aufbaus untersucht. Unter typischen industriellen Feed-Zusammensetzungen konnten hohe Acetylenumsätze in Kombination mit guter Ethanselektivität und geringer C<sub>4</sub>-Bildung gezeigt werden. *Post mortem*-Analysen zeigten jedoch einen Verlust der Netzwerkstruktur und somit eine unzureichende Stabilität unter Reaktionsbedingungen. Im nächsten Schritt wurden verschiedene Methoden studiert den Pd-MOF auf einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger zu immobilisieren. Die besten Ergebnisse wurden unter der Verwendung geringer Mengen Methylcellulose als Binder erzielt. Es konnten reproduzierbar uniforme [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-Schalenkatalysatoren mit verschiedenen Beladungen hergestellt werden. Für die Testung der Schalenkatalysatoren wurde das *Advanced* TEMKIN-Reaktorsystem (Kapitel 4.1) verwendet. Die Acetylen-Umsätze des Pd-MOF-Schalenkatalysators waren vergleichbar mit dem kommerziellen Stand der Forschung und dies unter identischen, industriellen Reaktionsbedingungen. Die Ethanselektivität übertraf diesen sogar. Zudem konnte die Stabilität der katalytischen Leistungsfähigkeit des [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-Schalenkatalysators mittels Langzeitexperimenten über 50 Stunden, unter Reaktionsbedingungen bei 70 °C, nachgewiesen werden. Nach insgesamt 60 Stunden unter Reaktionsbedingungen wurde der Katalysator ohne Zerstörung der Schale mittels speziellen XRD- und XPS-Messungen analysiert und die Ergebnisse mit dem Ausgangsmaterial verglichen. Auch nach 60 Stunden unter industriellen Reaktionsbedingungen konnten keine Auffälligkeiten im XRD-Diffraktogramm festgestellt werden. Mittels XPS konnte nachgewiesen werden, dass das Palladium nach wie vor in dem Oxidationszustand Pd<sup>2+</sup> vorliegt und so von einer intakten Gerüststruktur nach der Katalyse ausgegangen werden kann. In Summe konnte ein MOF basierter Schalenkatalysator hergestellt werden, welcher unter realen Bedingungen eine hohe Langzeitstabilität aufweist und bereits in einer frühen Entwicklungsphase kompetitive Performance zu etablierten industriellen Katalysatoren aufweist. Der in dieser Studie vorgestellte [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-Schalenkatalysator wurde unter **DE 102021103940 A1** von S. Hock, M. Lucas und M. Rose zum Patent angemeldet.

Eine gute Synergie zwischen Katalysator und Trägersystem ist unabdingbar für die Leistungsfähigkeit und Effizienz vieler Reaktionen. Wie in Kapitel 4.3 gezeigt, kann die Immobilisierung eines Katalysators auf einen Träger diesen erst für die Reaktion zugänglich und resistent machen. Darüber hinaus können durch entsprechendes Träger-Design auch



---

Prozessgrößen wie Verweilzeit und Druckverlust gezielt gesteuert und optimiert werden. Für die Entwicklung und Herstellung innovativer Trägersysteme ist besonders die Kombination neuer Technologien wie numerische Strömungsmechanik-Simulation (CFD) gekoppelt mit additiver Fertigung (3D-Druck), ausgehend von rechnerunterstützter Konstruktion (CAD) dreidimensionaler Modelle, vielversprechend. In der Veröffentlichung **3D-Structured Monoliths of Nanoporous Polymers by Additive Manufacturing** (Kapitel 4.4) wurden vier verschiedene monolithische Geometrien mittels CAD entworfen. Die hydrodynamischen Eigenschaften der Strukturen wurden mittels CFD simuliert und optimiert. Die Monolithe wurden mit einem Schmelzextrusions-basierten (FDM) 3D-Drucker hergestellt. Anschließend wurden die Größen des Druckverlustes und der Verweilzeit der Monolithe in einem Rohrreaktor experimentell bestimmt und mit der Simulation verglichen und bestätigt. Durch die vorgestellte Methodik war es möglich, verschiedene Verweilzeitverteilungen zu erzeugen und den Druckverlust hierbei zu minimieren. Für die katalytische Aktivierung wurden hochvernetzte Polymere (HCP) als Vertreter der porösen Materialien gewählt, da diese schnell und kostengünstig synthetisierbar waren. Zudem kann durch die Bestimmung der BET-Oberfläche der Monolithe im Vergleich zum reinen HCP leicht auf die Zugänglichkeit der Poren geschlossen werden. Im nächsten Schritt wurden Filamente aus verschiedenen Komponenten und HCP-Anteilen hergestellt und anschließend die Eignung für den 3D-Druck bestimmt. Herausforderungen hierbei waren zum einen der eigentliche Druck der Filamente, die resultierende Stabilität der Geometrien und die anschließende Zugänglichkeit des HCPs. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Kompositfilament, bestehend aus den drei Komponenten 30 wt% HCP, 25 wt% PS und 45 wt% PVA, erzielt. Das PVA wurde hierbei nach dem erfolgreichen Druck eines Monolithen zu großen Teilen ausgewaschen, sodass die Struktur primär aus HCP und PS bestand. So konnten 3D-gedruckte Monolithe mit hierarchischer Porosität und einer zugänglichen BET-Oberfläche von  $171 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erzeugt werden. Mit dieser Konzeptstudie konnte ein schnelles Verfahren zur Herstellung individuell angepasster Monolithe und eine Möglichkeit der Inkorporation poröser Materialien in die Monolith-Struktur gezeigt werden.

Das in Kapitel 4.4 vorgestellte Verfahren zur Optimierung und Herstellung monolithischer Katalysatoren wurde in der Publikation **3D-Printed Acidic Monolithic Catalysts for Liquid-Phase Catalysis with Enhanced Mass Transfer Properties** (Kapitel 4.5) in einer Testreaktion mit einem kommerziellen Katalysator verglichen. Es wurden schichtweise aufgebaute ABAB und ABCD Monolithe aus PS durch additive Fertigung hergestellt. Für die katalytische Aktivierung sollten acide Zentren an der Oberfläche immobilisiert werden, wofür verschiedene Methoden evaluiert wurden. Eine aussichtsreiche Möglichkeit war die Sulfonierung der Polystyrol-Struktur. Sulfonierung in der Gasphase mit  $\text{SO}_3$  sowie in der Flüssigphase mit Oleum und heißer Schwefelsäure zeigte sich als schwer kontrollier- und reproduzierbar. Uneinheitliche Sulfonierungsgrade und eine teilweise Zersetzung der Struktur traten auf. Die besten und wiederholbaren Ergebnisse konnten mit Schwefelsäure bei Raumtemperatur erzeugt werden. Nach entsprechend langen Reaktionszeiten von bis zu 7 Tagen konnten Anteile von  $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  Sulfonsäuregruppen, bezogen auf die Gesamtmasse unter struktureller Integrität erzeugt werden. Die Anzahl der Sulfonsäuregruppen wurde hierbei durch Rücktitration festgestellt. Über die Variation der Versuchsdauer konnten

---

variable Sulfonierungsgrade reproduzierbar eingestellt werden. Auf diese Weise ermöglichte sich die gezielte katalytische Aktivierung der Monolithe. Für eine Evaluierung der Reaktionsleistung wurde die Hydrolyse von Saccharose, als gut erforschtes System und der Verfügbarkeit kommerzieller Katalysatoren, als Benchmarkreaktion gewählt. Erste Tests der Katalysatormonolithe erfolgten in einer speziellen gerührten Batchapparatur. Bei dieser war das Ziel, die Monolithe in der vorgesehenen Ausrichtung und zusätzlich um 90°C gedreht auf ihre Aktivität zu testen. Hier konnte gezeigt werden, dass in korrekter Ausrichtung der Umsatz von Saccharose um ein Vielfaches höher ist als in der invertierten Durchströmung. Dies bestätigte das grundlegende Prinzip der Strukturen. Anschließend wurde ein Setup für den kontinuierlichen Betrieb in einem Rohrreaktor aufgebaut und die Monolithe auf die exakten Dimensionen des Reaktors angepasst. Die Wechselzahl (TOF) der Katalysatoren wurde unter verschiedenen Volumenströmen einer Saccharose-Lösung bei 80°C bestimmt. Anschließend wurde im selbigen Aufbau der kommerzielle Benchmark-Katalysator Amberlyst 15 untersucht. Die Ergebnisse zeigten für alle getesteten Monolithe eine deutlich höhere TOF, bezogen auf die aciden Zentren, als für Amberlyst 15. Dies lässt darauf schließen, dass die entwickelten Strukturen eine bessere Zugänglichkeit der Aktivzentren ermöglichen als die kommerzielle Referenz. In Kombination mit den in Kapitel 4.4 gezeigten, optimierten und anpassbaren hydrodynamischen Eigenschaften der Katalysatormonolithe, bieten die Studien die Grundlage für eine neue Generation an Trägersystemen. Die benötigte Menge an Aktivkomponenten kann so reduziert und prozesstechnische Größen gezielt optimiert und effizienter gestaltet werden. Die Einfachheit und Variabilität der Methodik gewährleistet zudem die Übertragbarkeit auf andere Systeme, insbesondere die selektive Acetylen-Hydrierung.

---

## 4. Kumulativer Teil

---

### 4.1. Reaction Kinetics of an Industrial Front-End Acetylene Hydrogenation Catalyst Using the Advanced TEMKIN Reactor

Autoren: S. Hock, L. Iser, M. Lucas, M. Rose

Journal: Chemie Ingenieur Technik

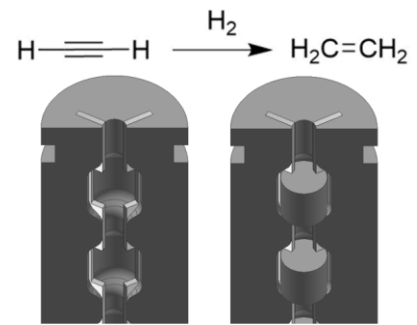
Bibliographische Nr. 94, 1704-1710

Daten: Urheberrechte © 2022 die  
Autoren & Chemie Ingenieur  
Technik veröffentlicht von WILEY-  
VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,  
Weinheim

Veröffentlicht am: 23. Juni 2022

DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202200021>

Nachdruck mit Genehmigung von Chemie Ingenieur Technik



# Reaction Kinetics of an Industrial Front-End Acetylene Hydrogenation Catalyst Using the Advanced TEMKIN Reactor

Sebastian Hock, Leonhard Iser, Martin Lucas, and Marcus Rose\*

DOI: 10.1002/cite.202200021



This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

*In memory of Christoph Bäumler who initiated this project within a long-term collaboration*

The front-end process integration of the selective acetylene hydrogenation provides several advantages over the tail-end option. But extensive knowledge of the process and reaction kinetics are required. This work combines the ideal conditions of the advanced TEMKIN reactor in a laboratory plant for gradient-free kinetic analysis of eggshell catalyst under industrially relevant front-end conditions. With this system an industrial state of the art Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eggshell catalyst is investigated and the temperature dependent data under various feed compositions including information on the formation of C<sub>4</sub>-species are reported.

**Keywords:** Acetylene hydrogenation, Catalysis, Front-end, Reaction engineering, TEMKIN reactor

*Received:* February 28, 2022; *revised:* June 07, 2022; *accepted:* June 23, 2022

## 1 Introduction

Ethylene is the most widely used hydrocarbon base chemical in the chemical industry due to its many useful downstream products, most importantly polyethylene. It is produced mainly by steam cracking of hydrocarbon feedstock such as naphtha to light olefins, which yields a multitude of organic compounds, such as short chain olefins and paraffins, as well as hydrogen and carbon monoxide [1, 2]. The components are fractionated by rectification. Complete purification of ethylene by these means proves difficult, as the low boiling point of ethylene and other short chain hydrocarbons require expensive cryogenic technology [3–5]. Other purification methods such as extractive distillation have disadvantages such as handling of toxic waste products and higher costs [6, 7]. The by-product acetylene has a detrimental influence on both of the commonly used downstream polymerization processes, i.e., free radical polymerization (LDPE) due to rapid decomposition and reactor runaway [8] and catalytic polymerization (HDPE/LLDPE) due to catalyst deactivation [7]. For these reasons, selective hydrogenation of acetylene has become the favored method to reduce the acetylene content in the ethylene stream to below 1 ppm [9–11]. The current industrial standard is the tail-end process integration, in which the C<sub>2</sub>-cut is separated from components such as methane, carbon monoxide and hydrogen before the selective acetylene hydrogenation step. Conditions typically range from temperatures between 40–120 °C and pressures of 15–35 bar to ensure quantitative acetylene conversion with stoichiomet-

rically dosed hydrogen [12, 13]. The controllability and safety of this operating method were preferred in industry, so catalyst performance and long-time studies as well as kinetic models for these conditions are well established in literature [12–19]. However, the presence of hydrogen in excess amounts in the so-called front-end configuration is advantageous, if the process safety can be guaranteed. Advantages include a higher conversion of acetylene, suppression of the formation of oligo- and polymeric side products, that cover the catalyst surface and lead to catalyst deactivation, and therefore, longer catalyst life time [12, 13]. Furthermore, using the hydrogen produced during steam cracking simplifies process integration, as the removal and subsequent adding of hydrogen becomes obsolete. The hydrogenation of unsaturated hydrocarbons is a highly exothermic reaction [20], which must be taken into consideration during reactor design. The amount of acetylene in typical steam cracking fractions at this stage is below 1 mol % and is therefore easily manageable [1, 2]. However, large amounts of ethylene (up to 50 mol % [1]) are also present and can undergo hydrogenation, especially at high acetylene conversion when the selectivity of the catalyst drops [12, 21]. This is a major safety concern especially in

Sebastian Hock, Leonhard Iser, Martin Lucas,  
Prof. Dr. Marcus Rose  
marcus.rose@tu-darmstadt.de  
Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Technische Chemie  
II, Alarich-Weiss-Strasse 8, 64287 Darmstadt, Germany.

combination with the high hydrogen content in front-end operation. In addition, due to the sensitivity of the system, even small variation in process conditions such as feed stream composition and hotspot formation must be accounted for. Therefore, front-end conditions require extensive kinetic and operational investigations especially under industrial conditions.

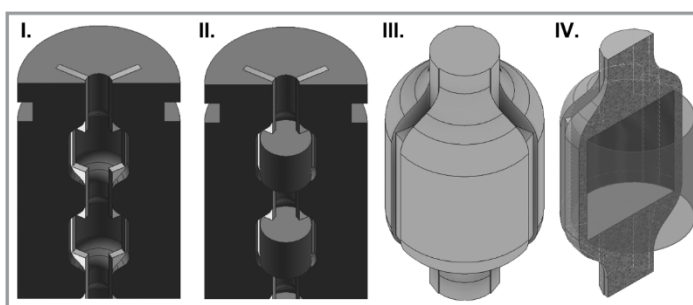
The kinetic data for advanced process design and operation must be obtained at conditions similar to the industrial reactor, which is challenging on the laboratory scale as gradient free conditions by exclusion of mass and heat transfer resistances can be difficult to maintain for packed bed tubular reactors. Depending on the size of the catalyst pellet, wall effects and axial dispersion can occur, which can only be neglected if the reactor has 10 times [22–24] the diameter and 30 times the length [22, 24, 25] of the catalyst pellet. Since the properties of the eggshell catalysts used in the industry are closely tied to the intact structure of the shell, these catalyst shaped bodies must stay intact for accurate catalytic testing. Therefore, testing of commercially available eggshell catalysts requires large reactor dimensions, which in turn requires large amounts of catalyst and feed stream per experiment. This expense can be reduced, by using a catalyst setup developed by TEMKIN and Kul'Kova in 1969 [26]. The goal of this reactor setup was to mimic the industrial process conditions while reducing the required amount of catalyst and volumetric flow rate. The reactor itself has a diameter only slightly larger than that of the pellets, which leads to a highly symmetric one-dimensional stacking of the catalyst pellet. To minimize axial dispersion, active and inert catalyst pellets are placed in alternating order. This also removes the danger of hot spot formation, as direct contact between active catalyst pellets is removed and each of the catalyst pellets can be seen as a distinct reaction volume. It was therefore postulated that the residence time distribution is analogous to that of a cascade of continuously stirred tank reactors (CSTRs), which transforms to that of a plug-flow reactor (PFR) with sufficiently high pellet count of 30 to 50 [22, 24, 26]. Since the catalyst pellets are only slightly smaller than the inner reactor diameter, the gas phase must flow through the small gap between pellet and reactor wall. This leads to defined, even and fast flow around the pellets and therefore faster external heat and mass transfer. The flow regime in the TEMKIN reactor was investigated by means of computational fluid dynamics in previous work [27]. It was found that, while temperature gradients were negligible in the TEMKIN reactor, concentration gradients behind the active catalyst pellets were existent and had to be considered. This led to the development of the advanced TEMKIN reactor design, which was first patented for spherical pellets in 2010 [28] and later published for cylindrical pellets [22, 24]. In this design, the catalyst pellets were

each suspended in cavities, which were connected via narrow channels. The channeling of the gas stream onto the frontside of the catalyst leads to an improved flow around the pellet [27]. Additionally, by narrowing behind the pellet, the contact between gas phase and backside of the pellet is improved. Therefore, dead zones behind and in front of the pellets are minimized which could be shown by CFD simulations [27]. Further insights were gained by calculating the product selectivity as a function of the shell thickness, where it was affirmed that the intactness of the shell is vital for the hydrogenation process [27]. This renders the advanced TEMKIN reactor ideal for catalytic testing of eggshell catalysts. The precision of the data allows for thorough kinetic investigation of complex systems such as the selective hydrogenation of acetylene.

In this paper, we present an advanced TEMKIN reactor for catalytic testing of eggshell catalysts based on previous work by Kuhn et al. [22, 24], which has been integrated into a sophisticated laboratory plant to obtain highly precise kinetic data under realistic feed compositions, high flow rates and withstand higher pressures to mimic industrial front-end conditions. With this design, not only main products but by-products in small quantities can be analyzed in detail across a large operating window and varying feed stream composition. Therefore, this setup is ideal to gain detailed insights into the front-end hydrogenation of acetylene.

## 2 Setup of the Advanced TEMKIN Reactor Miniplant

The advanced TEMKIN reactor developed by Kuhn et al. [22, 24] was the basis of this work and modified in two ways: With more precise CNC manufacturing methods the total volume of the cavities for the catalyst pellets was reduced in order to gain idealized gas flow behavior (Fig. 1). Also, the dimensions of the cavities were fitted to the size of the cylindrical catalyst pellets tested in this study with a

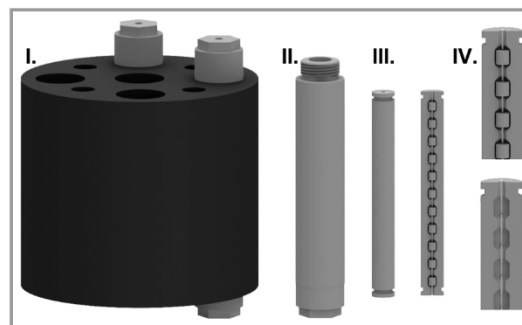


**Figure 1.** CAD cross section of the TEMKIN reactor module with two place-holders: I. without catalyst II. with cylindrical catalyst pellets in place. III. 3D display of the fluid volume of one cavity. IV. cross section of the fluid volume without the catalyst pellet in the center. The cylindrical catalyst pellet can be considered the scale bar with a diameter of 4 mm.

diameter of 4.0 mm resulting in a reduced cavity diameter of 4.5 mm. The corresponding annular gap between the reactor wall and the catalyst pellet of 0.25 mm, in combination with a well-controllable gas supply (see Fig. 3), enables the precise control of the linear velocity (LV) in a range of 0.5 to 20.0  $\text{Nm s}^{-1}$ .

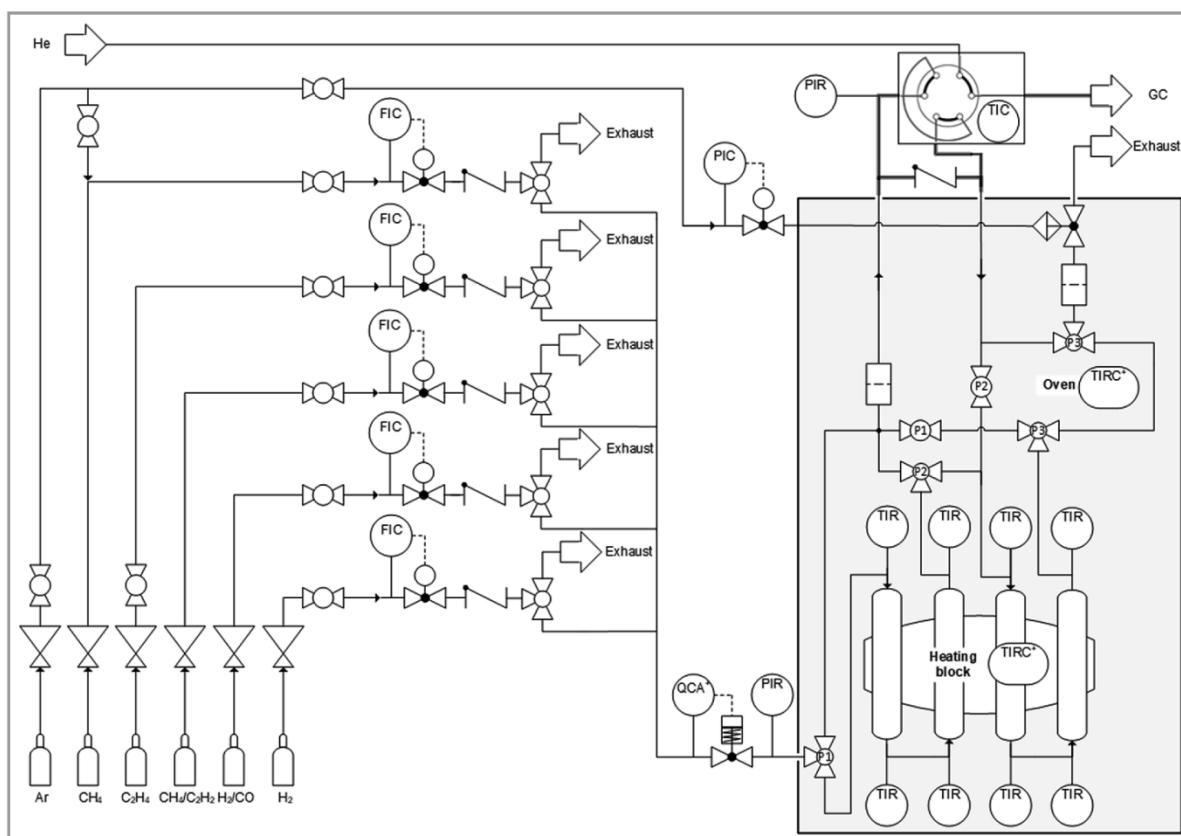
The TEMKIN reactor modules consist of two half steel modules (Fig. 2): One half shell with a single placeholder for the catalyst and one with two placeholders as counterpart. Up to 11 catalyst pellets can be inserted in one reactor module set. The set is then sealed with two O-rings and placed in a reactor shell. These shells are inserted in an aluminum heating block, which can hold up to four reactors and thus, a total maximum of 44 catalyst pellets. The complete setup will be referred to in the following as reactor unit.

The TEMKIN reactor unit represents the centerpiece of an unprecedented laboratory plant for the investigation of the selective acetylene hydrogenation under front-end conditions (Fig. 3). A variable feed close to industrial conditions is achieved by the possibility to connect and use up to five gas bottles at the same time. With a mass flow controller for each of the gases/mixtures a highly variable feed in a combined range of 5 to 150  $\text{L h}^{-1}$  is possible. The streams are combined and pass through an emergency shut-off valve



**Figure 2.** I. Heating block for four TEMKIN reactor modules, four heating rods and two thermocouples. II. Reactor shell for the TEMKIN module. III. TEMKIN modules attached together and cross section of a module with one placeholder and catalyst pellets. IV. Detailed view of the cross section with and without catalyst pellets (diameter of 4 mm).

controlled by a detection system for leaks of explosive and flammable gasses. A special feature of this plant is the piping of the reaction unit. By the use of three automated actuators, with two 3-way valves each, different flow paths and extraction points are possible. The first pathway is a direct bypass measurement of the feed composition, by



**Figure 3.** Piping and instrumentation flow diagram of the advanced TEMKIN reactor miniplant.

routing the flow directly into the analytic gas chromatograph (GC) without contact to the catalyst. The second pathway leads the volume flow through reactor 1 and 2, then into the GC and hereafter into reactor 3 and 4. With the third option, the reaction mixture flows through all of the four reactors and is then analyzed by GC. This setup enables automated bypass measurements and the possibility of analysis after reactor modules 2 and 4 and thus, after different amounts of catalyst pellets under stationary conditions in one experiment. An essential feature is that at all times during the reaction each reactor is constantly kept under flow conditions and no gas remains static inside the plant. Therefore, unwanted side reactions and catalyst deactivation can be avoided.

For the GC injection an actuated 6-way-valve is used, which operates under reaction pressure. The 6-way-valve and all pipes outside the oven, up to the GC are isolated and heated. The reactor unit can reach a maximum temperature of 100 °C and the oven 90 °C. The temperature is monitored by several thermo-indicators, which control the reactor unit, oven and GC. The usual operating pressure of the plant is between 20 and 25 bar and is controlled by a back pressure regulator (BPR). Four pressure indicators are installed: one before the oven, one before the GC, one before the BPR and one for the control of operating gas of the BPR.

### 3 Experimental

For the kinetic investigations of the industrial Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (cylindrical pellets, supplied by Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) the four TEMKIN reactor modules are filled with a total of 22 catalyst pellets and 22 inert aluminum pellets in alternating order. One reactor can take up to 11 pellets, resulting in 5 catalyst and 6 inert pellets for reactor 1 & 3 and 6 catalyst and 5 inert pellets for reactor 2 & 4. The modules 1 & 2 and 3 & 4 are directly connected in series. After reactor module 2 the total reaction flow can either be led directly into reactor 3 or to the online GC for analysis and then into reactor 3. Therefore, measurements

after half and after all of the inserted catalyst pellets are possible. For an experiment the feed and reaction conditions listed in Tab. 1 are adjusted, respectively. Before each experiment, bypass measurements are carried out to determine the exact concentrations of the reactants. The samples are taken via a 6-way-valve with a 5 µl sample loop under reaction pressure and are carried out with a Shimadzu GC 2010 Plus with RT-Alumina BOND/MAPD column (30 m; ID 0.53 mm; Film Thickness 10 µm; carrier gas Helium) using a FID analyzer. For each experiment a temperature ramp with an increment of 10 °C, starting at 30 °C and ending at 90 °C, is investigated. The resulting 7 temperatures are held for a total of 180 min: 90 min while measuring the reactants after reactor 4 (22 pellets) and 90 min while measuring after reactor 2 (11 pellets). Then the reaction system is heated to the next temperature. The time at each temperature was determined experimentally and is sufficient to obtain at minimum 5 GC measurements for all of the tested variations with a standard deviation below 0.5 % conversion as steady state conditions.

The GC data is converted to mol % using specific GC factors, which were calibrated for each reactant. The conversion of acetylene is calculated from the experimental data based on the calibration and the internal standard propane to compensate experimental fluctuations with Eq. (1).  $\dot{n}_0$  refers to the average amount of substance of the bypass measurements before the start of the experiment. For the correction with the internal standard the measured  $\dot{n}_{\text{acetylene}}$  is multiplied with the average amount of propane in the feed  $\dot{n}_{0,\text{propane}}$  and divided by the measured value  $\dot{n}_{\text{propane}}$ . As propane and acetylene are fed, dosed and measured from the same gas bottle, potential fluctuations can be avoided this way. The selectivity towards ethane, 1-butene, t-butene, c-butene or -butadiene (C<sub>4</sub>) is calculated by Eq. (2), which is based on the acetylene conversion. Under certain reaction conditions also ethylene is hydrogenated to ethane and therefore the ethane selectivity can appear to be greater than 100 %. For the calculation of the reaction rate (Eq. (3)) the total catalyst pellet weight and not the weight of the active component is used.

**Table 1.** Feed composition and reaction parameters for the studied experiments.

	#1	#2	#3	#4	#5
Volume flow [L h <sup>-1</sup> ]	62.7	62.7	62.7	62.7	62.7
Total pressure [bar]	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [mol %]	37.00	45.00	40.00	56.00	51.00
H <sub>2</sub> [mol %]	35.56	35.56	36.00	24.44	28.00
CH <sub>4</sub> [mol %]	26.86	19.04	23.58	19.37	20.62
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [mol %]	0.30	0.20	0.20	0.10	0.20
Propane [mol %]	0.25	0.17	0.17	0.08	0.17
CO [ppm]	350	350	500	50	100

$$X_{\text{acetylene}} = \frac{\dot{n}_{0,\text{acetylene}} - \dot{n}_{\text{acetylene}} \frac{\dot{n}_{0,\text{propane}}}{\dot{n}_{\text{propane}}}}{\dot{n}_{0,\text{acetylene}}} \quad (1)$$

$$S_i = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_{i,0}}{\dot{n}_{0,\text{acetylene}} - \dot{n}_{\text{acetylene}} \frac{\dot{n}_{0,\text{propane}}}{\dot{n}_{\text{propane}}}} \frac{\nu_{\text{acetylene}}}{\nu_i} \quad (2)$$

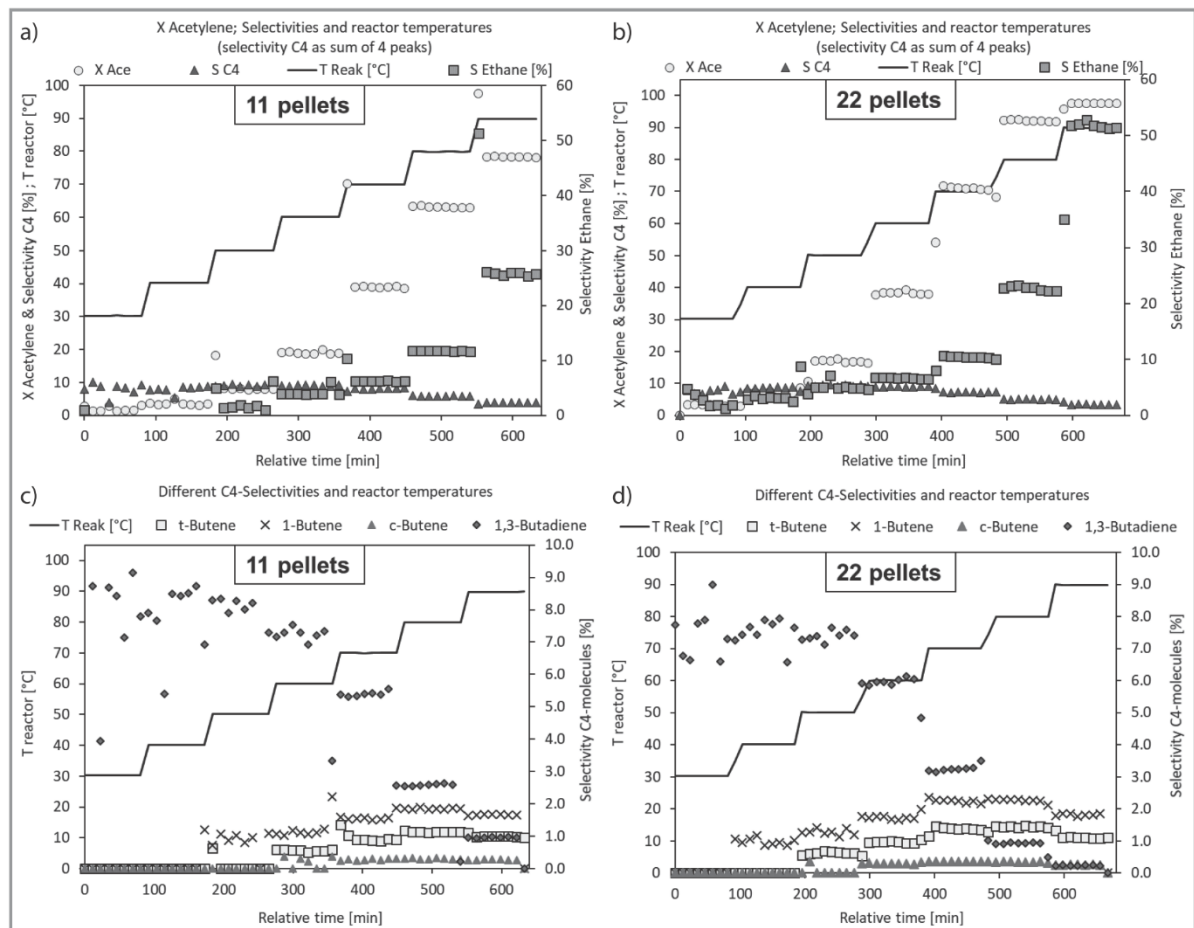
$$r_{\text{acetylene}} = \frac{\dot{n}_{0,\text{acetylene}} - \dot{n}_{\text{acetylene}} \frac{\dot{n}_{0,\text{propane}}}{\dot{n}_{\text{propane}}}}{m_{\text{catalyst pellets}}} \quad (3)$$

## 4 Results

Fig. 4 shows typical reaction profiles depending on the temperature profile measured under reaction parameter set #1 (Tab. 1) and compares the product stream composition after 11 and 22 pellets by intermediate sampling, respectively. For

increasing acetylene conversion, the data shows an increasing selectivity towards ethane. The combined C<sub>4</sub> selectivity (“green oil formation”) is very similar after 22 and 11 catalyst pellets and decreases with increasing temperature. The data of the individual C<sub>4</sub> selectivities (Fig. 4b)) indicates that at lower temperatures with higher acetylene concentrations mainly 1,3-butadiene is formed. With advancing acetylene conversion and higher temperatures, the 1,3-butadiene concentration declines and more 1-butene, t(trans)-butene and c(cis)-butene are detected, apparently in a constant ratio. The comparison between 11 and 22 pellets indicates that the amount of available acetylene is a stronger driving force for the formation of 1,3-butadiene than the reaction temperature.

For a comparison of the impact of the feed composition, a temperature of 70 °C is chosen, because at this temperature for any condition acetylene is close to but below full conversion and this also represents a common and relevant temperature for industrial reactors [13]. In Fig. 5 the con-



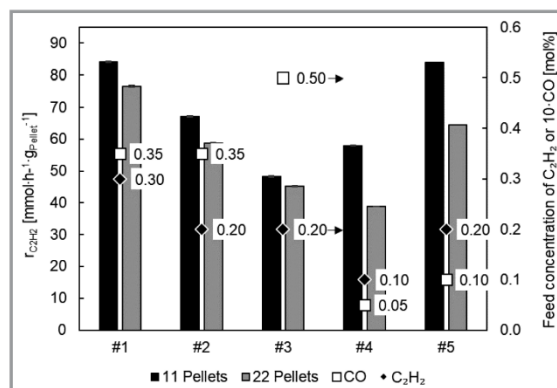
**Figure 4.** Experimental data of a temperature ramp from 30 to 90 °C under the feed condition/reaction parameter set #1 (Tab. 1). Conversion of acetylene, selectivity to ethane and combined C<sub>4</sub> selectivity depending on the reaction temperature for 11 (a) and 22 pellets (b). Selectivity of 1-butene, t-butene, c-butene and 1,3-butadiene with regard to the reaction temperature for 11 (c) and 22 pellets (d).



version of acetylene, the selectivity to ethane and the combined  $C_4$  selectivity of the five different experiments at 70 °C is compared and shows the major influence of carbon monoxide for this reaction in terms of activity and selectivity control. For example, between #2 and #3 the CO content is increased by 43 % from 350 ppm to 500 ppm at the same acetylene concentration of 0.2 mol %. This reduces the conversion from 81.5 % to 62.6 % at 70 °C. For #4 with the lowest CO concentration with 50 ppm and only 0.1 mol % acetylene, the reaction is already near full conversion at 70 °C. More importantly, here the ethane selectivity of 149.6 % indicates that not only all of the acetylene is fully hydrogenated to ethane but also the catalyst is starting to hydrogenate ethylene to ethane. This is an early indicator of a possible runaway condition in the case acetylene is fully converted and then preferentially the excess amount of ethylene is hydrogenated in a highly exothermic reaction with a self-accelerating temperature increase.

For a comprehensive evaluation of the performance of a research catalyst and direct performance comparison especially with state-of-the-art industrial catalysts a reliable determination of the reaction rate is essential. Therefore, Fig. 6 shows the reaction rate of the investigated industrial catalyst as determined from experimental data acquired after 22 and after 11 catalyst pellets. The reaction rate is normalized to the total catalyst pellet weight. This leads to a reaction rate roughly three orders of magnitude lower compared to a rate that is exclusively based on the active component in general, a fact that is crucial to be taken into account when comparing catalyst performances.

The results of Fig. 6 underline the dependence of carbon monoxide as a moderator and inhibitor of the acetylene hydrogenation. In addition, the reaction rate is strongly dependent on the overall acetylene concentration. For all experiments, the data after 11 pellets shows a higher reaction rate than after 22 pellets. This difference strongly increases with progressing conversion and thus, lower acet-

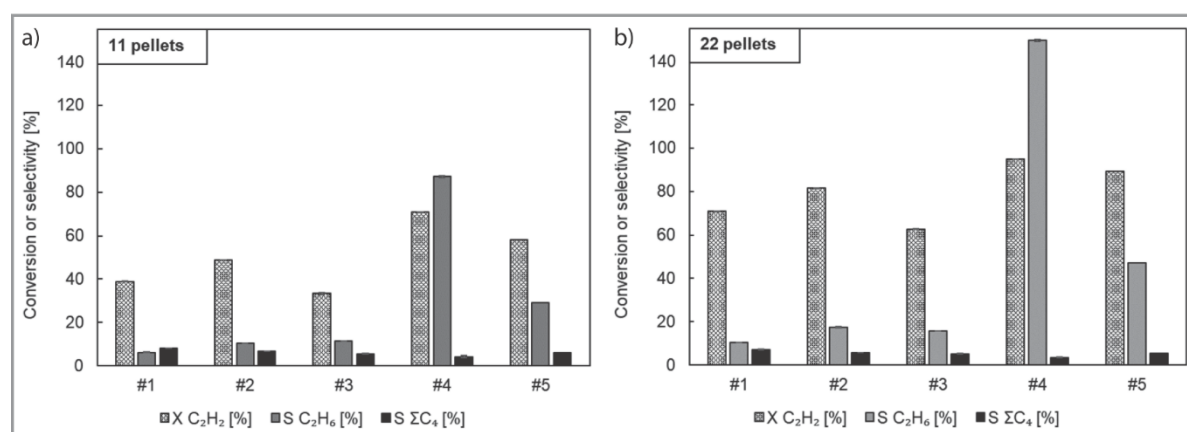


**Figure 6.** Comparison of the reaction rates under different feed conditions at 70 °C for 22 and 11 catalyst pellets. The feed concentration of acetylene and concentration of carbon monoxide multiplied by the factor 10 is displayed on the second y-axis.

ylene concentrations. For example, at 81.5 % conversion in experiment #2–22 pellets, the reaction rate of 11 pellets (at 48.9 % conversion) is 14 % higher and for experiment #5–22 pellets at 89.3 % conversion the reaction rate for 11 pellets (at 58.2 % conversion) is 30 % larger. This clearly shows that the specific conversion rate of acetylene strongly depends on the acetylene concentration, which is expected to decrease with increasing conversion as expected for a positive reaction order.

## 5 Conclusion

The advanced TEMKIN reactor provides an ideal setup to analyze eggshell catalysts under industrial conditions. Complex feed compositions can be applied, and the defined ring gap of the reactors enables realistic linear velocities for microkinetic analysis under demanding industrial condi-



**Figure 5.** Comparison of the catalyst performance under different feed conditions (Tab. 1) at 70 °C. with 11 (a) and 22 (b) catalyst pellets. The selectivity of ethane can exceed 100 % as it is calculated based on the conversion of acetylene while it can also be formed from the excess amount of ethylene in the feed.

tions. The ability to assess kinetic data at two different positions of the catalyst bed provide even more advanced insights into reaction kinetics. With the advanced online gas chromatography quantitative trends in the formation of C<sub>4</sub>-species were identified with overall short analysis times. Applied to a state-of-the-art industrial catalyst the temperature dependent kinetic data alongside the influence of the feed composition, especially the moderation of the catalytic performance by the CO content and the effects of the catalyst amount were reported in this work and demonstrates on the one hand the need for such thorough and comprehensive kinetic testing and on the other hand the high experimental effort to gain fundamental insights into the catalytic performance of complex realistic catalytic systems.

## Acknowledgment

We gratefully acknowledge Clariant Produkte (Deutschland) GmbH for the fruitful collaboration and funding of the kinetic experiments. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Symbols used

$m$	[g]	catalyst pellet mass
$\dot{n}$	[mol h <sup>-1</sup> ]	molar flow of substance
$\dot{n}_0$	[mol h <sup>-1</sup> ]	molar flow of substance in the feed
$r$	[mmol h <sup>-1</sup> g <sub>Pellets</sub> <sup>-1</sup> ]	reaction rate
$S$	[%]	selectivity
$X$	[%]	conversion

## Greek symbols

$\sigma$	[-]	standard deviation
$\nu$	[-]	stoichiometric factor

## Sub- and superscripts

0	before the reaction
C <sub>4</sub>	1-butene, t-butene, c-buten, -butadiene
i	individual reactant

## Abbreviations

BPR	back pressure regulator
FID	flame ionisation detector
GC	gas chromatographie
HDPE	high density polyethylen
LDPE	low density polyethylen
LLDPE	linear low-density polyethylene
LV	linear velocity
MFC	mass flow controller

## References

- [1] Z. Belohlav, P. Zamostny, T. Herink, *Chem. Eng. Process.* **2003**, *42* (6), 461–473. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00062-4](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00062-4)
- [2] P. Pässler, W. Hefner, K. Buckl, H. Meinass, A. Meiswinkel, H.-J. Wernicke, G. Ebersberg, R. Müller, J. Bässler, H. Behringer, D. Mayer, *Acetylene*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Germany **2011**. DOI: [https://doi.org/10.1002/14356007.a01\\_097.pub4](https://doi.org/10.1002/14356007.a01_097.pub4)
- [3] A. Hazra, S. Jana, S. Bonakala, S. Balasubramanian, T. K. Maji, *Chem. Commun.* **2017**, *53* (36), 4907–4910. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7cc00726d>
- [4] Y. Huang, Y. Zhang, H. Xing, *Chin. J. Chem. Eng.* **2019**, *27* (6), 1374–1382. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.012>
- [5] R. Bruce Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32* (10), 2208–2212. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00022a002>
- [6] Z. Lei, C. Li, B. Chen, *Sep. Purif. Rev.* **2003**, *32* (2), 121–213. DOI: <https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
- [7] C. Durante, *Nat. Catal.* **2021**, *4* (7), 537–538. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00657-3>
- [8] S. X. Zhang, N. K. Read, W. H. Ray, *AIChE J.* **1996**, *42* (10), 2911–2925. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690421019>
- [9] C. Urmès, J.-M. Schweitzer, A. Cabioc, Y. Schuurman, *Catalysts* **2019**, *9* (2), 180. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal9020180>
- [10] M. Takht Ravanchi, S. Sahebdehfar, S. Komeili, *Rev. Chem. Eng.* **2018**, *34* (2), 215–237. DOI: <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0036>
- [11] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *400* (1–2), 14–24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.019>
- [12] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **2006**, *48* (2), 91–144. DOI: <https://doi.org/10.1080/01614940500364909>
- [13] A. J. McCue, J. A. Anderson, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2015**, *9* (2), 142–153. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1516-4>
- [14] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **2008**, *50* (3), 379–469. DOI: <https://doi.org/10.1080/01614940802142102>
- [15] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (26), 6683–6691. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01682>
- [16] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Commun.* **2015**, *72*, 170–173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.10.001>
- [17] A. Borodziński, A. Cybulski, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *198* (1–2), 51–66. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00498-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00498-6)
- [18] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, *445–446*, 107–120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.018>
- [19] S. A. Nikolaev, L. N. Zhanaveskin, V. V. Smirnov, V. A. Averyanov, K. L. Zhanaveskin, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78* (3), 231–247. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n03ABEH003893>
- [20] J. B. Conant, G. B. Kistiakowsky, *Chem. Rev.* **1937**, *20* (2), 181–194.
- [21] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 470–476. DOI: <https://doi.org/10.1039/JR9450000470>
- [22] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (1), 61–67. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201400616>
- [23] O. Bey, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52* (8), 1365–1376. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00509-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00509-X)
- [24] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86* (11), 1925–1932. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201400077>
- [25] C. E. Schwartz, J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45* (6), 1209–1218. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50522a025>
- [26] M. I. Temkin, N. V. Kulkova, *Kinet. Katal.* **1969**, *10*, 461–463.
- [27] D. Götz, M. Kuhn, P. Claus, *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *94*, 594–604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.10.005>
- [28] I. Walzel, G. Mestl (Süd-Chemie AG), *DE Patent 20 2009 003 014 U1*, **2009**.

## 4.2. Metallic Iron Nanocatalysts for the Selective Acetylene Hydrogenation under Industrial Front-End Conditions

Autoren: S. Hock, C. V. Reichel, A.-M. Zieschang, B. Albert, M. Rose

Journal: ACS Sustainable Chemistry & Engineering

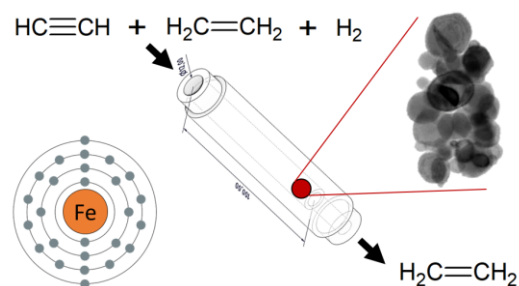
Bibliographische Nr. 9, 16570-16576

Daten: Urheberrechte © 2022 die Autoren & ACS Sustain. Chem. Eng. veröffentlicht von American Chemical Society, Washington D.C.

Veröffentlicht am: 3. Dezember 2021

DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07455>

Nachdruck mit Genehmigung von ACS Sustainable Chemistry & Engineering



## Metallic Iron Nanocatalysts for the Selective Acetylene Hydrogenation under Industrial Front-End Conditions

Sebastian Hock, Christina V. Reichel, Anne-Marie Zieschang, Barbara Albert, and Marcus Rose\*

Cite This: ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 16570–16576

Read Online

ACCESS |

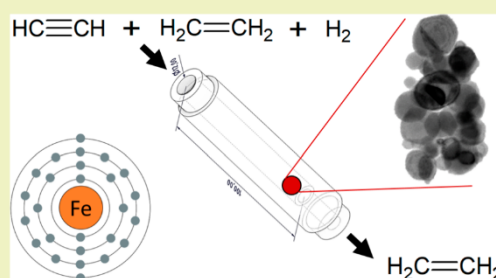
Metrics &amp; More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** The need for nontoxic, cheap, earth-abundant catalysts, which can be sustainably produced and implemented, is essential to many processes. In this work we present unsupported iron nanoparticles as an efficient catalyst for selective acetylene hydrogenation under industrially relevant front-end conditions. Additionally, the selectivity and the activity of this catalyst can be easily moderated by the addition of carbon monoxide. The iron nanoparticles were prepared in an environment completely free of water or air using condensed ammonia at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . State of the art X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to determine the crystal structure, morphology, and purity. The catalyst showed stable performance over several experiments and, other than an agglomeration of the unsupported and unstabilized particles, no changes to the catalyst were detected before and after the reactions.

**KEYWORDS:** Heterogeneous catalysis, Acetylene hydrogenation, Front end, Iron, Semihydrogenation, Iron nanoparticles



## INTRODUCTION

Ethylene continues to be one of the most important commodity chemicals, with a global consumption of 164 million tons in 2018.<sup>1</sup> A key step in the primary production method via steam cracking is the removal of acetylene below 1 ppmv.<sup>2–5</sup> On an industrial scale, the selective hydrogenation of acetylene has been an established process for years, with two common operation methods:<sup>2–5</sup> front-end and tail-end hydrogenation, placing the hydrogenation unit either in front of the demethanizer or behind the de-ethanizer unit.<sup>6–8</sup> The main difference between these processes is that under front-end conditions the feed contains a higher amount of hydrogen, methane, and carbon monoxide, rendering the reaction control more challenging.<sup>2,4–9</sup> The disadvantage of the front-end option is the lower ethylene selectivity due to the high hydrogen fraction as well as the risk of hot spot formation and, hence, a more challenging process control by means of safety in order to avoid a reactor runaway by an uncontrolled temperature increase.<sup>2,4–9</sup> Therefore, the tail-end process is the most commonly used and researched process.<sup>2,4–9</sup> The benefit of front-end operations are, however, in addition to a more efficient process integration, considerably lower green oil ( $\text{C}_{4+}$  byproducts) production, resulting in longer catalyst cycles.<sup>2,4,9</sup>

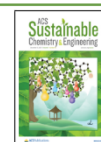
The state of the art catalysts for both process options are based on palladium nanoparticles supported on alumina pellets, which provides unrivaled catalyst activity and selectivity due to alloying with silver.<sup>2,5,10</sup> The global production of palladium is small, however, and the demand, especially for automotive exhaust gas catalytic converters, is high, resulting in

soaring palladium prices.<sup>11</sup> Therefore, many studies have been focused on enhancing catalytic properties for palladium catalysts.<sup>2</sup> The effects of morphology,<sup>12–14</sup> support interaction,<sup>15–18</sup> inorganic<sup>10,19–21</sup> and organic<sup>22–24</sup> selectivity modifiers, and bi- and trimetallic palladium catalysts<sup>25–30</sup> have been closely analyzed and optimized. Another approach under investigation is the further optimization of more abundantly available alternatives such as nickel,<sup>31–34</sup> copper,<sup>7,35,36</sup> and gold<sup>37–39</sup> as catalysts for selective acetylene hydrogenation in order to compete with the palladium-based catalysts. Over the last decades nanoparticles have been the focus of both approaches and many studies in general.<sup>40,41</sup> Various results can be optimized<sup>42,43</sup> through nanoparticle size,<sup>44,45</sup> morphology,<sup>46–48</sup> surface modification of organic ligands,<sup>48–50</sup> and support-based interactions.<sup>51,52</sup> Most recent deployments on acetylene hydrogenation include Pt–Sn bimetallic nanoparticles confined in mesoporous silica walls,<sup>53</sup> Pd on fiberglass<sup>54</sup> or in microporous carbon tubes,<sup>55</sup> gold nanoparticles supported on Ce–Zr oxides,<sup>38</sup>  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocubes,<sup>56</sup> and many more. The preparation of iron nanoparticles has especially led to vast improvements in activity and selectivity for many different reactions.<sup>57–60</sup> For the selective acetylene

Received: November 3, 2021

Revised: November 26, 2021

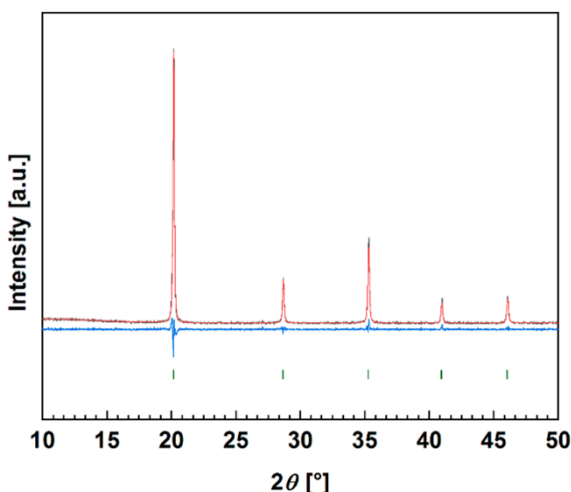
Published: December 3, 2021



hydrogenation iron nanoparticles have been deployed as a coating for nanocatalysts,<sup>57</sup> embedded in metal organic frameworks<sup>58</sup> and in inter-<sup>59</sup> and bimetallic<sup>60</sup> nanocatalysts. In this work we show for the first time the unprecedented catalytic behavior of unsupported ultrapure iron nanoparticles. Under industrially relevant front-end conditions of the gas-phase selective acetylene hydrogenation, the prepared nanoparticles exhibit high activity and selectivity.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis and Characterization.** The Fe nanoparticles were synthesized via a method by Zieschang et al.<sup>61</sup> by the reduction of FeBr<sub>2</sub> with sodium in liquid ammonia. After evaporation of the excess ammonia, the obtained black powder was annealed at 500 °C. The product was characterized by X-ray diffraction (XRD) measurements (Figure 1 and Table 1) and confirmed crystalline Fe to be the product. The particle size was calculated to be 86.4(9) nm using the Scherrer equation.<sup>62</sup>

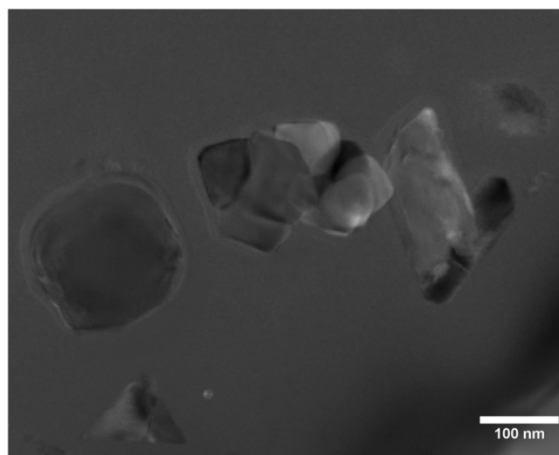


**Figure 1.** X-ray diffraction pattern of iron nanoparticles before catalysis after Rietveld refinement with the crystal structure of Fe *Im* $\bar{3}m$ <sup>63</sup> (green) (black, observed; red, calculated; blue, difference curve).

**Table 1.** Rietveld Refinement Data for Fe Nanoparticles before Catalysis<sup>63</sup>

space group	<i>Im</i> $\bar{3}m$
crystallite size (Lorentzian)/nm	86.4(9)
<i>a</i> /Å	2.8685(8)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	23.603(2)
<i>R</i> <sub>exp</sub>	7.09
<i>R</i> <sub>wp</sub>	7.73
GOF	1.09

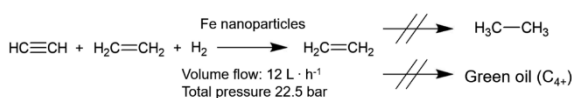
The STEM image (Figure 2) shows particles with spherical dimensions, and some are elongated. A few of the particles are agglomerated due to their large particle surface and magnetic behavior. The calculated particle size according to the STEM analysis is between 80 and 100 nm. This is in good agreement with the crystallite size determined by the Scherrer equation (86.4(9) nm).



**Figure 2.** Oriented-dark-field STEM image of agglomerates of iron nanoparticles before catalysis.

**Acetylene Hydrogenation.** The prepared iron nanoparticles were tested for their catalytic ability to selectively hydrogenate acetylene in a laboratory-scale fixed-bed reactor setup, which was specially designed for the investigation under industrially relevant front-end conditions for the acetylene hydrogenation. The groundwork and general idea of the plant is based on the work of Kuhn et al.,<sup>4</sup> and the flow sheet can be found in Figure S1 in the Supporting Information. For all of the experiments displayed in this work a typical feedstock of an acetylene removal unit (ARU) after Gislason et al.<sup>64</sup> was used (Scheme 1), the only simplification being that no ethane was

**Scheme 1.** Reaction Scheme for the Selective Acetylene Hydrogenation under Front End Conditions, with a Typical ARU Feedstock Composition after Gislason et al.<sup>64</sup> of 25.00 mol % of H<sub>2</sub>, 0.40 mol % of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 39.00 mol % of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 35.25 mol % of CH<sub>4</sub>, and 0.33 mol % of Propane as Internal Standard<sup>64</sup>

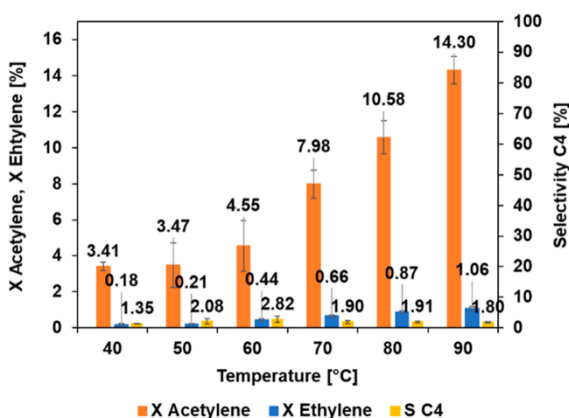


<sup>64</sup>The CO concentration is varied over the experiments from 0 to 250 ppm.

added to the feed. Instead, the methane content was increased accordingly. Both methane and ethane are inert in this reaction. If no ethane is added in the feed, the selectivity of the ethane formation can be more accurately determined. Additionally, a variation of the carbon monoxide content from 0 to 250 ppm was carried out to investigate if CO can also be used as a promoter of selectivity and as an inhibitor of oligomer formation for this new kind of catalyst. Propane was added to the acetylene gas cylinder as an internal standard for the GC analytics.

The experiments were conducted over a temperature range of 40–90 °C, which represents an industrially relevant range.<sup>65</sup> With 40 °C as the starting point in steps of 10 °C, each temperature was analyzed over the course of 70 min, reaching steady-state behavior. Then the temperature was increased by 10 °C at a rate of 1 °C min<sup>-1</sup>, and the next temperature was

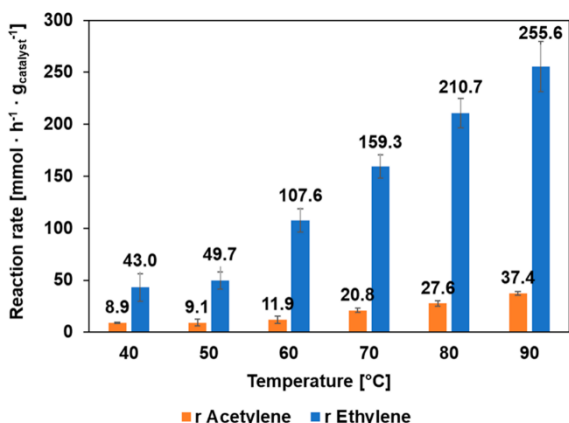
monitored. The resulting acetylene and ethylene conversion of the experiment with 0 ppm of CO is displayed in Figure 3.



**Figure 3.** Temperature-dependent acetylene and ethylene conversion in the temperature range of 40–90 °C using 201.9 mg of Fe nanoparticles with 0 ppm of CO. The C<sub>4</sub> selectivity is calculated on the basis of the acetylene conversion.

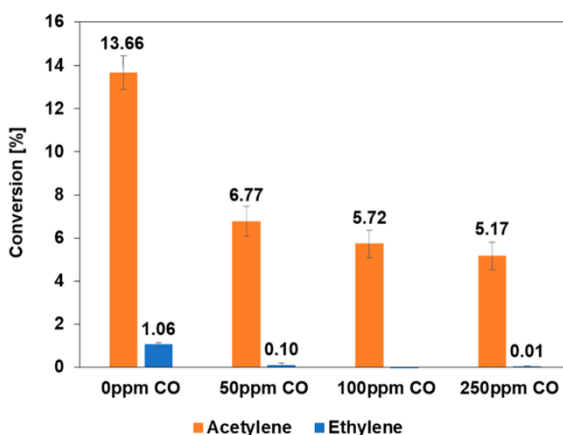
(For quicker and better comprehension of the experimental data and trends, averaged bar graphs are used in this work. The original measurement data alongside the calculation of the conversion and reaction rate are shown in the Supporting Information). The average acetylene conversion at 40 °C amounted to about 3.4% and increased to 14.3% at 90 °C. The C<sub>4</sub> selectivity based on the acetylene conversion fluctuated at around 2% over the whole temperature range. The ethylene conversion increased from 0.2% at 40 °C to 1.1% at 90 °C. Due to the 100 times higher partial pressure of ethylene in comparison to that of acetylene, in absolute sum more ethylene was converted in comparison to acetylene. This can be clearly observed in Figure 4, where the reaction rate is displayed. Therefore, three experiments with 50, 100, and 250 ppm of CO were conducted to see if CO could be used to mediate the reaction.

The complete experimental data of the experiments with 0, 50, 100, and 250 ppm of CO are given in the Supporting

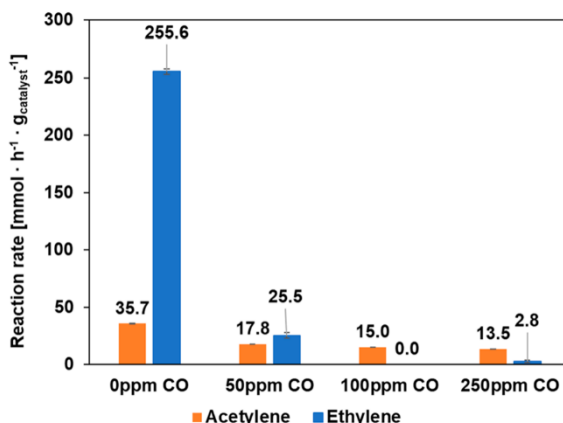


**Figure 4.** Acetylene and ethylene reaction rate in the temperature range 40–90 °C using 201.9 mg of Fe nanoparticles.

Information. A comparison of the conversion at a temperature of 90 °C is displayed in Figure 5 and the corresponding



**Figure 5.** Comparison of the conversion of acetylene and ethylene at 90 °C reactor temperature with regard to the feed's carbon monoxide content using 201.9 mg of Fe nanoparticles.

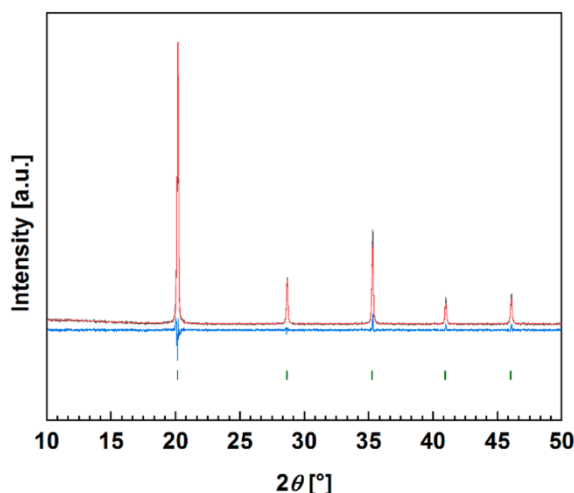


**Figure 6.** Comparison of the reaction rate of acetylene and ethylene at 90 °C reactor temperature in regard to the (feed's) carbon monoxide content using 201.9 mg of Fe nanoparticles.

reaction rate is given in Figure 6. The results show a huge effect of the CO addition on the selectivity and activity of the catalyst. Even a relatively small amount of 50 ppm of CO improves the selectivity by 90% but also halves the acetylene conversion. At 100 ppm of CO in the feed no more ethylene conversion can be observed; however, the acetylene conversion is slightly reduced as well. An increase to 250 ppm brings no benefit but lowers the acetylene conversion further. Even worse, a very small ethylene conversion is observed again at 250 ppm of CO. In conclusion, the addition of carbon monoxide to the feed leads to a massive improvement in the selectivity of the Fe nanoparticles toward the acetylene conversion, but also to a decrease in activity. For the investigated settings, 100 ppm of CO delivers the most promising results with no observable ethane formation and still a reasonable acetylene conversion.

A reliable comparison of the catalytic performance of the Fe nanoparticles with state of the art catalysts is a challenging task, given the various amounts of possible feed compositions, reaction parameters, and reporting preferences. Identical conditions could not be found in the literature. However, a qualitative performance comparison proves the rather good performance of the Fe nanoparticle catalyst: one of the most recent and largest comparisons by Ravanchi et al.<sup>66</sup> focused on all of the possible catalysts with palladium as the active metal. This represents also the current state of the art in industry, with the catalyst achieving 90% and above conversion at 90 °C. A comparison of the current Fe nanoparticles to these catalyst under similar conditions shows room for improvement until industrial relevance is reached (Figure 5).<sup>66,67</sup> This was expected for unsupported Fe nanoparticles in a fixed-bed reactor at 90 °C but also shows the potential of the concept of Fe nanoparticles for the selective acetylene hydrogenation. Further in-depth research will be carried out for fitting supports and promoters. For example, in comparison to the SiO<sub>2</sub>-supported AgPd and CuPd bimetallic nanoparticles of Ball et al.,<sup>7</sup> the unsupported Fe nanoparticles showed conversion similar to those of AgPd<sub>0.15</sub>/SiO<sub>2</sub> and CuPd<sub>0.09</sub>/SiO<sub>2</sub> at the same reaction temperature of 40 °C.<sup>7</sup>

**Catalyst Change and Stability.** The resulting Fe nanoparticles were characterized again after the four described experiments. After a total reaction time of 32 h no obvious changes and differences could be seen on comparing the powder diffraction patterns of the Fe nanoparticles before and after catalysis (Figure 2 and Figure 7). However, the difference



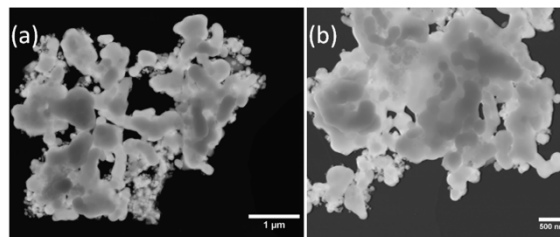
**Figure 7.** X-ray diffraction pattern of the iron nanoparticles after catalysis after Rietveld refinement with the structure of Fe (*Im3m*)<sup>63</sup> (green) (black, observed; red, calculated; blue, difference curve).

in the size of the particles at 127.7(2) nm according to the Scherrer equation after catalysis is remarkable (Table 2). The larger size of the particles and crystal growth can also be seen in the STEM image (Figure 8). Particle growth might be caused due to the thermal treatment at 90 °C during the catalysis and not necessarily by the reaction itself, which will be further investigated in future research.

The HAADF STEM images show the Fe nanoparticles before and after catalysis experiments (Figure 8). An

**Table 2.** Rietveld Refinement Data for Fe Nanoparticles before and after Catalysis

	pristine	used
space group	<i>Im3m</i>	<i>Im3m</i>
crystallite size (Lorentzian)/nm	86.4(9)	127.7(2)
<i>a</i> /Å	2.8685(8)	2.8684(8)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	23.603(2)	23.601(2)
<i>R</i> <sub>exp</sub>	7.09	7.25
<i>R</i> <sub>wp</sub>	7.73	8.40
GOF	1.09	1.16



**Figure 8.** HAADF-STEM images of representative agglomerates of iron nanoparticles (a) before catalysis and (b) after catalysis.

agglomeration of the Fe nanoparticles can be caused by thermal treatment or ferromagnetic behavior. For these reasons, the determination of the particle size from the STEM images was difficult. Nevertheless, the images indicate smaller Fe nanoparticles before catalysis and larger agglomerates afterward. Additionally, important information on the feasibility of the formation of Fe carbonyls can be obtained from STEM. In all of the experiments no quantitative Fe carbonyl formation was observed nor was there a catalyst mass loss. If this would have been the case, then a significant surface restructuring and roughening would occur and be visible in the STEM images. Hence, at least under the applied conditions and experiment durations, the catalysts seemed to be sufficiently stable. Of course, more detailed investigations are required on the Fe carbonyl formation and loss via the gas phase in terms of stability for long periods of time on stream.

## CONCLUSION

In this work iron nanoparticles were prepared and used as a catalyst for the hydrogenation of acetylene under front-end conditions. The nanoparticles were highly active and converted both acetylene and ethylene. By the addition of 100 ppm carbon monoxide the selectivity toward acetylene could be increased significantly without observable deactivation or carbonyl formation. These results indicate that iron nanoparticles can be a suitable alternative catalyst for the selective acetylene hydrogenation even under industrially relevant reaction conditions. Overall it has been proven that conventional noble-metal catalysts such as in this case Pd/Ag can be replaced by iron as an abundant, cheap, and sustainable alternative. This work provides a solid foundation for further development and knowledge-based optimization of (bi-)metallic iron-based catalysts for selective gas-phase hydrogenation reactions.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Hydrogen (H<sub>2</sub>, N50), a hydrogen/carbon monoxide mixture (0.15 mol % of CO, N18; remainder H<sub>2</sub>, N30), methane

(CH<sub>4</sub>, N2S), ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, N3S), an acetylene mixture (1.2 mol % of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N26; 1 mol % of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N25; remainder CH<sub>4</sub>, N2S), and argon (Ar, N50) were obtained from Air Liquide. Ammonia (NH<sub>3</sub>, N50) was purchased from Linde, iron(II) bromide (FeBr<sub>2</sub>, 98 mol %) from Sigma-Aldrich, and sodium (Na, 99.5 mol %) from Riedel-De-Haën. All chemicals were used as received.

**Synthesis of Iron Nanoparticles.** The synthesis was carried out after the method of Zieschang et al.<sup>61</sup> In order to avoid contact with oxygen or moisture during the reaction, all experiments were carried out under an argon atmosphere, including the weighing of the reactants in an argon-filled glovebox. Additionally, all glassware was heated under vacuum and purged three times with argon to remove all traces of oxygen and water. The day before the reaction, ammonia (Linde; N50) was condensed into a cooling trap at -78 °C and dried over sodium (Riedel-De-Haën; 99.5%) over the course of 24 h. FeBr<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich; 98%) was stored in a glovebox and used without further purification. FeBr<sub>2</sub> (3.86 g; 1.00 equiv) was placed in a three-necked flask and dispersed in liquid ammonia. After the addition of sodium (0.82 g; 1.9 equiv) under flowing argon, the reaction mixture immediately turned black. The suspension was kept at -78 °C for 1 h and stirred every 10 min. Afterward, the reaction mixture was warmed to room temperature to remove remaining ammonia residues. The powder was then dried *in vacuo* for 8 h, subsequently annealed at 500 °C using a defined temperature program (Supporting Information), and washed with dried methanol.<sup>59</sup>

**Selective Hydrogenation of Acetylene.** The experimental setup is displayed in the Supporting Information. The tubular powder reactor was fitted with a filter frit with 0.5 μm pores as a support of the packed powder and an additional magnet to prevent contamination with nanoparticles of the reactor setup. For each experiment 201.9 mg of catalyst was used and inserted under an argon atmosphere. The feed specified in Scheme 1 was realized by adding the gas mixtures listed in Materials over the mass flow controller network. The composition of the outlet streams was continuously measured via gas chromatography (Shimadzu GC 2010 Plus with RT-Alumina BOND/MAPD column; 30 m; ID 0.53 mm; film thickness 10 μm; carrier gas helium) every 11 min with a FID analyzer. Before each experiment the exact feed composition was analyzed over a bypass measurement for at least 60 min. In each experiment the temperatures 40, 50, 60, 70, 80, and 90 °C were measured for 70 min. In between the temperature was ramped at 1 °C min<sup>-1</sup>.

**X-ray Powder Diffraction.** The X-ray powder diffraction data were obtained at room temperature by using a diffractometer with Debye-Scherrer geometry (STOE Stadi P, position-sensitive detector) with Mo Kα<sub>1</sub> radiation (Ge(111) monochromator, λ = 0.70930 Å, glass capillary). The crystallite size was determined on the basis of the Scherrer equation using the program TOPAS.<sup>68</sup>

**Electron Microscopy.** A scanning transmission electron microscope (ZEISS CrossBeam 350, EHT 30 kV) was used for characterization of the morphology of the nanoparticles. The system has STEM-in-SEM capabilities, which can give some basic bright field (BF) and dark field (DF) as well some high angle annular dark field (HAADF) STEM imaging capability. The samples were prepared in a glovebox and the experiments carried out on copper grids with perforated carbon films that were placed on a STEM holder.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.1c07455>.

Additional details of the experimental plant setup and reactor, detailed experimental insights and results, and the temperature program used for the synthesis of Fe nanoparticles (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Marcus Rose – Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, 64287 Darmstadt, Germany; [orcid.org/0000-0001-8196-1353](https://orcid.org/0000-0001-8196-1353); Email: [marcus.rose@tu-darmstadt.de](mailto:marcus.rose@tu-darmstadt.de)

### Authors

Sebastian Hock – Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, 64287 Darmstadt, Germany

Christina V. Reichel – Technische Universität Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie und Physikalische Chemie, 64287 Darmstadt, Germany

Anne-Marie Zieschang – Technische Universität Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie und Physikalische Chemie, 64287 Darmstadt, Germany

Barbara Albert – Technische Universität Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie und Physikalische Chemie, 64287 Darmstadt, Germany; [orcid.org/0000-0002-2696-521X](https://orcid.org/0000-0002-2696-521X)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acssuschemeng.1c07455>

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### Funding

We gratefully acknowledge financial support by the German Research Foundation (Grant No. RO 4757/6-1).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. Hubert Schulz (Zeiss Research Microscopy Solutions, Oberkochen) for the STEM images. M.R. and S.H. thank Martin Lucas for support with the experimental realization and adaptation of the catalytic reactor for testing of the unsupported nanoparticles. The work was inspired by and carried out within the preparation of the recently granted collaborative research center "Iron, upgraded!" (CRC 1487).

## ■ ABBREVIATIONS

ARU, acetylene removal unit; HAADF, high-angle annular dark field; STEM, scanning transmission electron microscope; XRD, X-ray diffraction

## ■ REFERENCES

- (1) Arapov, D. Optimization of SRT-VI Pyrolysis Furnaces of High-Capacity Ethylene Plant. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2020**, *54*, 357–369.
- (2) McCue, A. J.; Anderson, J. A. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2015**, *9* (2), 142–153.
- (3) Kuhn, M.; Lucas, M.; Claus, P. Long-time stability vs deactivation of pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> egg-shell catalysts in selective hydrogenation of acetylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (26), 6683–6691.
- (4) Kuhn, M.; Lucas, M.; Claus, P. Advanced TEMKIN Reactor: Testing of industrial eggshell catalysts on the laboratory scale. *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (1), 61–67.



- (5) Pachulski, A.; Schödel, R.; Claus, P. Kinetics and reactor modeling of a Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during selective hydrogenation of ethyne. *Appl. Catal., A* **2012**, *445*, 107–120.
- (6) Borodziński, A.; Bond, G. C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part I. Effect of changes to the catalyst during reaction. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2006**, *48* (02), 91–144.
- (7) Ball, M. R.; Rivera-Dones, K. R.; Gilcher, E. B.; Ausman, S. F.; Hullfish, C. W.; Lebrón, E. A.; Dumescic, J. A. AgPd and CuPd Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene. *ACS Catal.* **2020**, *10* (15), 8567–8581.
- (8) Guo, Z.; Liu, Y.; Liu, Y.; Chu, W. Promising SiC support for Pd catalyst in selective hydrogenation of acetylene to ethylene. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *442*, 736–741.
- (9) Kuhn, M.; Lucas, M.; Claus, P. Precise recognition of catalyst deactivation during acetylene hydrogenation studied with the advanced TEMKIN reactor. *Catal. Commun.* **2015**, *72*, 170–173.
- (10) Kim, W.-J.; Moon, S. H. Modified Pd catalysts for the selective hydrogenation of acetylene. *Catal. Today* **2012**, *185* (1), 2–16.
- (11) Hageluku, C. Markets for the catalyst metals platinum, palladium and rhodium. *METALL-BERLIN* **2006**, *60* (1), 31.
- (12) Yarulin, A.; Crespo-Quesada, R.; Egorova, E.; Kiwi-Minsker, L. Structure sensitivity of selective acetylene hydrogenation over the catalysts with shape-controlled palladium nanoparticles. *Kinet. Catal.* **2012**, *53* (2), 253–261.
- (13) Crespo-Quesada, M.; Andanson, J.-M.; Yarulin, A.; Lim, B.; Xia, Y.; Kiwi-Minsker, L. UV–ozone cleaning of supported poly(vinylpyrrolidone)-stabilized palladium nanocubes: effect of stabilizer removal on morphology and catalytic behavior. *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7909–7916.
- (14) Kim, S. K.; Kim, C.; Lee, J. H.; Kim, J.; Lee, H.; Moon, S. H. Performance of shape-controlled Pd nanoparticles in the selective hydrogenation of acetylene. *J. Catal.* **2013**, *306*, 146–154.
- (15) Benavidez, A. D.; Burton, P. D.; Nogales, J. L.; Jenkins, A. R.; Ivanov, S. A.; Miller, J. T.; Karim, A. M.; Datye, A. K. Improved selectivity of carbon-supported palladium catalysts for the hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *Appl. Catal., A* **2014**, *482*, 108–115.
- (16) Burton, P. D.; Boyle, T. J.; Datye, A. K. Facile, surfactant-free synthesis of Pd nanoparticles for heterogeneous catalysts. *J. Catal.* **2011**, *280* (2), 145–149.
- (17) Riyapan, S.; Boonyongmaneerat, Y.; Mekasuwandumrong, O.; Yoshida, H.; Fujita, S.-I.; Arai, M.; Panpranot, J. Improved catalytic performance of Pd/TiO<sub>2</sub> in the selective hydrogenation of acetylene by using H<sub>2</sub>-treated sol–gel TiO<sub>2</sub>. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *383*, 182–187.
- (18) Riyapan, S.; Boonyongmaneerat, Y.; Mekasuwandumrong, O.; Praserttham, P.; Panpranot, J. Effect of surface Ti<sup>3+</sup> on the sol–gel derived TiO<sub>2</sub> in the selective acetylene hydrogenation on Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Catal. Today* **2015**, *245*, 134–138.
- (19) Shin, E. W.; Kang, J. H.; Kim, W. J.; Park, J. D.; Moon, S. H. Performance of Si-modified Pd catalyst in acetylene hydrogenation: the origin of the ethylene selectivity improvement. *Appl. Catal., A* **2002**, *223* (1–2), 161–172.
- (20) Shin, E. W.; Choi, C. H.; Chang, K. S.; Na, Y. H.; Moon, S. H. Properties of Si-modified Pd catalyst for selective hydrogenation of acetylene. *Catal. Today* **1998**, *44* (1–4), 137–143.
- (21) Ahn, I. Y.; Kim, W. J.; Moon, S. H. Performance of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-added Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts in acetylene hydrogenation. *Appl. Catal., A* **2006**, *308*, 75–81.
- (22) McKenna, F.-M.; Anderson, J. A. Selectivity enhancement in acetylene hydrogenation over diphenyl sulphide-modified Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal.* **2011**, *281* (2), 231–240.
- (23) McCue, A. J.; Anderson, J. A. Sulfur as a catalyst promoter or selectivity modifier in heterogeneous catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (2), 272–294.
- (24) McCue, A. J.; McKenna, F.-M.; Anderson, J. A. Triphenylphosphine: a ligand for heterogeneous catalysis too? Selectivity enhancement in acetylene hydrogenation over modified Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (4), 2449–2459.
- (25) Khan, N. A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Acetylene and ethylene hydrogenation on alumina supported Pd-Ag model catalysts. *Catal. Lett.* **2006**, *108* (3), 159–164.
- (26) Han, Y.; Peng, D.; Xu, Z.; Wan, H.; Zheng, S.; Zhu, D. TiO<sub>2</sub> supported Pd@Ag as highly selective catalysts for hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (75), 8350–8352.
- (27) Boucher, M. B.; Zugic, B.; Cladaras, G.; Kammert, J.; Marcinkowski, M. D.; Lawton, T. J.; Sykes, E. C. H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Single atom alloy surface analogs in Pd 0.18 Cu 15 nanoparticles for selective hydrogenation reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (29), 12187–12196.
- (28) McCue, A. J.; Shepherd, A. M.; Anderson, J. A. Optimisation of preparation method for Pd doped Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective acetylene hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (5), 2880–2890.
- (29) Kim, S. K.; Lee, J. H.; Ahn, I. Y.; Kim, W.-J.; Moon, S. H. Performance of Cu-promoted Pd catalysts prepared by adding Cu using a surface redox method in acetylene hydrogenation. *Appl. Catal., A* **2011**, *401* (1–2), 12–19.
- (30) Osswald, J.; Kovnir, K.; Armbrüster, M.; Giedigkeit, R.; Jentoft, R. E.; Wild, U.; Grin, Y.; Schlögl, R. Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene: Part II: Surface characterization and catalytic performance. *J. Catal.* **2008**, *258* (1), 219–227.
- (31) Xu, Z.; Zhou, S.; Zhu, M. Ni catalyst supported on nitrogen-doped activated carbon for selective hydrogenation of acetylene with high concentration. *Catal. Commun.* **2021**, *149*, 106241.
- (32) Zhuo, H.-Y.; Yu, X.; Yu, Q.; Xiao, H.; Zhang, X.; Li, J. Selective hydrogenation of acetylene on graphene-supported non-noble metal single-atom catalysts. *Sci. China Mater.* **2020**, *63* (9), 1741–1749.
- (33) Niu, Y.; Huang, X.; Wang, Y.; Xu, M.; Chen, J.; Xu, S.; Willinger, M.-G.; Zhang, W.; Wei, M.; Zhang, B. Manipulating interstitial carbon atoms in the nickel octahedral site for highly efficient hydrogenation of alkyne. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1–9.
- (34) Cao, Y.; Zhang, H.; Ji, S.; Sui, Z.; Jiang, Z.; Wang, D.; Zaera, F.; Zhou, X.; Duan, X.; Li, Y. Adsorption Site Regulation to Guide Atomic Design of Ni–Ga Catalysts for Acetylene Semi-Hydrogenation. *Angew. Chem.* **2020**, *132* (28), 11744–11749.
- (35) Lu, C.; Zeng, A.; Wang, Y.; Wang, A. Copper-Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene Derived from Cu(OH)<sub>2</sub>. *ACS Omega* **2021**, *6* (4), 3363–3371.
- (36) Shi, X.; Lin, Y.; Huang, L.; Sun, Z.; Yang, Y.; Zhou, X.; Vovk, E.; Liu, X.; Huang, X.; Sun, M.; et al. Copper catalysts in semihydrogenation of acetylene: from single atoms to nanoparticles. *ACS Catal.* **2020**, *10* (5), 3495–3504.
- (37) Wang, J.; Xu, H.; Ao, C.; Pan, X.; Luo, X.; Wei, S.; Li, Z.; Zhang, L.; Xu, Z.-L.; Li, Y. Au@Pt Nanotubes within CoZn-Based Metal-Organic Framework for Highly Efficient Semi-hydrogenation of Acetylene. *iScience* **2020**, *23* (6), 101233.
- (38) Hua, X.; Zheng, Y.; Yang, Z.; Sun, L.; Su, H.; Murayama, T.; Qi, C. Gold Nanoparticles Supported on Ce–Zr Oxides for Selective Hydrogenation of Acetylene. *Top. Catal.* **2021**, *64* (3–4), 206–214.
- (39) Chen, H.; Li, Z.; Qin, Z.; Kim, H. J.; Abroshan, H.; Li, G. Silica-Encapsulated Gold Nanoclusters for Efficient Acetylene Hydrogenation to Ethylene. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (5), 2999–3006.
- (40) Witham, C. A.; Huang, W.; Tsung, C.-K.; Kuhn, J. N.; Somorjai, G. A.; Toste, F. D. Converting homogeneous to heterogeneous in electrophilic catalysis using monodisperse metal nanoparticles. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (1), 36–41.
- (41) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Homogeneous and heterogeneous catalysts for multicomponent reactions. *RSC Adv.* **2012**, *2* (1), 16–58.
- (42) Tao, F. F.; Zhang, S.; Nguyen, L.; Zhang, X. Action of bimetallic nanocatalysts under reaction conditions and during catalysis: evolution of chemistry from high vacuum conditions to reaction conditions. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (24), 7980–7993.

- (43) Sankar, M.; Dimitratos, N.; Miedzkiak, P. J.; Wells, P. P.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (24), 8099–8139.
- (44) Joo, S. H.; Park, J. Y.; Renzas, J. R.; Butcher, D. R.; Huang, W.; Somorjai, G. A. Size effect of ruthenium nanoparticles in catalytic carbon monoxide oxidation. *Nano Lett.* **2010**, *10* (7), 2709–2713.
- (45) Nesselberger, M.; Ashton, S.; Meier, J. C.; Katsounaros, I.; Mayrhofer, K. J.; Arenz, M. The particle size effect on the oxygen reduction reaction activity of Pt catalysts: influence of electrolyte and relation to single crystal models. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (43), 17428–17433.
- (46) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1025–1102.
- (47) Bratlie, K. M.; Lee, H.; Komvopoulos, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity. *Nano Lett.* **2007**, *7* (10), 3097–3101.
- (48) Wang, J.; Tan, H.; Yu, S.; Zhou, K. Morphological effects of gold clusters on the reactivity of ceria surface oxygen. *ACS Catal.* **2015**, *5* (5), 2873–2881.
- (49) Marshall, S. T.; O'Brien, M.; Oetter, B.; Corpuz, A.; Richards, R. M.; Schwartz, D. K.; Medlin, J. W. Controlled selectivity for palladium catalysts using self-assembled monolayers. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (10), 853–858.
- (50) Kwon, S. G.; Krylova, G.; Sumer, A.; Schwartz, M. M.; Bunel, E. E.; Marshall, C. L.; Chattopadhyay, S.; Lee, B.; Jellinek, J.; Shevchenko, E. V. Capping ligands as selectivity switchers in hydrogenation reactions. *Nano Lett.* **2012**, *12* (10), 5382–5388.
- (51) Deng, L.; Miura, H.; Shishido, T.; Hosokawa, S.; Teramura, K.; Tanaka, T. Dehydrogenation of Propane over Silica-Supported Platinum–Tin Catalysts Prepared by Direct Reduction: Effects of Tin/Platinum Ratio and Reduction Temperature. *ChemCatChem* **2014**, *6* (9), 2680–2691.
- (52) Singh, A. K.; Xu, Q. Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles. *ChemCatChem* **2013**, *5* (3), 652–676.
- (53) Maligal-Ganesh, R. V.; Pei, Y.; Xiao, C.; Chen, M.; Goh, T. W.; Sun, W.; Wu, J.; Huang, W. Sub-5 nm Intermetallic Nanoparticles Confined in Mesoporous Silica Wells for Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene. *ChemCatChem* **2020**, *12* (11), 3022–3029.
- (54) Bal'zhinimaev, B.; Paukshtis, E.; Kovalev, E. Selective Hydrogenation of Acetylene on Pd Fiberglass Catalysts. *Catal. Ind.* **2020**, *12*, 56–65.
- (55) Guan, Q.; Zhang, J.; He, L.; Miao, R.; Shi, Y.; Ning, P. Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene over the Surface of Sub-2 nm Pd Nanoparticles in Miscanthus sinensis-Derived Microporous Carbon Tubes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8* (31), 11638–11648.
- (56) Lu, C.; Wang, Y.; Zhang, R.; Wang, B.; Wang, A. Preparation of an Unsupported Copper-Based Catalyst for Selective Hydrogenation of Acetylene from Cu<sub>2</sub>O Nanocubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (41), 46027–46036.
- (57) Shesterkina, A. A.; Kustov, L. M.; Strekalova, A. A.; Kazansky, V. B. Heterogeneous iron-containing nanocatalysts – promising systems for selective hydrogenation and hydrogenolysis. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (10), 3160–3174.
- (58) Tejada-Serrano, M. a.; Mon, M.; Ross, B.; Gonell, F.; Ferrando-Soria, J. s.; Corma, A.; Leyva-Peirez, A.; Armentano, D.; Pardo, E. Isolated Fe (iii)–o sites catalyze the hydrogenation of acetylene in ethylene flows under front-end industrial conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (28), 8827–8832.
- (59) Armbruster, M.; Kovnir, K.; Grin, J.; Schlogl, R.; Gille, P.; Heggen, M.; Feuerbacher, M., Ordered cobalt-aluminum and iron-aluminum intermetallic compounds as hydrogenation catalysts. US8822746B2, 2014.
- (60) Huang, B.; Wang, T.; Yang, Z.; Qian, W.; Long, J.; Zeng, G.; Lei, C. Iron-based bimetallic nanocatalysts for highly selective hydrogenation of acetylene in N, N-dimethylformamide at room temperature. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (2), 1668–1674.
- (61) Zieschang, A.-M.; Bocarsly, J. D.; Dürrschnabel, M.; Kleebe, H.-J.; Seshadri, R.; Albert, B. Low-temperature synthesis and magneto-structural transition in antiferromagnetic, refractory nanoparticles: chromium nitride, CrN. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (5), 1610–1616.
- (62) Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Abh. Akad. Wiss. Gött., Math.-Phys. Kl.* **1918**, *2*, 98–100. <http://eudml.org/doc/59018>.
- (63) Owen, E.; Yates, E. XLI. Precision measurements of crystal parameters. *London Edinburgh Philos. Mag. J. Sci.* **1933**, *15* (98), 472–488.
- (64) Gislason, J.; Xia, W.; Sellers, H. Selective hydrogenation of acetylene in an ethylene rich flow: results of kinetic simulations. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (5), 767–774.
- (65) Mostoufi, N.; Ghoorchian, A.; Sotudeh-Gharebagh, R. Hydrogenation of acetylene: Kinetic studies and reactor modeling. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2005**, *3* (1), A14.
- (66) Takht Ravanchi, M.; Sahebdehfar, S.; Komeili, S. Acetylene selective hydrogenation: a technical review on catalytic aspects. *Rev. Chem. Eng.* **2018**, *34* (2), 215–237.
- (67) Dehghani, O.; Rahimpour, M. R.; Shariati, A. An experimental approach on industrial Pd-Ag supported  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst used in acetylene hydrogenation process: Mechanism, kinetic and catalyst decay. *Processes* **2019**, *7* (3), 136.
- (68) *Program TOPAS 4.2*, Bruker AXS: 2009; <https://www.bruker.com/de/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-topas.html> (last date of access: 24.11.2021).

---

---

# Supporting Information

## Metallic iron nanocatalysts for the selective acetylene hydrogenation under industrial *front end* conditions

*S. Hock, C. V. Reichel, A. M. Zieschang, B. Albert, M. Rose\**

Definition of the symbols used in the SI.

Symbol	Definition	Unit
X	Conversion	%
n	amount of substance	mol
n <sub>0</sub>	amount of substance in the feed	mol
r	Reaction rate	mol · h <sup>-1</sup> · g <sub>catalyst</sub> <sup>-1</sup>
$\dot{M}$	Molar flow	mol · h <sup>-1</sup>
σ	Standard deviation	
m	Catalyst mass	g

The supporting information contain 10 pages, with 10 Figures and 5 Tables.

## I. Plant Setup and reactor

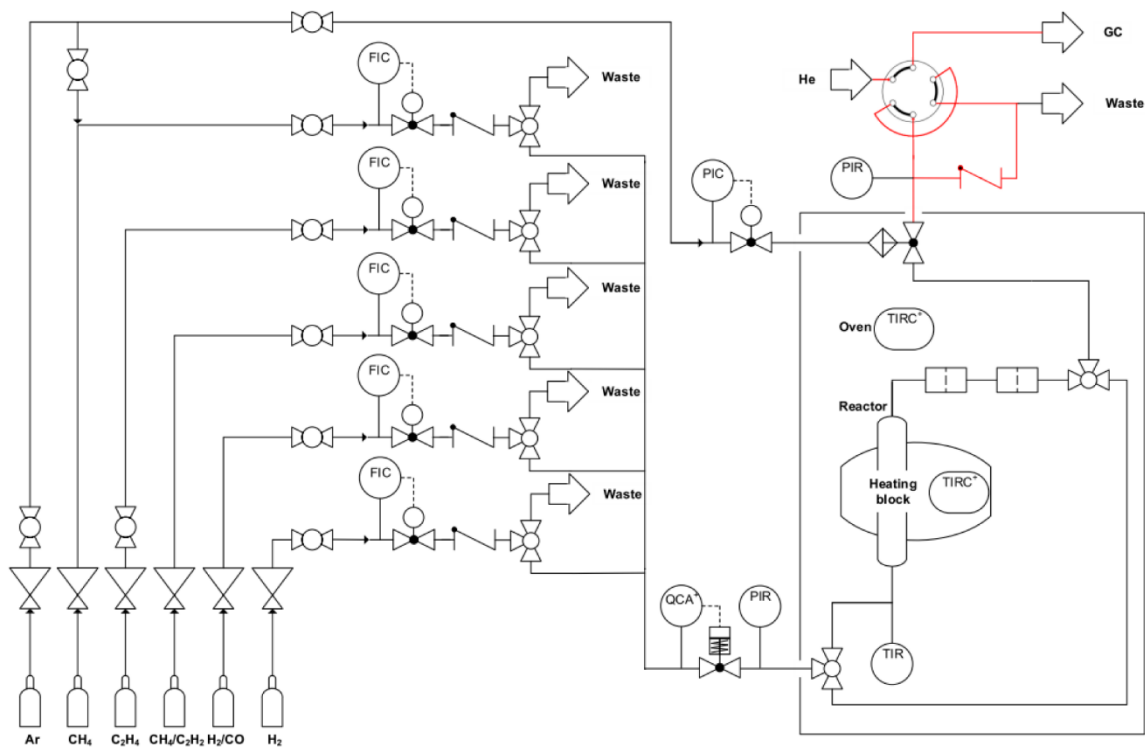


Figure S1. Flow diagram of our front end selective acetylene hydrogenation plant.

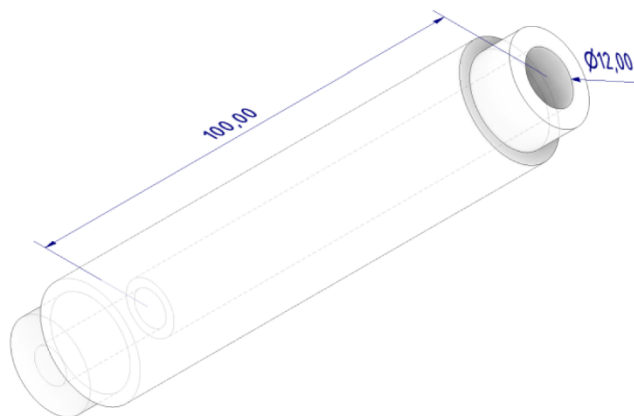


Figure S2. Reactor detail with inner dimensions in mm.

## II. Detailed experimental data

Calculation of conversion  $X_{acetylene}$  [%] with internal standard propane:

$$X_{acetylene} = \frac{n_{0,acetylene} - n_{acetylene} \cdot \frac{n_{0,propane}}{n_{propane}}}{n_{0,acetylene}} \cdot 100$$

Calculation of reaction rate  $r_{acetylene}$  [ $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{catalyst}^{-1}$ ]:

$$r_{acetylene} = \frac{X_{acetylene} \cdot \dot{M}_{acetylene}}{m_{catalyst} \cdot 100}$$

Table S1. Feed composition for all experiments. The carbon monoxide content will be varied.

<b>Volume flow [L/h]</b>		12.5
<b>Total pressure [bar]</b>		22.5
	Content	Relative content without inert gases
<b>H<sub>2</sub> [mol%]</b>	25	
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [mol%]</b>	0.4	0.53
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [mol%]</b>	39	52.00
<b>CH<sub>4</sub> [mol%]</b>	35.2	47.02
<b>Propane [mol%]</b>	0.33	0.44
<b>CO [ppm] will be varied from</b>	0 - 250	

**201.9 mg of Fe nanoparticles were used for all of the following experiments:**

**Exp. Conditions: Feed as in Table S1 with 0 ppm CO**

Table S2. Experiment with 0 ppm CO and feed composition of Table S1: Average of the last 5 GC samples at each reaction temperature. S Ethan and SC<sub>4</sub> referred to X C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. The selectivity towards ethane with regard to the acetylene conversion includes the ethane made from the ethylene present in the feed and hence reaches values that exceed 100 %. The numbers still demonstrate a trend towards the ethane formation vs. the selective hydrogenation reaction under these industrially relevant conditions.

T [°C]	X C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [%]	+/- σ[%]	S Ethan[%]	+/- σ[%]	S ΣC <sub>4</sub> [%]	+/- σ[%]	X C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [%]	+/- σ[%]
40	3.41	0.23	461.88	38.84	1.35	0.12	0.18	0.06
50	3.47	1.25	1014.54	484.33	2.08	0.89	0.21	0.03
60	4.55	1.39	1095.00	384.89	2.82	0.96	0.44	0.05
70	7.98	0.79	801.75	101.19	1.90	0.44	0.66	0.05
80	10.58	0.93	839.40	97.27	1.91	0.35	0.87	0.06
90	14.30	0.76	770.77	73.49	1.80	0.20	1.06	0.10

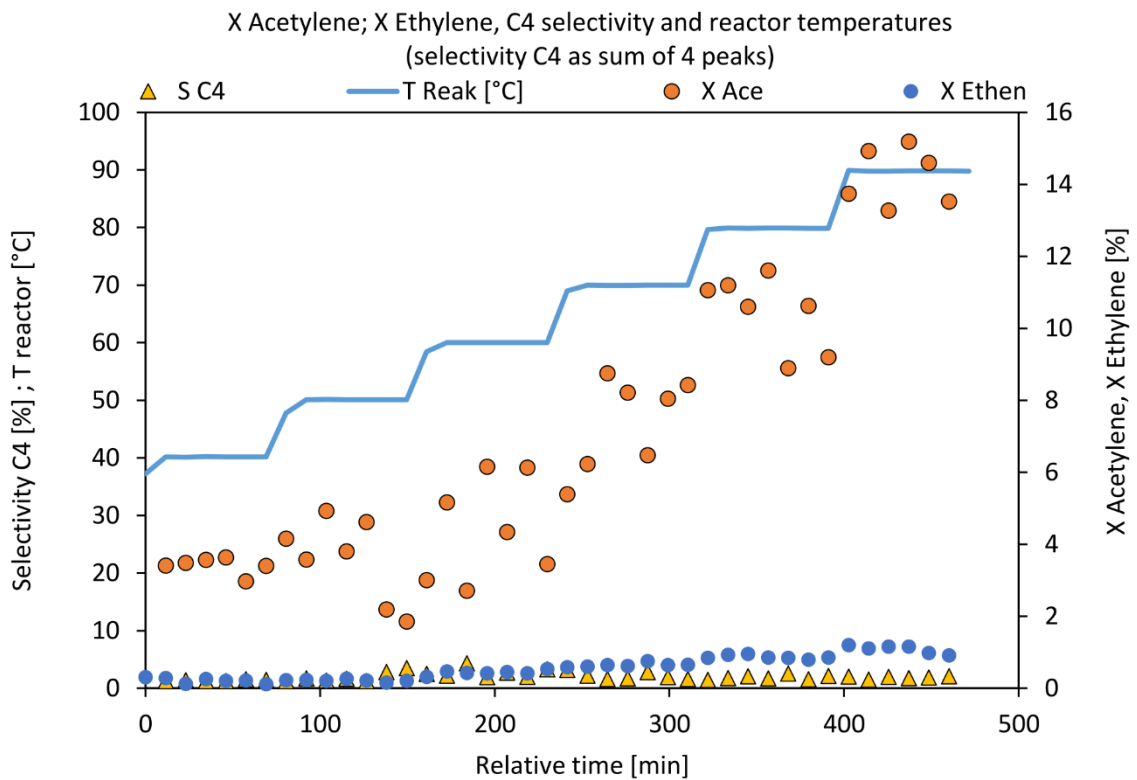


Figure S3. Experiment with 0 CO, feed composition of Table S1 and 201.9 mg Fe nanoparticles.

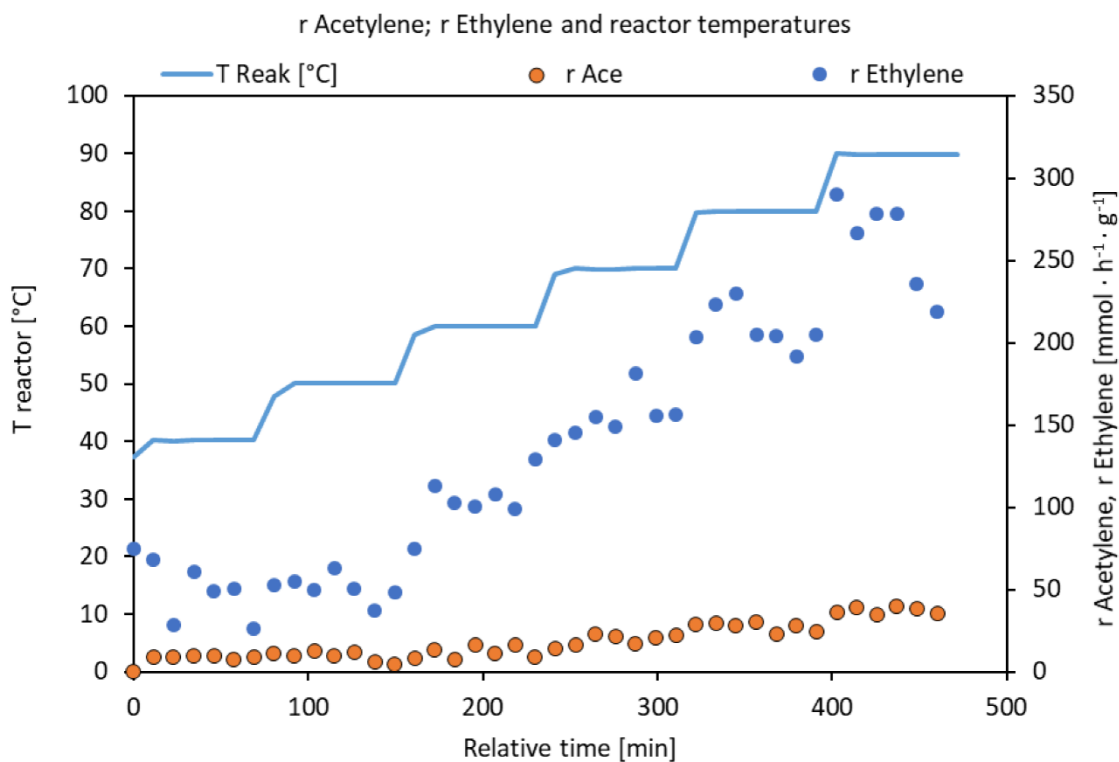


Figure S4. Experiment with 0 CO, feed composition of Table S1 and 201.9 mg Fe nanoparticles.

### Exp. Conditions: Feed as in Table S1 with 50 ppm CO

Table S3. Experiment with 50 CO and feed composition of Table S1: Average of the last 5 GC samples at each reaction temperature. S Ethan and SC<sub>4</sub> referred to X C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

T [°C]	X C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [%]	+/- σ[%]	S Ethan[%]	+/- σ[%]	S ΣC <sub>4</sub> [%]	+/- σ[%]	X C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [%]	+/- σ[%]
40	0.60	0.78	1180.66	1726.80	0.00	0.00	-0.12	0.07
50	1.91	0.35	6.54	9.26	0.00	0.00	-0.09	0.04
60	1.82	1.15	64.49	34.96	0.25	0.20	-0.09	0.05
70	3.37	0.62	212.95	204.75	0.66	0.14	-0.15	0.04
80	4.63	0.67	223.81	125.67	1.64	0.12	-0.05	0.03
90	7.41	0.70	206.56	60.35	2.07	0.12	0.10	0.09

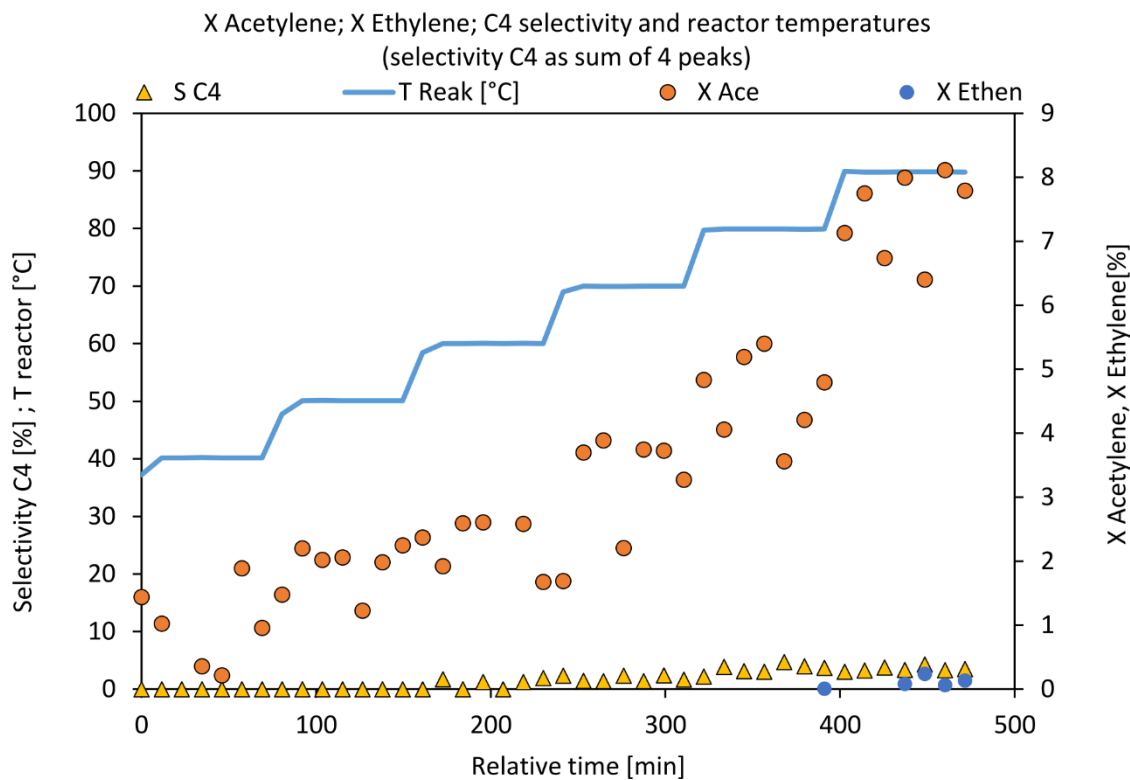


Figure S5 Experiment with 50 CO, feed composition of Table S1 and 201.9 mg Fe nanoparticles.

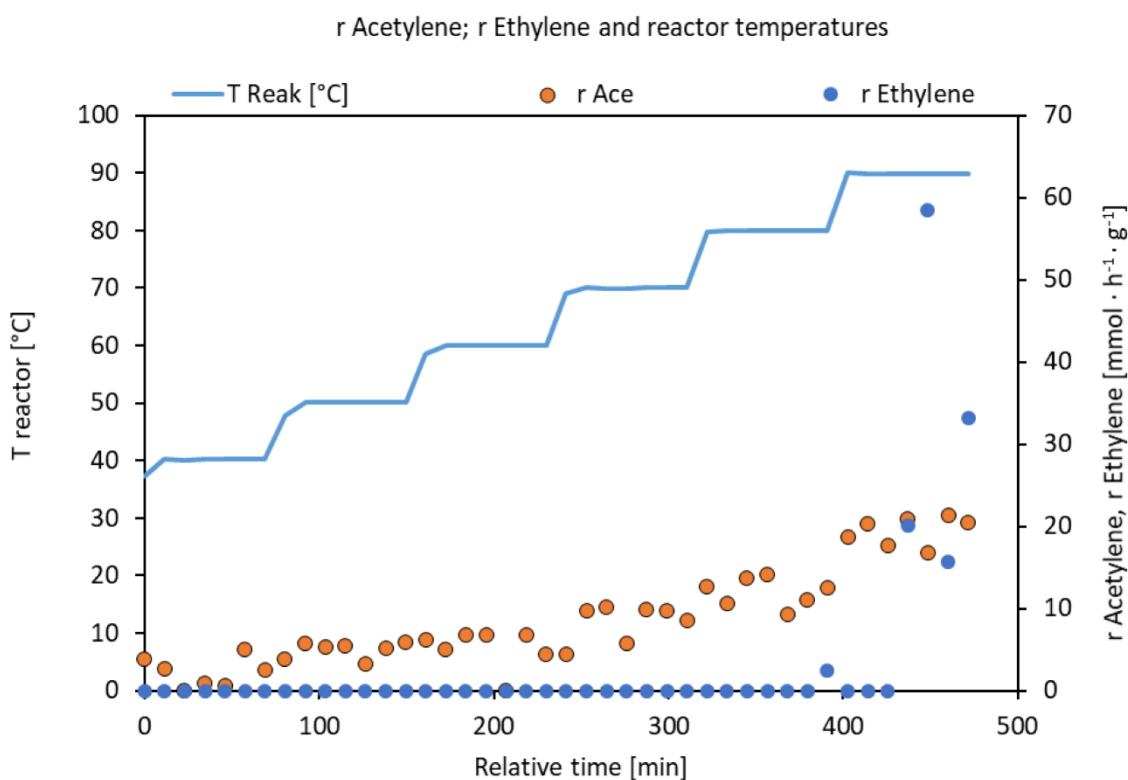


Figure S6. Experiment with 50 CO, feed composition of Table S1 and 201.9 mg Fe nanoparticles.



**Exp. Conditions: Feed as in Table S1 with 100 ppm CO**

Table S4. Experiment with 100 CO and feed composition of Table S1: Average of the last 5 GC samples at each reaction temperature. S Ethan and SC<sub>4</sub> referred to X C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

T [°C]	X C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [%]	+/- σ[%]	S Ethan[%]	+/- σ[%]	S ΣC <sub>4</sub> [%]	+/- σ[%]	X C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [%]	+/- σ[%]
40	1.17	0.81	826.99	1115.08	0.00	0.00	-0.17	0.04
50	1.63	0.37	309.70	303.50	0.18	0.22	-0.16	0.06
60	1.93	0.62	277.64	421.13	0.00	0.00	-0.12	0.05
70	2.40	1.41	148.69	190.54	0.72	0.31	-0.10	0.06
80	4.64	0.39	105.77	16.98	1.18	0.05	-0.13	0.05
90	6.36	0.64	202.42	86.46	1.62	0.09	-0.10	0.05

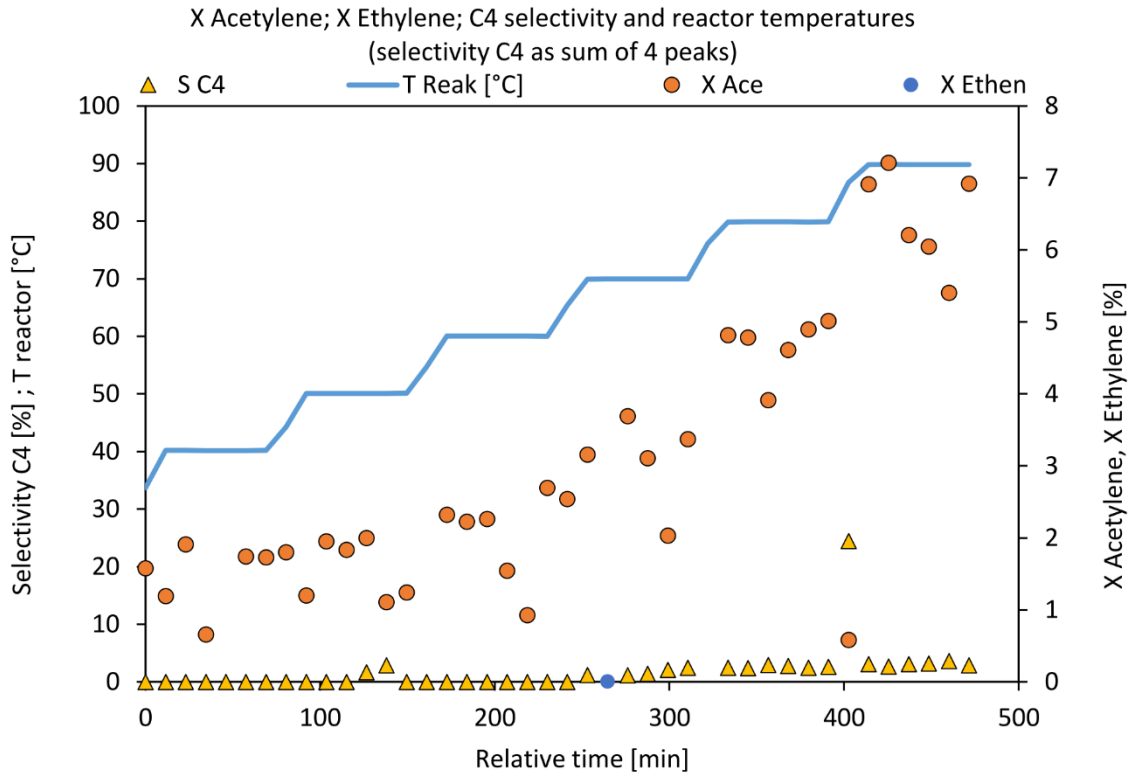


Figure S7. Experiment with 100 CO, feed composition of Table S1 and 201.9 mg Fe nanoparticles.

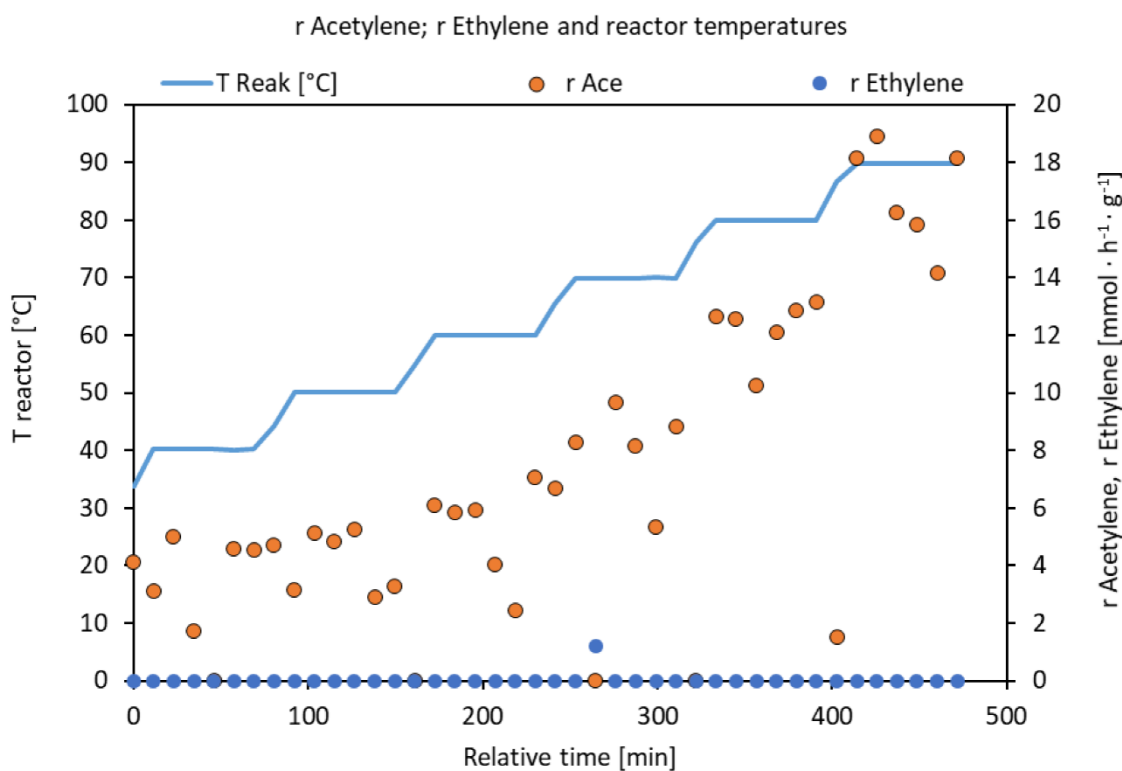


Figure S8. Experiment with 100 CO, feed composition of Table S1 and 201.9 mg Fe nanoparticles.

### Exp. Conditions: Feed as in Table S1 with 250 ppm CO

Table S5. Experiment with 250 CO and feed composition of Table S1. Average of the last 5 GC samples at each reaction temperature. S Ethan and SC<sub>4</sub> referred to X C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

T [°C]	X C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [%]	+/- σ[%]	S Ethan[%]	+/- σ[%]	S ΣC <sub>4</sub> [%]	+/- σ[%]	X C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [%]	+/- σ[%]
40	0.89	0.48	1225.63	2305.76	0.00	0.00	-0.25	0.04
50	0.81	0.46	812.23	975.92	0.00	0.00	-0.17	0.05
60	1.50	0.80	164.77	195.29	0.08	0.16	-0.12	0.09
70	2.19	0.48	221.04	218.37	0.09	0.18	-0.09	0.07
80	3.61	0.46	125.41	128.68	0.99	0.06	-0.06	0.06
90	5.80	0.63	151.62	72.23	1.53	0.32	0.01	0.04

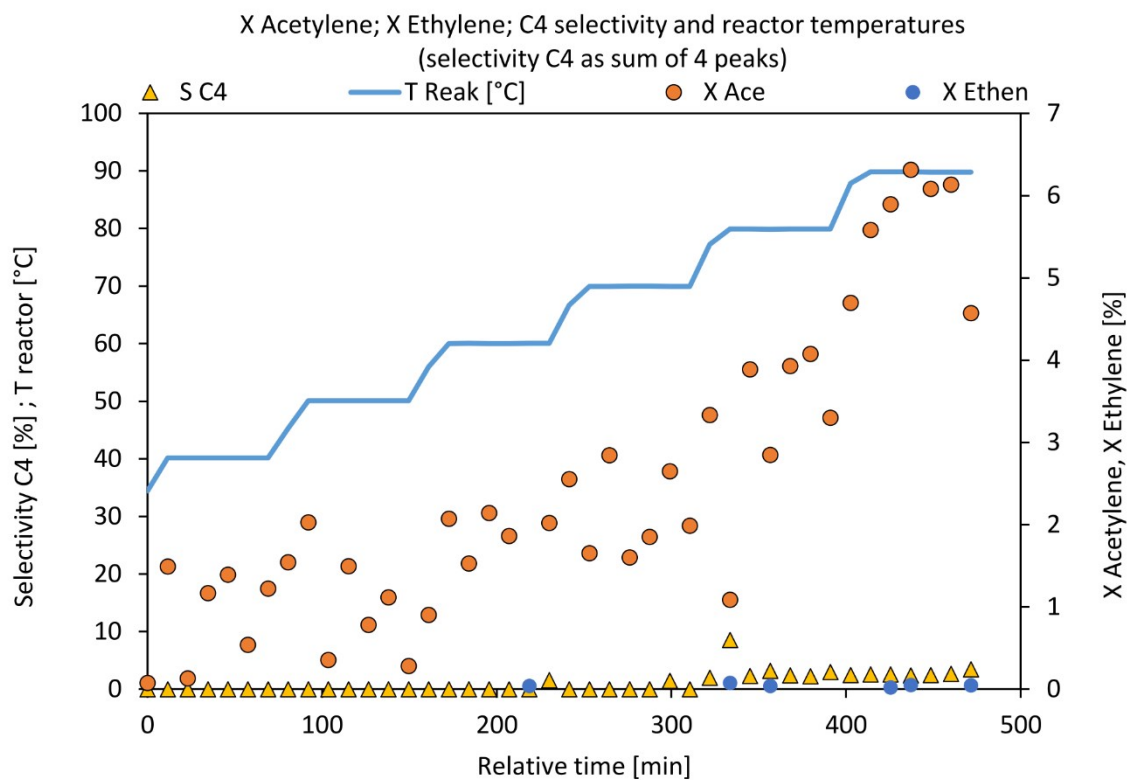


Figure S9. Experiment with 250 CO, feed composition of Table S1 and 201.9 mg Fe nanoparticles.

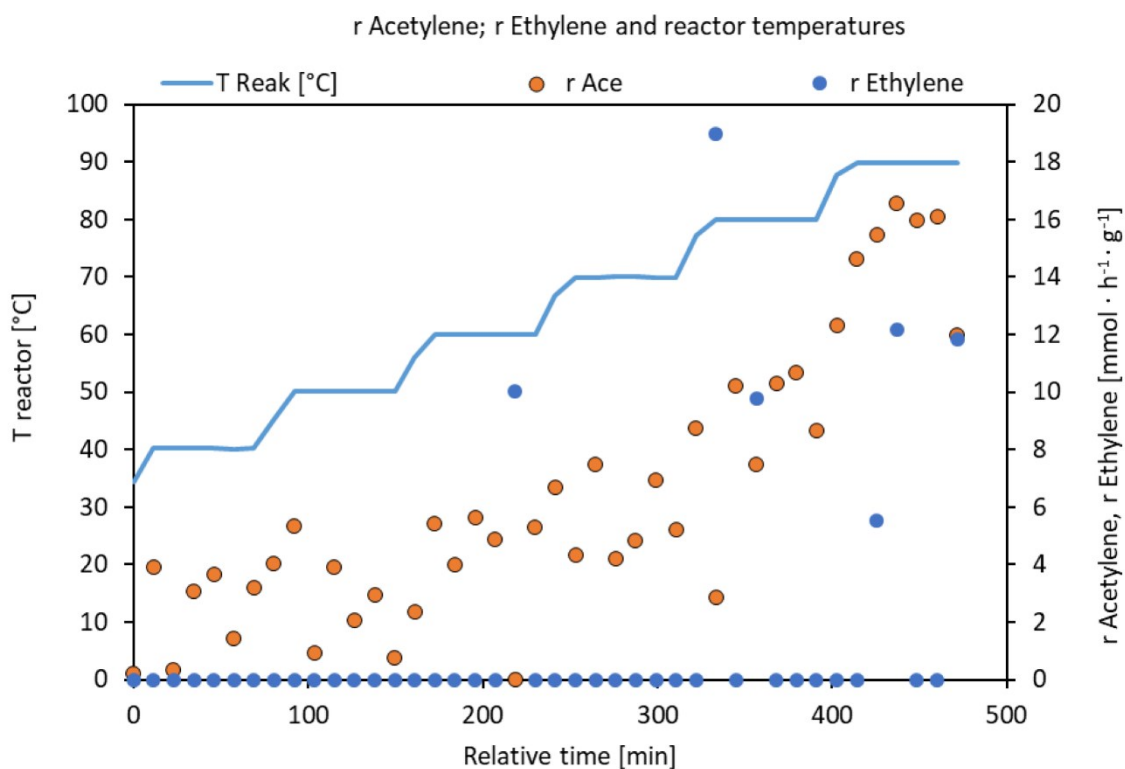


Figure S10. Experiment with 250 CO, feed composition of Table S1 and 201.9 mg Fe nanoparticles.

---

## II. Synthesis of Fe nanoparticles

### Temperature program used for annealing of iron nanoparticles

- heat to 70 °C in 30 minutes
- heat to 150 °C in 2.5 hours
- hold at 150 °C for 1 hour
- heat to final temperature of 500 °C in 1.5 hours
- hold final temperature of 500 °C for 2 hours
- cool down to 25 °C

### 4.3. [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as MOF Single Site Catalyst for the Selective Acetylene Hydrogenation

Autoren: S. Hock, M. Lucas, E. Koll-Görge, M. Mellin, J.P. Hofmann, M. Rose

Journal: ChemCatChem

Bibliographische Daten: e202201479

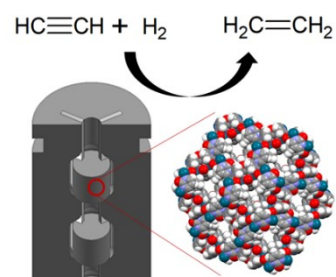
Urheberrechte © 2023 die Autoren & ChemCatChem veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH, Weinheim

Veröffentlicht am: 17. März 2023

Preprint-Version: Eine frühere Version des Manuskriptes wurde 2022 auf ChemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage veröffentlicht

DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202201479>

Nachdruck mit Genehmigung von ChemCatChem



Zusätzlich wurde der Kerninhalt dieser Publikation, der Schalenkatalysator [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> für die selektive Acetylen-Hydrierung, zum Patent angemeldet (S. Hock, M. Lucas, M. Rose; *Katalysator für selektive Acetylen-Hydrierung*; Technische Universität Darmstadt **2021**, DE 102021103940 A1).

# [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as MOF Single Site Catalyst for the Selective Hydrogenation of Acetylene\*\*

Sebastian Hock,<sup>[a]</sup> Martin Lucas,<sup>[a]</sup> Eva Kollé-Görge,<sup>[a]</sup> Maximilian Mellin,<sup>[b]</sup> Jan P. Hofmann,<sup>[b]</sup> and Marcus Rose<sup>\*[a]</sup>

Despite the great potential of metal-organic frameworks (MOFs) in catalysis, industrial applications are still scarce. This is mainly due to a lack of performance when changing from idealized lab conditions towards realistic conditions of the actual application. In this work, we demonstrate the applicability and outstanding catalytic performance of an alumina-supported [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> MOF catalyst in the selective hydrogenation of acetylene to

ethylene under industrial front-end conditions. It shows a competitive performance to an industrial benchmark catalyst and even exceeds it in terms of ethane selectivity due to the combination of well-defined isolated Pd active sites and synergies due to MOF-support-interactions. The high stability was proven for up to 60 h time-on-stream and supported by XPS and XRD structural analysis.

## Introduction

Ethylene is one of the most important bulk platform chemicals with an annual global production of 214 million tons in 2021.<sup>[1]</sup> The industrially established primary production method is steam cracking of hydrocarbon feedstock, followed by separation and purification.<sup>[2–3]</sup> In the C<sub>2</sub> product stream after the de-ethanizer column it is necessary to reduce the acetylene content down to below 1 ppmv on the industrial scale by selective hydrogenation to ethylene.<sup>[3–4]</sup> Such an acetylene removal unit (ARU) can be integrated directly after the de-ethanizer, where the C<sub>2</sub>-cut contains excess hydrogen and methane (*front-end*) or after the subsequent de-methanizer (*tail-end*).<sup>[2,5–6]</sup> Currently the *tail-end* process is more commonly applied as reaction control is more convenient due to control of the hydrogen/acetylene ratio. The high hydrogen fraction under *front-end* conditions can decrease the ethylene selectivity and increase the risk of hot spot formation or even reactor runaway and thus, renders the process control more challenging.<sup>[2–3,5,7–11]</sup> With a suitable catalyst and safe operations, the excess amount of hydrogen in the *front-end* integration is advantageous because then a higher conversion of acetylene as well as the suppression of oligo- and polymeric by-products (“green oil”/

C<sub>4+</sub> hydrocarbons) can be achieved.<sup>[2–3,5,7–11]</sup> Additionally, this reduces catalyst deactivation and results in a longer catalyst lifetime.<sup>[2–3,5,7–11]</sup> Furthermore, with the *front-end* method the removal and subsequent addition of hydrogen becomes obsolete because the hydrogen produced during steam cracking is used within a more efficient process integration.<sup>[2,5,12]</sup> For both process options the state-of-the-art catalysts are palladium/silver nanoparticles supported on alumina pellets.<sup>[4,8]</sup> However, due to the importance of the reaction, there has been a lot of research with focus on enhancing catalytic properties for palladium catalysts or even developing new catalysts.<sup>[2,4,11]</sup> Here metal-organic frameworks (MOFs) with their chemical versatility, high surface area and pore size variability, offer the possibility of directing selectivity and enhance the activity of the selective acetylene hydrogenation.<sup>[13–15]</sup> Recent studies on this reaction with specially designed MOFs for the separation of acetylene<sup>[16–21]</sup> and MOFs as catalysts, e.g. with open Fe<sup>III</sup> sites,<sup>[22]</sup> show promising results. Research on palladium catalysts supported on MOF structures has also been in the focus with Pd supported on MOF-5,<sup>[23]</sup> Pd/UiO-67,<sup>[24]</sup> Pd@Mil-53<sup>[25]</sup> or Pd@ZIF-L.<sup>[26]</sup> To the best of our knowledge, no studies on acetylene hydrogenation with favourable Pd<sup>2+</sup> nodes as part of a MOF itself have been reported, yet. [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2-pymo = 2-pyrimidinolate) is the only currently known MOF using these kind of nodes and was first reported by Navarro et al.<sup>[27]</sup> Its catalytic performance has already been studied on the olefin hydrogenation of 1-octene and cyclodecene,<sup>[28–30]</sup> the oxidation of alcohols,<sup>[31–33]</sup> for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of arenediazonium tetrafluoroborate salts with arylboronic acids<sup>[34]</sup> and for phenylacetylene semi-hydrogenation in water.<sup>[18]</sup> The reported data show promising results especially for the selective catalytic hydrogenation but also the possibility of the reduction of Pd<sup>2+</sup> to Pd<sup>0</sup> under reductive conditions, resulting in the collapse of the structure.<sup>[28–29]</sup> In this work, we explore the outstanding performance of the [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> MOF for the selective catalytic hydrogenation of acetylene under industrially relevant reaction conditions. The advantages of defined isolated palladium sites<sup>[35–37]</sup> in a metal-organic-

[a] S. Hock, M. Lucas, E. Kollé-Görge, Prof. Dr. M. Rose  
Department of Chemistry, Chemical Technology  
Technical University of Darmstadt  
Alarich-Weiss-Str. 8, 64287 Darmstadt (Germany)  
E-mail: marcus.rose@tu-darmstadt.de

[b] M. Mellin, Prof. Dr. J. P. Hofmann  
Department of Materials and Earth Sciences, Surface Science Laboratory  
Technical University of Darmstadt  
Otto-Berndt-Str. 3, 64287 Darmstadt (Germany)

[\*\*] A previous version of this manuscript has been deposited on a preprint server (<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-rx3hw>).

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cctc.202201479>

© 2023 The Authors. ChemCatChem published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

framework structure are proven. Additionally, we demonstrate how the stability and long-term catalytic performance can be

significantly increased by supporting of the MOF particles and enabling a synergetic effect comparable to strong metal support interactions.

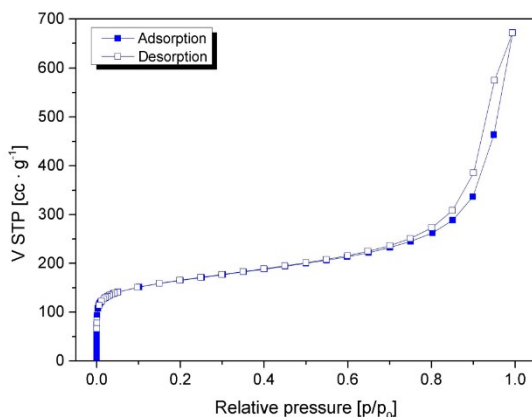


Figure 1. N<sub>2</sub> physisorption isotherm of pristine [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> at 77 K.

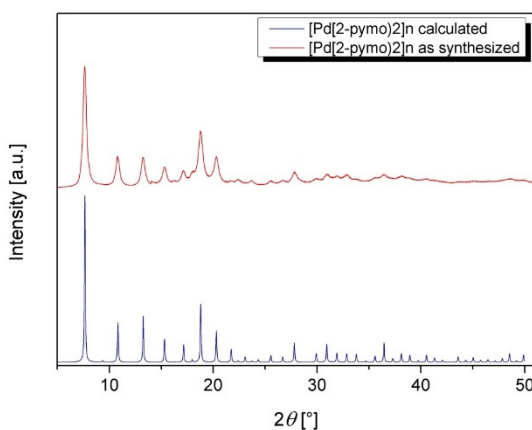


Figure 2. Powder X-ray diffractogram of [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: calculated pattern (bottom) and [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> as synthesized (top).

## Results and Discussion

### Synthesis and characterization of parental material

The synthesis of [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> was carried out according to the previously reported route.<sup>[27–28]</sup> The resulting MOF occurs as a fine yellow powder. The quality of the material was characterized by N<sub>2</sub> physisorption and structural confirmation by XRD. From the measured isotherm (Figure 1) the BET specific surface area was determined in the relative pressure region  $p/p_0 = 0.009–0.1$  to be  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Both the isotherm and the BET specific surface area precisely match the ones reported in literature<sup>[27]</sup> and thus, demonstrate a very robust and reproducible synthesis. The powder X-ray diffractogram (Figure 2) indicates an exact match between the calculated and the experimental patterns. Additionally, X-ray fluorescence measurements (SI Table S2) prove the expected composition. SEM and STEM images (Figure 3 and Figure S6) of the synthesized [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> show uniform shapes, sizes and morphology of the particles.

### Catalytic testing of [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> in powder form

The as-synthesized [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> powder was tested for its catalytic performance in the selective hydrogenation of acetylene under industrially relevant front-end conditions (Scheme 1 and Table 1). The applied reactor setup for fixed-bed catalyst testing under continuous gas feed conditions and online product analysis was recently reported by Hock et al.<sup>[10–11]</sup> For the experiments a typical feed composition of an acetylene removal unit (ARU) according to Gislason et al.<sup>[38]</sup> consisting of 39.00 mol% ethylene, 35.24 mol% methane, 25.00 mol% hydrogen, 0.40 mol% acetylene, 0.33 mol% propane (internal standard) and 250 ppm carbon monoxide was used (Table 1 #1).

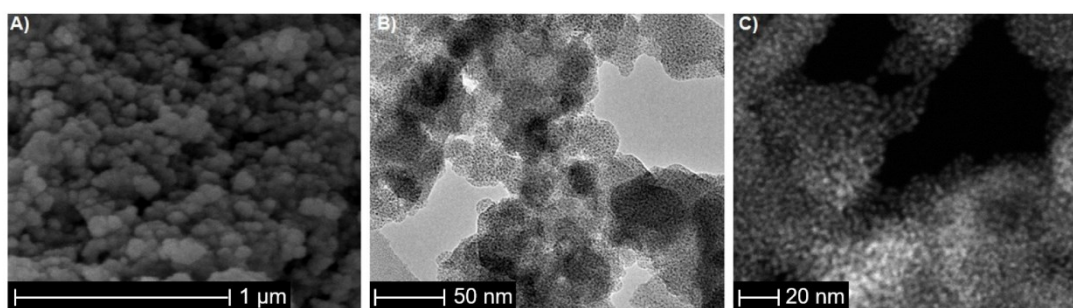
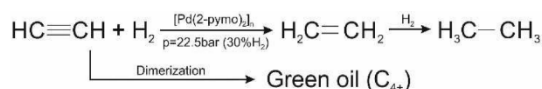


Figure 3. Electron microscopy of [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: A) Scanning Electron Microscopy (SEM), B) Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM), C) STEM dark field (DF). For different view and resolution see Figure S5.

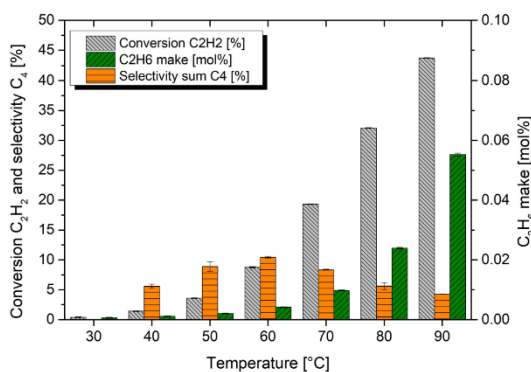


**Scheme 1.** Reaction scheme for the selective acetylene hydrogenation under industrial front-end conditions.

Table 1. Feed composition of the reported experiments.		
Feed composition according to	#1 Gislason et al. <sup>[38]</sup>	#2 Hock et al. <sup>[10]</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [mol %]	39.00	37.00
H <sub>2</sub> [mol %]	25.00	35.56
CH <sub>4</sub> [mol %]	35.24	26.86
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [mol %]	0.40	0.30
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> [mol %]	0.33	0.25
CO [ppm]	250	350

The experiments were carried out over a temperature range from 30–90 °C, which represents the industrially relevant range.<sup>[10]</sup> Starting at 30 °C in steps of 10 K, each temperature was analyzed over the course of 70 minutes reaching steady-state conditions. The temperature was then increased by steps of 10 K at a rate of 1 K·min<sup>-1</sup> and the new conditions were monitored. The resulting acetylene conversion, ethane selectivity and C<sub>4</sub> selectivity of 250 mg [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> as synthesized are shown in Figure 4. The numerical measurement data alongside the calculation and detailed information on 1-butene, c-butene, t-butene and 1,3-butadiene formation is shown in the SI.

An increasing activity with increasing temperature is observed. At lower reaction temperatures the catalytic performance of [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> in powder form is low, while at 70 °C however an acetylene conversion of 19.3% with a low ethane make of 0.010 mol% and a total C<sub>4</sub> selectivity of 8.4% was achieved. An increase of the reaction temperature to 90 °C more than doubled the conversion to 43.8% and decreased the



**Figure 4.** Reaction data of 250 mg [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> as synthesized measured in a continuously operated fixed-bed reactor laboratory plant<sup>[11]</sup> using feed #1 (Table 1) with a volume flow of 62.7 L·h<sup>-1</sup> (Table 1). The selectivity of 1-butene, c-butene, t-butene and 1,3-butadiene is summed up.

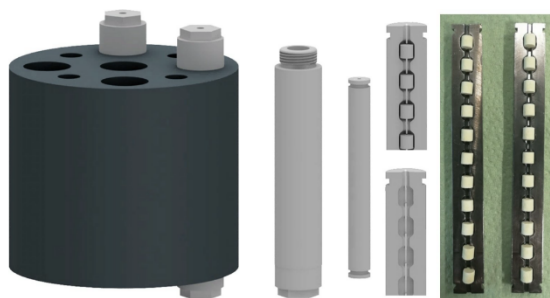
C<sub>4</sub> selectivity down to 4.2% due to the higher hydrogenation activity. As expected, the ethane make increased to 0.055 mol % due to a decreasing selectivity and over-hydrogenation. Overall, performance data of MOFs for a direct comparison have not been reported yet. A direct comparison with an industrial catalyst<sup>[10]</sup> shows a similar catalytic performance. A detailed analysis of the catalyst performance and properties (see XPS data in Figure 10) shows that a quantity of the Pd<sup>2+</sup> was reduced to Pd<sup>0</sup> during the catalytic testing especially at elevated temperatures. N<sub>2</sub> physisorption reveals a decreased specific surface area. XRD analysis shows an amorphous diffractogram and XRF confirms a loss in the ratio of organic building blocks by evaluation of the Compton radiation. In summary, the *post-mortem* analysis after catalytic testing of the MOF powder shows signs of decomposition in the MOF structure under the applied reaction conditions. Yet, based on the very good initial catalytic performance further research focused on the improvement of the stability. Due to the highly exothermic nature of the acetylene hydrogenation reaction and the known thermal vulnerability of MOFs, the next logical step was the preparation and testing of supported [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in order to avoid hot spot formation by a high dispersion and aim for a temperature-gradient free catalytic performance.

#### Preparation and testing of [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

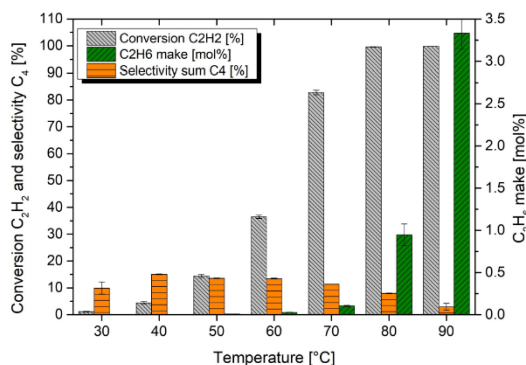
As suitable catalyst support alumina pellets were selected as they are typically applied with eggshell-supported Pd/Ag nanoparticles as active outer layer. Thus, in this work various methods for the immobilization of [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> particles on alumina pellets were tested initially as there is basically no published knowledge on suitable binders for MOF particle shaping. Finally, a successful immobilization was obtained using minor amounts of methyl cellulose as binder (the detailed procedure is described in the SI).<sup>[39]</sup> With this method uniform [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst pellets could be produced. The catalytic performance of samples with a weight loading of 1.13 wt% and 1.48 wt% of MOF with regard to the alumina support (weight of one Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pellet of 88.5 mg) are presented in this work. The selection is based on an initial screening (not shown) of four different loadings in the range of 0.2–1.8 wt%. As expected, the lowest loading exhibited a significantly reduced acetylene conversion. On the other hand, the highest loading did not give a further improvement in acetylene conversion which indicates the occurrence of mass transfer effects under the condition of substrate limitation. The eggshell catalyst pellets were tested in a modified laboratory plant suitable for catalyst pellets aligned within four TEMKIN reactor modules (Figure 5) as reported recently.<sup>[10]</sup>

For the catalytic testing the same program and temperature ramp as for the previous powder experiments were used, but this time 11 pellets of [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were tested using the same feed composition #1 (Table 1). The results (Figure 6) already show a high conversion of acetylene at lower temperatures with 82.8% at 70 °C and reaching full conversion at 80 °C.



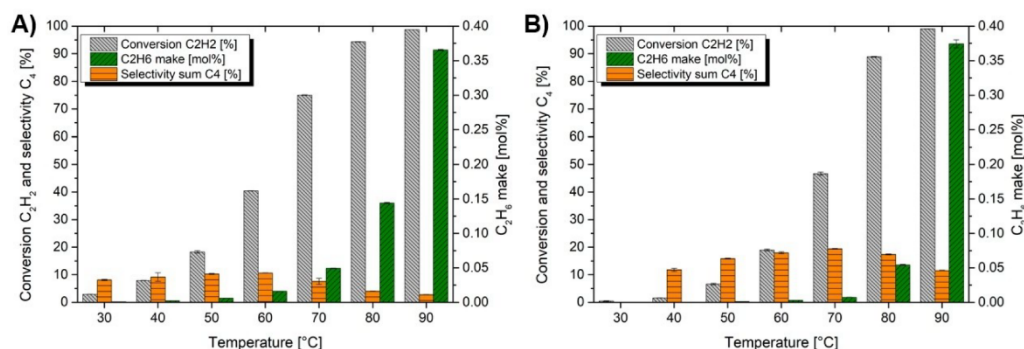


**Figure 5.** From left to right: heating block for up to four reactor tubes; detailed view of a reactor tube; closed TEMKIN module consisting of two half shells; schematic display of a half shell with one place holder packed with catalyst pellet and empty; photograph of prepared  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst pellets fitted in the two TEMKIN modules.



**Figure 6.** Reaction performance of 11 pellets of prepared eggshell catalyst with a weight loading of 1.13 wt%  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ , tested under a volume flow of  $12.9 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  of feed #1 (Table 1).

Up to the full conversion the ethane make is low with 0.103 mol% at 70 °C but strongly increases at 80 °C to



**Figure 7.** A) Comparison of the catalytic behavior of 22 pellets of the industrial catalyst (see previous work<sup>[10]</sup> Figure 4.b) and B) 22 pellets of the prepared eggshell catalyst with a weight loading of 1.48 wt%  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ , both under the same reaction conditions and a volume flow of  $62.7 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  of feed #2 (Table 1).

0.947 mol%. A further increase of the reaction temperature to 90 °C leads to an ethane make of 3.331 mol%, at which point more ethylene than acetylene is converted and indicates runaway conditions. The total sum of the  $\text{C}_4$  selectivity amounts up to 10.4% at 70 °C and only 7.8% at full conversion at 80 °C. Especially at 70 °C the reported catalytic data of the  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst is outstanding with very high and selective conversion of acetylene.

In our previous work,<sup>[10]</sup> we reported the catalytic performance of 22 pellets of an industrial Pd–Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  acetylene hydrogenation catalyst. For an ideal comparison to the industrial benchmark we therefore prepared 22 pellets of the  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$  eggshell catalyst in the same cylindrical modification and a weight loading of 1.48 wt% of MOF with regard to the alumina support. These 22 catalyst pellets were then measured under the same feed composition #2 (Table 1), pressure, volume flow and in the same reactor setup as the industrial benchmark in the previous work.<sup>[10–11]</sup> The comparison (Figure 7) shows a similar behavior of the two catalysts at 90 °C, with both at full conversion and an ethane make of 0.37 mol%. But at 80 °C the ethane make of the  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst is with 0.054 mol% significantly lower than the industrial Pd–Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst with 0.144 mol% under comparable conversion. The ethane make of  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst at lower temperatures is also better than the industrial benchmark but here the conversion of the industrial Pd–Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst excels that of the presented catalyst. Also, the combined  $\text{C}_4$  selectivity of the industrial benchmark catalyst is lower over the temperature program. Overall, the  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst shows a very similar catalytic performance compared to the industrial benchmark catalyst. Moreover, in its current form, a reduction of more than 62% of ethane make at 80 °C with only 5.4% less acetylene conversion is remarkable. This observation might indicate a pore size selectivity of the MOF catalysts as acetylene (van der Waals dimensions: 3.4 Å to 5.7 Å)<sup>[40]</sup> is slender than ethylene (van der Waals dimensions: 4.3 Å to 4.8 Å)<sup>[40]</sup> with a  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ -MOF pore opening of 4.8 Å.<sup>[27]</sup>

As a follow-up to the benchmark experiment a long-time study of the catalyst performance at 70 °C under a volume flow of 62.7 L·h<sup>-1</sup> of feed #2 (Table 1) was carried out. The acetylene conversion, ethane make and the C<sub>4</sub> selectivity were monitored over the course of 50 h as shown in Figure 8. The detailed formation of 1-butene, c-butene, t-butene and 1,3-butadiene was also tracked (Figure S4). Over the total 50 h time-on-stream the [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eggshell catalyst showed a very stable performance (Figure 8). The acetylene conversion dropped only slightly from 47.5% at the beginning to 44.9% at the end. The ethane make remained low, with only a slight increase from 0.008 mol% to 0.010 mol%. The most significant observation was the reduction of the C<sub>4</sub> selectivity from 18.7% at the start to 14.6% at the end of the 50 h period. The detailed analysis of the C<sub>4</sub> species formation (Figure S4) revealed a reduction of 1-butene, c-butene and t-butene selectivity over the course of the experiment. Only the formation of 1,3-butadiene remained rather constant. In summary, the catalytic performance of the

[Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eggshell catalyst at a total time on stream of 60 h remained competitive to the industrially applied benchmark catalyst.

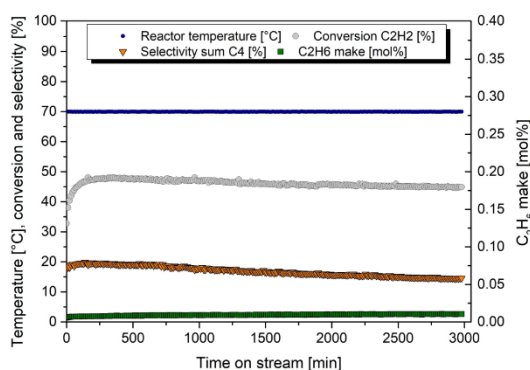
#### Post mortem analysis of [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

A post mortem characterization of the catalyst pellets after the benchmark experiment (Figure 7 B) and long time-on-stream experiments (Figure 8) was carried out using XRD for the bulk structure as well as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to gain information on the oxidation state of the MOF-incorporated Pd. In Figure 9 a comparison between the calculated [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> XRD pattern, the pure measured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support, egg-shell [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as prepared and the egg-shell [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after 60 h time-on-stream is displayed. Besides a minor loss in intensity, no changes of the X-ray diffraction pattern of the pristine and the used egg-shell [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> catalyst could be observed.

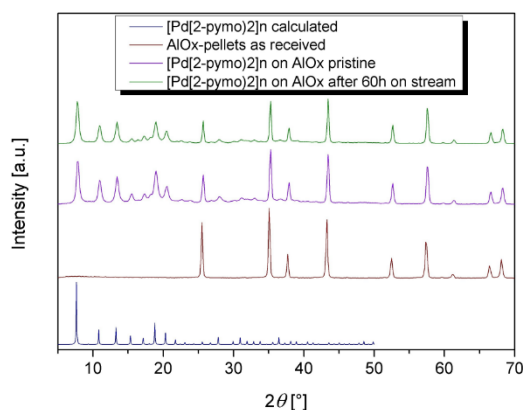
Furthermore, the catalyst was analyzed by XPS as the Pd<sup>2+</sup> ions as nodes are necessary for the integrity of the metal-organic-framework structure. The binding energies of the two discernible spectra components in the Pd 3d detail spectra (Figure 10) indicate palladium in the oxidation state 2+/oxide form and to a small extent in the metallic state.<sup>[41–42]</sup> It can be concluded that for powders as well as pellets the 2+ oxidation state is maintained after catalysis. The ratio Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>2+</sup> changed from 0.13 in pristine to 0.29 after a total of 8 h time-on-stream of the powder. In contrast, for the pellets, after several experiments and a total time-on-stream of 60 h, the ratio changed only slightly from 0.09 in pristine to 0.11.

The XRD and XPS post-mortem analysis in summary shows a vast improvement in the durability of the eggshell catalysts under reaction conditions. With [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> immobilized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets, the Pd<sup>2+</sup> nodes, which are vital for the integrity of the MOF structure, stay intact even after 60 h time-on-stream, while as-synthesized powder [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> showed an increase of metallic Pd<sup>0</sup> of 223% after only 8 h time-on-stream. Hence, a high dispersion of the supported MOF particles stabilized by a binder enables a significant stabilization regarding the reduction behavior and hence, drastically improves the overall stability.

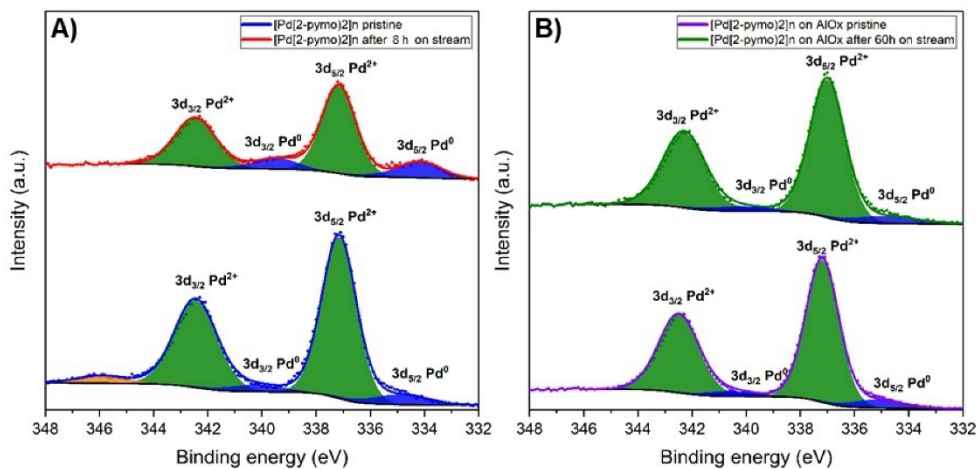
The nature of the actual active sites can be concluded from the observed behavior and additional CO chemisorption data (Table S3). It is obvious that upon reduction and nanoparticle formation at higher temperatures the activity decreases as less Pd is accessible due to a decreasing dispersion. This clearly indicates active sites based on the MOF framework structure. From the ideal MOF structure it is conceivable that the tetrahedrally coordinated Pd<sup>2+</sup> is coordinatively saturated and sterically hindered and might, thus, not be an available active site. However, structural defects in the microcrystalline MOF and especially terminating Pd-ions at the crystallite edges and the external surface area of the particle are very likely coordinatively unsaturated and sterically accessible. CO chemisorption exhibits that 9.9 mol-% of the contained Pd is available for CO adsorption. Hence, these sites are very likely



**Figure 8.** 22 pellets of prepared eggshell catalyst with a weight loading of 1.48 wt% [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, tested for 50 h at 70 °C under 62.7 L·h<sup>-1</sup> of feed #2 (Table 1).



**Figure 9.** X-ray diffraction pattern of the egg-shell [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> before and after catalysis with the calculated egg-shell [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, and the measured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support as reference.



**Figure 10.** A) XPS detail spectra of palladium 3d pattern of the powdered  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  in pristine state (bottom) and after 8 h time on stream (top) as well as for B) egg-shell  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support in pristine state (bottom) and after 60 h time on stream (top).

also suitable hydrogenation sites of the MOF framework structure. Overall, this demonstrates that a targeted defect/surface engineering of such MOFs could be used to specifically tune the catalytic performance as single atom catalysts.

## Conclusion

In this work, the outstanding catalytic performance in the selective hydrogenation of acetylene of  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  MOF under industrial *front-end* conditions was reported. The decomposition of the MOF structure could be prevented by the immobilization on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellets. Also, the preparation of  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$  eggshell catalysts vastly increased the catalytic performance, which is comparable to an industrial benchmark catalyst and even exceeds it in terms of ethane make. XPS and XRD analysis revealed a high catalyst stability even after 60 h time-on-stream at competitive performance. Based on the experimental evidence the actual active sites are most likely coordinatively unsaturated Pd ions of the framework structure within defects and at the edges of the MOF crystallites and particles. Overall, the great potential of MOFs as single site catalysts is proven for this specific application and future work should emphasize industrially relevant reaction conditions especially taking into account stability and the performance for longer times-on-stream.

## Experimental Section

### Materials

Hydrogen ( $\text{H}_2$ , N5.0), a hydrogen/carbon monoxide mixture (0.15 mol% of CO, N18; remainder  $\text{H}_2$ , N3.0), methane ( $\text{CH}_4$ , N2.5),

ethylene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ , N3.5), an acetylene mixture (1.2 mol% of  $\text{C}_2\text{H}_2$ , N2.6; 1 mol% of  $\text{C}_3\text{H}_2$ , N2.5; remainder  $\text{CH}_4$ , N2.5), and argon (Ar, N5.0) were obtained from Air Liquide. Potassium tetrachloropalladate ( $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ , 98%), 2-hydroxypyrimidine hydrochloride ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ , 98%), sodium hydroxide (NaOH, 98%) and methylcellulose (CAS 9004-67-5) were purchased from Sigma Aldrich. Cylindrical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellets (4.5 mm  $\times$  4.5 mm) were obtained from ORI Catalyst Leuna GmbH. All chemicals were used as received.

### Synthesis of $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$

The synthesis of the MOF  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  was prepared according to published procedure.<sup>[27–28]</sup> An aqueous solution of potassium tetrachloropalladate ( $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ , 7.7 mmol) was mixed with an aqueous solution of 2-hydroxypyrimidine hydrochloride ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ , 15.4 mmol) and stirred for 4 h at room temperature. The precipitate  $\text{trans}[\text{PdCl}_2(\text{2-Hpymo})_2]$  was filtered off, washed and suspended in water. Afterwards, sodium hydroxide (NaOH, 7.7 mmol) was added and the suspension was refluxed for 48 h. The filtered solid was dried under reduced atmosphere and thus the MOF  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  was obtained.

### Preparation of egg-shell catalyst

For the support cylindrical  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pellets with a diameter of 4.5 mm and height of 4.5 mm were used. For the immobilization of the active component on the support a dip-coating method was used. Therefore, a stock solution consisting of methyl cellulose and water in a ratio of 1 to 1000 was prepared.  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  was added to this stock solution in a ratio of 1 to 20 or 1 to 30. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellets were dipped in the resulting suspension and dried at 80 °C. The dip-coating and drying process was repeated three times.

### Selective hydrogenation of acetylene

The detailed experimental setup for the powder reactor was published by Hock et al.<sup>[11]</sup> and the details of TEMKIN setup were

shown by Hock et al.<sup>[43]</sup> The feed compositions specified in Table 1 manuscript were created by adding the gas mixtures listed in MATERIALS over the mass flow controller network. The composition of the outlet streams was continuously measured via gas chromatography (Shimadzu GC 2010 Plus with RT-Alumina BOND/MAPD column; 30 m; ID 0.53 mm; film thickness 10  $\mu\text{m}$ ; carrier gas helium) every 11 minutes with an FID analyzer. Before each experiment the exact feed composition was analyzed over a bypass measurement for at least 60 minutes. In each experiment, the temperatures 30, 40, 50, 60, 70, 80 and 90 °C were measured for 70 minutes. In between, the temperature was ramped at 1 °C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>.

#### X-Ray powder diffraction and energy dispersive X-ray fluorescence

The X-ray powder diffraction data were obtained at room temperature by using a Bruker D2 Phaser diffractometer. For the destruction free analysis of the catalyst pellets a special sample holder was designed and used.

For the XRF measurements a "Epsilon4" from PANalytical was used.

#### Physisorption

Nitrogen physisorption measurements were carried out with an "Autosorb iQ" from Quantachrome Instruments. The pre-dried samples were degassed under vacuum at 200 °C for 20 h. The BET specific surface area was determined in the relative pressure region  $p/p_0 = 0.05 - 0.25$ .

#### Electron microscopy

SEM images were taken on a HREM XL 30 FEG from Philips with 10 keV and detection of the secondary electrons. For a sufficient conductivity the samples were sputtered with gold with 30 mA for 120 s.

A scanning transmission electron microscope (ZEISS CrossBeam 350, EHT 30 kV) was used for characterization of the morphology of the nanoparticles. The system has STEM-in-SEM capabilities, which can provide bright field (BF), dark field (DF) as well as a high angle annular dark field (HAADF) STEM imaging capability.

#### XPS

All experiments were performed in the DAISY-Bat vacuum-cluster tool (Darmstadt Integrated System for Battery Research, ULVAC-PHI VersaProbe II) with a base pressure in the analysis chamber below  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Monochromatized Al K<sub>α</sub> radiation (1486.7 eV) was provided by standard laboratory excitation sources set at 1.69 mA and 15 kV with a spot size of 200  $\mu\text{m}$ . The machine is periodically calibrated for having a Fermi edge of a clean silver foil at 0 eV. Powders were pressed into indium foil and pellets were cut and scratched on the backside to obtain thin samples. Due to strong charging effects, an electron flood gun was used in every measurement.

All detail spectra were measured by applying a pass energy of 23.5 eV and a step size of 0.1 eV. The backgrounds of the acquired spectra were subtracted using the Shirley method.<sup>[44]</sup> Ratio were determined by fitting the peak areas of the 3d<sub>5/2</sub> Peaks in CasaXPS (version 2.3.25rev1.0P).<sup>[45]</sup> The areas were then corrected by a self-measured transmission function, EAL (effective attenuation

length)<sup>[46]</sup> as well as Scofield magic angle corrected cross sections.<sup>[44]</sup>

For fitting the Pd 3d peaks, the GL(30) line shape was used for the oxide component and an asymmetric pseudo-Voigt function referred to as LF(0.76,1.5,55,300) line shape was used for the metallic component.<sup>[47]</sup> For both 3d<sub>3/2</sub> peaks, an area constraint of 2/3 with respect to the 3d<sub>5/2</sub> were used. An additional FWHM constraint for the 3d<sub>3/2</sub> metal peaks was used. A position constraint for 3d<sub>3/2</sub> of 5.3 eV was used additionally, which represents the typical spin-orbit splitting energy for Pd metal as well as for the oxides.<sup>[41-42]</sup>

#### Acknowledgements

The work was inspired by and carried out within the preparation of the recently granted collaborative research center "Iron, upgraded!" (CRC 1487) funded by the German Research Foundation (DFG, project number 443703006). Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

#### Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

#### Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

**Keywords:** heterogeneous catalysis · hydrogenation · industrial chemistry · metal-organic-framework · selective acetylene hydrogenation · supported catalysts

- [1] <https://www.statista.com/statistics/1067372/global-ethylene-production-capacity/> (18.11.2022).
- [2] A. J. McCue, J. A. Anderson, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2015**, *9*, 142–153.
- [3] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2012**, *445*, 107–120.
- [4] M. T. Ravanchi, S. Sahebdehgar, S. Komelli, *Rev. Chem. Eng.* **2018**, *34*, 215–237.
- [5] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 91–144.
- [6] M. R. Ball, K. R. Rivera-Dones, E. B. Gilcher, S. F. Ausman, C. W. Hullfish, E. A. Lebrón, J. A. Dumesic, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8567–8581.
- [7] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38*, 61–67.
- [8] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 6683–6691.
- [9] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Commun.* **2015**, *72*, 170–173.
- [10] S. Hock, L. Iser, M. Lucas, M. Rose, *Chem. Ing. Tech.* **2022**, *94*, 1704–1710.
- [11] S. Hock, C. V. Reichel, A.-M. Zieschang, B. Albert, M. Rose, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 16570–16576.
- [12] Q. Zhang, Y. Xu, Q. Wang, W. Huang, J. Zhou, Y. Jiang, H. Xu, L. Guo, P. Zhang, J. Zhao, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14910–14913.
- [13] G. Bauer, D. Ongari, D. Tiana, P. Gäumann, T. Rohrbach, G. Pareras, M. Tarik, B. Smit, M. Ranocchiari, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1059.
- [14] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [15] M. Zhao, K. Yuan, Y. Wang, G. Li, J. Guo, L. Gu, W. Hu, H. Zhao, Z. Tang, *Nature* **2016**, *539*, 76–80.
- [16] T.-L. Hu, H. Wang, B. Li, R. Krishna, H. Wu, W. Zhou, Y. Zhao, Y. Han, X. Wang, W. Zhu, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–9.
- [17] Y. Liu, B. Wang, Q. Fu, W. Liu, Y. Wang, L. Gu, D. Wang, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22522–22528; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 22696–22702.

- [18] A. W. Augustyniak, A. M. Trzeciak, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2145–2151.
- [19] X. Zhang, Y. Yang, X. Lv, Y. Wang, L. Cui, *Catalysts* **2017**, *7*, 382.
- [20] Z. Zhang, S. B. Peh, Y. Wang, C. Kang, W. Fan, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18927–18932; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19089–19094.
- [21] S.-C. Xiang, Z. Zhang, C.-G. Zhao, K. Hong, X. Zhao, D.-R. Ding, M.-H. Xie, C.-D. Wu, M. C. Das, R. Gill, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 1–7.
- [22] M. a. Tejada-Serrano, M. Mon, B. Ross, F. Gonell, J. s. Ferrando-Soria, A. Corma, A. Leyva-Pérez, D. Armentano, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8827–8832.
- [23] S. Opelt, S. Türk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1286–1290.
- [24] K. Choe, F. Zheng, H. Wang, Y. Yuan, W. Zhao, G. Xue, X. Qiu, M. Ri, X. Shi, Y. Wang, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3679–3686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3650–3657.
- [25] X. Li, L. Song, D. Gao, B. Kang, H. Zhao, C. Li, X. Hu, G. Chen, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4419–4424.
- [26] S. Xue, H. Jiang, Z. Zhong, Z.-X. Low, R. Chen, W. Xing, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *221*, 220–227.
- [27] J. A. Navarro, E. Barea, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C. O. Ania, J. B. Parra, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2397–2399.
- [28] S. Opelt, V. Sonntag, M. Hunger, E. Klemm, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 327–333.
- [29] S. Schuster, E. Klemm, M. Bauer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15831–15837.
- [30] F. X. L. i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. García, *J. Catal.* **2007**, *250*, 294–298.
- [31] A. H. Chughtai, N. Ahmad, H. A. Younus, A. Laypkov, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6804–6849.
- [32] A. Corma, H. García, F. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655.
- [33] V. Isaeva, L. Kustov, *Pet. Chem.* **2010**, *50*, 167–180.
- [34] Y. Liu, J. Wang, T. Li, Z. Zhao, W. Pang, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130540.
- [35] C. Mondelli, G. Gözaydin, N. Yan, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3764–3782.
- [36] S. Mitchell, R. Qin, N. Zheng, J. Pérez-Ramírez, *Nat. Nanotechnol.* **2021**, *16*, 129–139.
- [37] T. Lunkenbein, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl, M. G. Willinger, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4627–4631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4544–4548.
- [38] J. Gislason, W. Xia, H. Sellers, *J. Phys. Chem. A.* **2002**, *106*, 767–774.
- [39] S. Hock, M. Lucas, M. Rose (Technische Universität Darmstadt), DE 102021103940 A1, **2021**.
- [40] D. Duca, G. Barone, Z. Varga, *Catal. Lett.* **2001**, *72*, 17–23.
- [41] M. C. Militello, S. J. Simko, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 387–394.
- [42] M. C. Militello, S. J. Simko, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 395–401.
- [43] S. Hock, L. Iser, M. Lucas, M. Rose, *Chem. Ing. Tech.* **2022**, *94*, 1704–1710.
- [44] G. H. Major, N. Fairley, P. M. Sherwood, M. R. Linford, J. Terry, V. Fernandez, K. Artyushkova, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2020**, *38*, 061203.
- [45] N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, J. Baltrusaitis, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2021**, *5*, 100112.
- [46] M.P Seah, *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44*, 1353–1359.
- [47] V. Muravev, G. Spezzati, Y.-Q. Su, A. Parastaev, F.-K. Chiang, A. Longo, C. Escudero, N. Kosinov, E. J. Hensen, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 469–478.

Manuscript received: November 28, 2022  
Revised manuscript received: March 14, 2023  
Accepted manuscript online: March 17, 2023  
Version of record online: ■■, ■■

---

# ChemCatChem

Supporting Information

## **[Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as MOF Single Site Catalyst for the Selective Hydrogenation of Acetylene\*\***

Sebastian Hock, Martin Lucas, Eva Kolle-Görge, Maximilian Mellin, Jan P. Hofmann, and Marcus Rose\*

**Table of content:**

**1. Detailed experimental data..... 1**  
**2. Additional analysis data ..... 4**

Table S1. Definition of the symbols used in the SI.

Symbol	Definition	Unit
$X$	conversion	%
$n$	amount of substance	mol
$n_0$	amount of substance in the feed	mol
$S$	selectivity	%
$\dot{n}$	molar flow	mol · h <sup>-1</sup>
$\sigma$	standard deviation	
$m$	catalyst mass	g
$\nu$	stoichiometric coefficient	

## 1. Detailed experimental data

Calculation of conversion  $X_{acetylene}$  with internal standard propane:

$$X_{acetylene} = \frac{\dot{n}_{0,acetylene} - \dot{n}_{acetylene} \cdot \frac{\dot{n}_{0,propane}}{\dot{n}_{propane}}}{\dot{n}_{0,acetylene}}$$

Calculation of selectivity  $S_i$  based on the acetylene conversion and internal standard propane:

$$S_i = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_{0,i}}{\dot{n}_{0,acetylene} - \dot{n}_{acetylene} \cdot \frac{\dot{n}_{0,propane}}{\dot{n}_{propane}}} \cdot \frac{\nu_{acetylene}}{\nu_i}$$

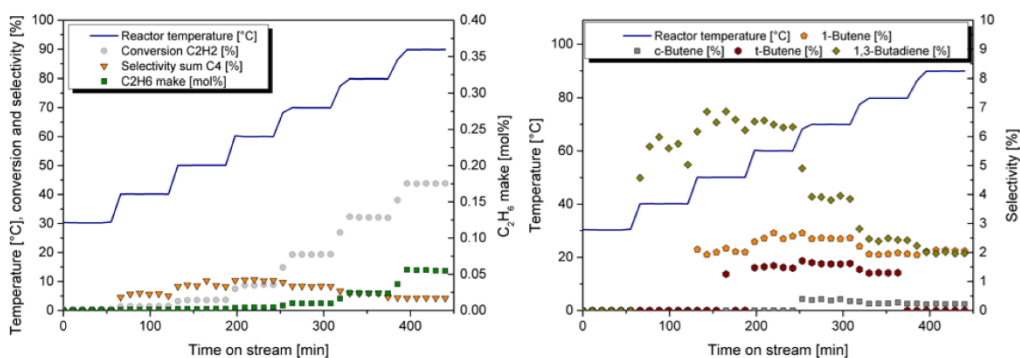


Figure S1. Left: Acetylene conversion, ethane make and sum of C<sub>4</sub> selectivity in regards to the reaction temperature of 250 mg [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> as synthesized using feed #1 with a volume flow of 62.7 L · h<sup>-1</sup> (Table 1 manuscript). Right: Detailed formation of 1-butene, c-butene, t-butene and 1,3-butadiene as function of the reaction temperature.

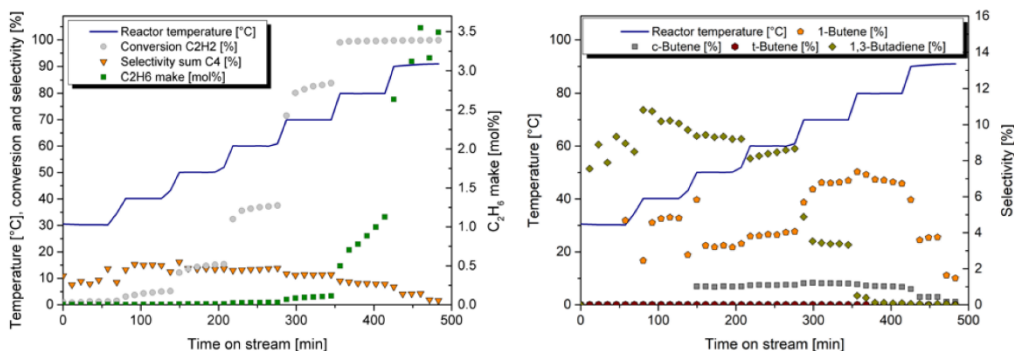


Figure S2. Left: Acetylene conversion, ethane make and sum of C<sub>4</sub> selectivity in regards to the reaction temperature of 11 pellets of prepared eggshell catalyst with a weight loading of 1.13 wt% [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, tested under feed #1 with a volume flow of 12.9 L · h<sup>-1</sup> (Table 1 manuscript). Right: Detailed formation of 1-butene, c-butene, t-butene and 1,3-butadiene as function of the reaction temperature.



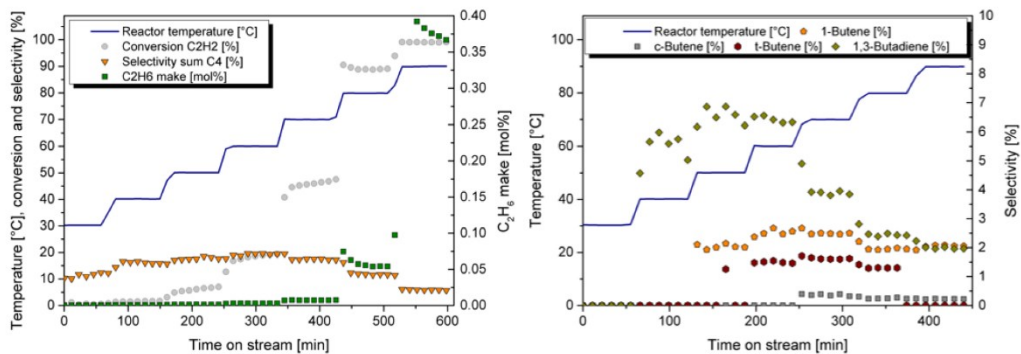


Figure S3. Left: Acetylene conversion, ethane make and sum of C<sub>4</sub> selectivity in regards to the reaction temperature of 22 pellets of the prepared egg-shell catalyst with a weight loading of 1.48 wt% [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, tested under feed #2 with a volume flow of 62.7 L · h<sup>-1</sup> (Table 1 manuscript). Right: Detailed formation of 1-butene, c-butene, t-butene and 1,3-butdiene as function of the reaction temperature.

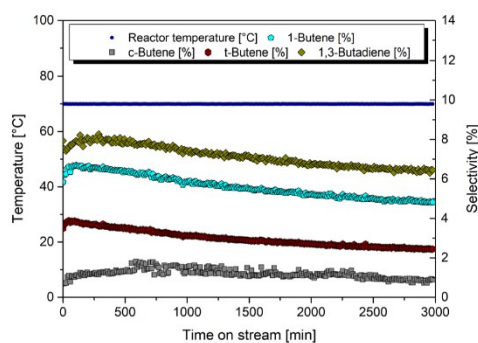


Figure S4. Detailed C<sub>4</sub> formation of 22 pellets of prepared [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with a weight loading of 1.48 wt% [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, tested for 50 h at 70 °C under 62.7 L · h<sup>-1</sup> of feed #2 (Table 1).

## 2. Additional analysis data

### Electron microscopy

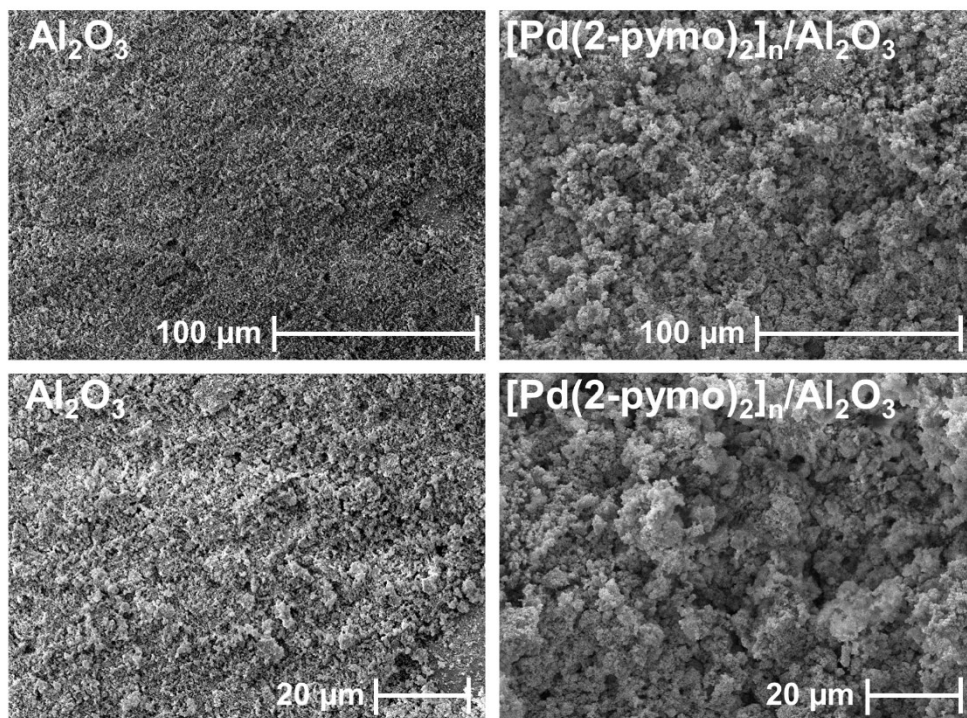


Figure S5. Electron microscopy of pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support (left) and  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$  (right).

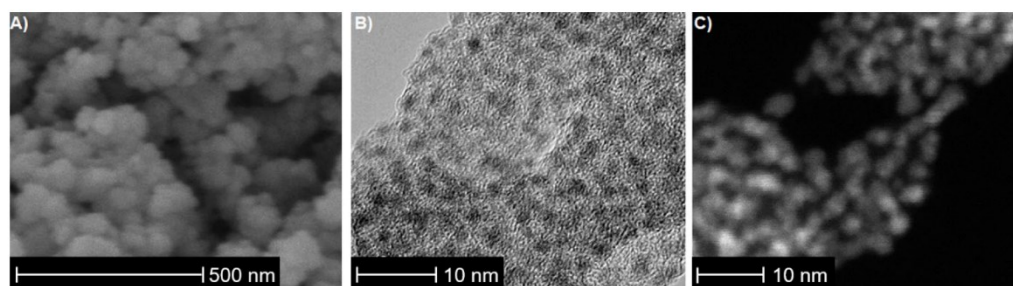


Figure S6. Electron microscopy of  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ : A) Scanning Electron Microscopy (SEM), B) Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM), C) STEM dark field (DF).

### X-ray fluorescence spectroscopy

Table S2. Comparison of the XRF analysis of the  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$  as synthesized and after 8 h on stream.

Compound	Pristine	After 8 h on stream	Unit
$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$	77.8	76.2	wt%
Pd	21.8	23.4	wt%
Cl	0.2	0.2	wt%
Ca	597	622	ppm
P	519	526	ppm
Si	246	299	ppm
Zr	26	28	ppm
Mn	15	14	ppm
Fe	10	20	ppm
Cu	3	3	ppm

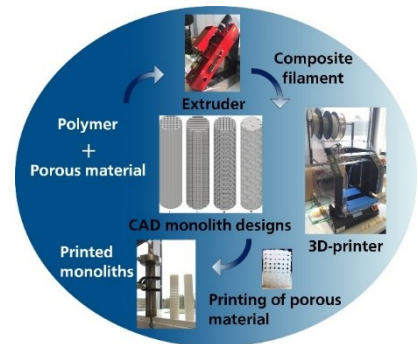
### Puls CO-chemisorption

Table S3. Results of CO-chemisorption measurements of 117 mg  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$  in powder form, measured with a TPDRO 1100 from ThermoFisher Scientific.

	Value	Unit
Relative CO consumption	217.5	$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
Relative Pd content	2198.8	$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
<b>CO consumption / Pd content</b>	<b>9.9</b>	<b>%</b>
Surface area CO chemisorption	44.4	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
BET surface area $\text{N}_2$ -physisorption	600.3	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
<b>Ratio surface are CO-chem./ <math>\text{N}_2</math>-physi.</b>	<b>7.4</b>	<b>%</b>

#### 4.4. 3D-Structured Monoliths of Nanoporous Polymers by Additive Manufacturing

Autoren: S. Hock, M. Rose  
Journal: Chemie Ingenieur Technik  
Bibliographische Nr. 92, 525-531  
Daten: Urheberrechte © 2022 die  
Autoren & Chemie Ingenieur  
Technik veröffentlicht von WILEY-  
VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,  
Weinheim  
Veröffentlicht am: 20. Februar 2020  
DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201900149>




Nachdruck mit Genehmigung von Chemie Ingenieur Technik

# 3D-Structured Monoliths of Nanoporous Polymers by Additive Manufacturing

Sebastian Hock and Marcus Rose\*

DOI: 10.1002/cite.201900149

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Recent advances in 3D printing provide great opportunities for the utilization of functional materials in chemical engineering and heterogeneous catalysis. In this work cylindrical monoliths with varying geometries of transport channels are designed and printed by a fused deposition modeling (FDM) 3D printer from thermoplastic polymers. Their hydrodynamic characteristics are investigated. For a proof of concept composite monoliths of microporous hyper-crosslinked polymers (HCP) are printed. They contain up to 40 wt % of HCP with an accessible specific surface area of up to  $171 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Keywords:** 3D printing, Hierarchical porosity, Hydrodynamic properties, Monolith, Porous polymer

*Received:* September 17, 2019; *revised:* December 05, 2019; *accepted:* February 05, 2020

## 1 Introduction

The morphology of a fixed bed or a structured packing in a reactor or column has a huge impact on flow-related properties such as mass transfer, fluid distribution, dispersion and pressure drop [1–3]. There have been many theoretical [1,3,4] and experimental [5] studies on various packing configurations, explicitly showing advantages in comparison to randomly packed beds. However, the practical implementation of optimally structured fixed beds in industrial applications has proven to be difficult [6–8].

The method of 3D printing with its versatility, high speed and low cost is exploited in many applications such as electrochemical devices [9], biomaterials [10], microfluid devices [11] and catalysis [12–15]. The most common additive fabrication methods in chemical engineering are extrusion techniques, stereo lithography, inkjet printing and powder-based systems [15]. Fused deposition modeling (FDM) is a printing process based on melt extrusion and deposition of various kinds of thermoplastic polymeric filaments. It is the most widely used 3D printing method, mainly because of the combination of low effort and high flexibility at low investment cost [14, 16].

The initial applications in reaction engineering were the preparation of laboratory equipment and reactors [17], followed by the preparation of catalyst supports and catalytic materials [18]. Based on FDM especially the processing of composite filaments poses a great challenge as they consist of the thermoplastic polymer as printable binder matrix and typically inorganic or hybrid solid particles as filler material. For example, Sorkski et al. used FDM to print an active catalyst for the photo degradation of Rhodamine 6G by incorporating  $\text{TiO}_2$  nanoparticles into ABS filament [19]. Another recent example by Sun et al. is the catalysis of the Fenton oxidation of aromatic molecules by a catalytic

monolith made from a PLA filament containing an iron catalyst [20]. Zhu et al. manufactured hierarchical nanoporous gold monoliths [21]. They reported that the defined 3D structure improves mass transport and effective reaction rates in comparison to reference catalysts.

In recent years, the immobilization and shaping of nanoporous materials such as zeolites and metal-organic frameworks (MOFs) by additive manufacturing has attracted great attention, e.g., zeolites 5A and 13X have been printed as a paste with methylcellulose as binder [22]. This system is typically used for zeolite extrusion and hence, for the 3D printed monolith it was even possible to burn off the organic binder and obtain pure zeolite monoliths on the centimeter scale. A similar binder-free approach was shown for the MOF HKUST-1 that was printed as a gel, although, with low resolution only on the millimeter scale [23]. A somewhat different approach is based on the printing of a paste that consists of cellulose pulp fibers with surface-grown MOF particles [24]. Recently, also a covalent organic framework (COF) was printed from a pre-polymerized precursor gel with a subsequent posttreatment to achieve the full formation of the accessible framework material in a 3D monolithic structure [25]. These approaches can be considered rather specific for some individual type of materials as they can only be applied in case of a suitable precursor species that are printable. Hence, more common is the printing of composite monoliths. Several recent reports proved the concept to print various MOFs with typical thermoplastic

Sebastian Hock, Prof. Dr. Marcus Rose  
rose@tc2.tu-darmstadt.de

Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany.

polymers such as acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and polylactic acid (PLA). [26–30]

The disadvantage of these composites in FDM printing is the relatively low loading of porous material, which is below 10 wt% in most cases. This is due to weak interactions between the MOF particles and the polymeric binders. Also, a thermoplastic polymer cannot be thermally posttreated, e.g., to achieve crosslinking or burn off the binder polymer. An increasing filler content often results in composites that are not printable anymore. On the other hand, the lower the filler content the higher the pore blocking from the binder polymer and thus, the functional inner surface of the porous materials is not well accessible anymore.

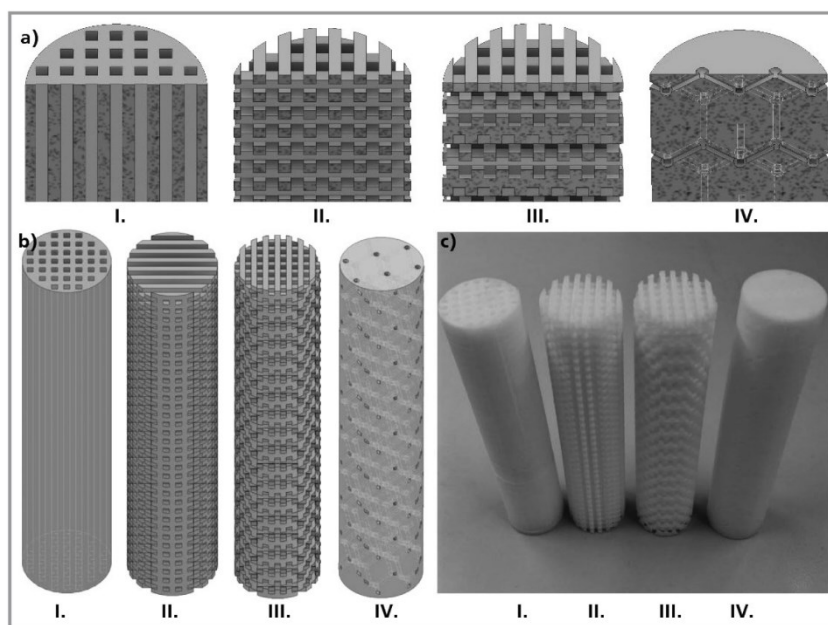
Based on MOFs and COFs in recent years porous organic polymers gained increased attention due to their intriguing properties for adsorption of organic compounds as well as their preparation routes that can be scaled up easily [31–33]. In our group, hyper-crosslinked polymers (HCP) are investigated for various applications such as liquid-phase adsorption [34, 35] and membrane nanofiltration [36]. Also, the synthesis routes have been improved in the past [37, 38]. The material is typically microporous with a small ratio of mesopores. Specific surface areas of up to  $1842 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  can be achieved [37]. Due to the fact that HCP are purely organic materials the interactions with typical polymers are strong and, hence, a high loading degree of composite materials for 3D printing is expected.

The aim of this work is to use FDM 3D printing to design and manufacture different structured beds in the form of cylindrical monoliths with hierarchical porosity in that sense that a powdered microporous functional material is immobilized in a monolith with defined macroscopic transport pores in up to three dimensions. Accordingly, four differently structured monoliths are designed to perfectly fit a laboratory-scale tubular reactor. The most important hydrodynamic characteristics such as pressure drop and residence time distribution are determined experimentally. To functionalize the inner surface with typical microporous materials, in this case HCP, composite filaments are prepared for direct printing. By postprinting treatments a high accessibility of the inner surface is achieved. Thereby, it is proven that FDM is a suitable method to produce structured monoliths that contain microporous functional materials with the aim to enable their utilization in fixed-bed catalytic reactors and adsorbers.

## 2 Results and Discussion

### 2.1 Printing of Monoliths

Four monoliths with different geometries of the three-dimensional transport channels were designed with CAD to perfectly fit a tubular reactor with a length of 150.0 mm and a diameter of 29.5 mm (Fig. 1). The complexity of the structures increased from monolith I to IV. Monolith I consists of straight 1D pore channels comparable to conventional monoliths manufactured by extrusion. In contrast, monolith II is built up by an AB-type packing of filaments with orthogonal orientation that results in 1D axial pore channels with radial connections. Monolith III is built up similar to monolith II with the difference of an ABCD-type stacking, in which A and C as well as B and D, respectively, are shifted each by the diameter of 1 filament. Hence, no 1D straight pore channel exists but a 3D pore system with an increased tortuosity. In contrast, the geometry of IV consists of pore channels that form a diamondoid structure in which each channel connects to three other channels in a tetrahedral node. Based on the size, fibers and shape the monoliths were printed with a maximum deviation of  $\pm 0.2 \text{ mm}$  over the full length. Also, all channels including the ones in structure IV are accessible and no obvious defects were observed. The monoliths fit the reactor precisely avoiding any dead volume or bypass flow during further testing of the hydrodynamic properties of the monoliths.



**Figure 1.** CAD designed monoliths: I with 1D pore channels; II with AB-type stacking and 1D pore channels with radial connections; III with ABCD-type stacking giving a higher tortuosity of the channels; and IV with pore channels that connect in tetrahedral nodes in a diamondoid structure.

## 2.2 Characterization of the Hydrodynamic Properties

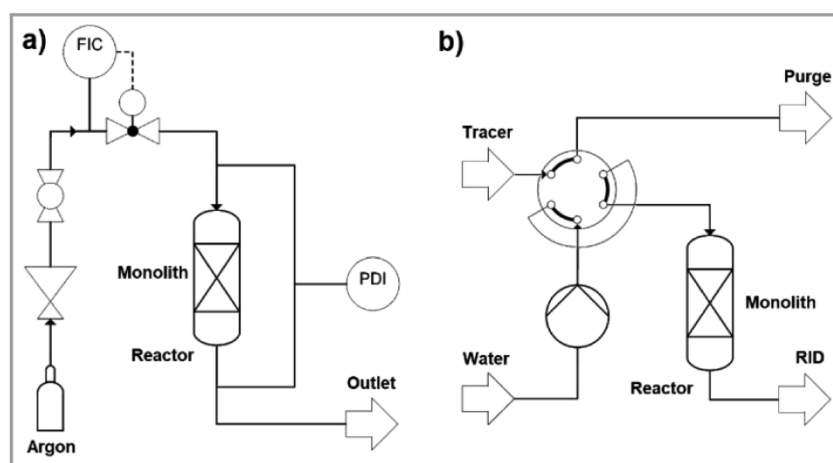
The hydrodynamic properties, i.e., the pressure drop and the residence time distribution of the monoliths I–IV were experimentally determined using a tubular pressure reactor with a length of 150.0 mm and a diameter of 29.5 mm. The different setups for both parameters are shown in Fig. 2.

The pressure drop was measured with argon as inert gas in dependence of the volumetric flow rate in the range of 1–10 L min<sup>-1</sup>. For every set volumetric flow rate the pressure drop was measured every second for 3 min under steady-state conditions to obtain the average value and the standard deviation. Monolith I and II show only a minor pressure drop with a similar dependency on the volumetric flow rate (Fig. 3). The structure of monolith III with a significantly higher tortuosity of the pore channels results in an approx. 50 % higher pressure drop compared to monolith II with radially connected 1D pore channels. In contrast, the more complex structure of monolith IV with a pore channel network of a diamondoid geometry causes a pressure drop that is significantly higher compared to monolith I–III and shows a linear increase with increasing volumetric flow rate.

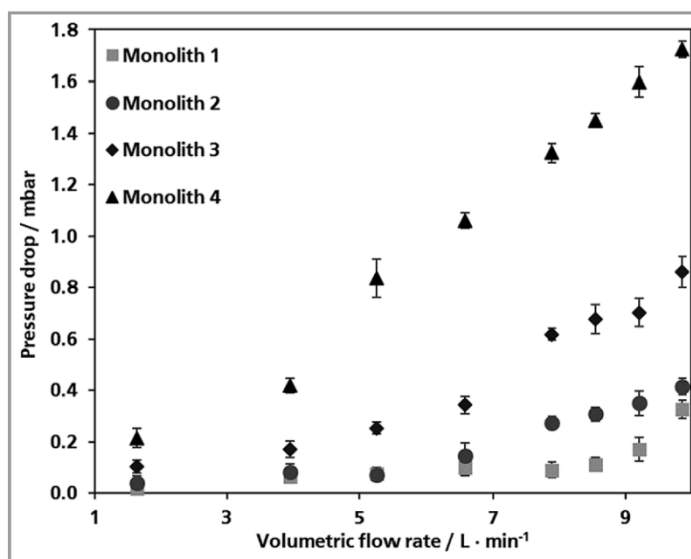
The residence time distributions of monolith I–IV were experimentally determined by pulse experiments (Fig. 4). The liquid phase was water and as tracer a 5-wt % sucrose solution was used. The dependence of the mean residence time on the volumetric flow rate is shown in Fig. 5. Due to the 1D pore channels monolith I shows the narrowest residence time distribution compared to monoliths II–IV. Monolith II shows a somewhat similar distribution but with

an inferior slope and more pronounced tailing due to the radially connected pores that result in a more pronounced backmixing. When comparing the mean residence time of monolith I and II, an increasing difference with increasing volumetric flow rate is obvious. This can be ascribed to the stronger back mixing due to the connected pore channels in the cross section. In contrast, the structure of monolith III does not possess 1D pore channels and thus, prohibits a direct flow path. Hence, a higher mean residence time is observed. Similar to monolith II a strong tailing occurs due to the backmixing in the cross section.

The broadest residence time distribution is exhibited by monolith IV with its diamondoid pore channel structure connected by tetrahedral nodes. The very high mean residence time especially at a low volumetric flow rate (Fig. 5) can be explained by the presence of a relatively high amount of pore channels as dead volume directed towards the external surface of the monolith but without direct connection in the direction of flow. An artefact of this feature is the formation of a shoulder in the residence time distribution due to a fraction that passes the pore channels first followed by a large fraction with a higher residence time due to the relatively high number



**Figure 2.** Experimental setups to determine the pressure drop (a) and the residence time distribution (b) of the tubular reactor containing the monoliths.



**Figure 3.** Pressure drop of monoliths I–IV in dependence on the volumetric flow rate of argon. Shown values represent the measured pressure difference at the reactor inlet and outlet.

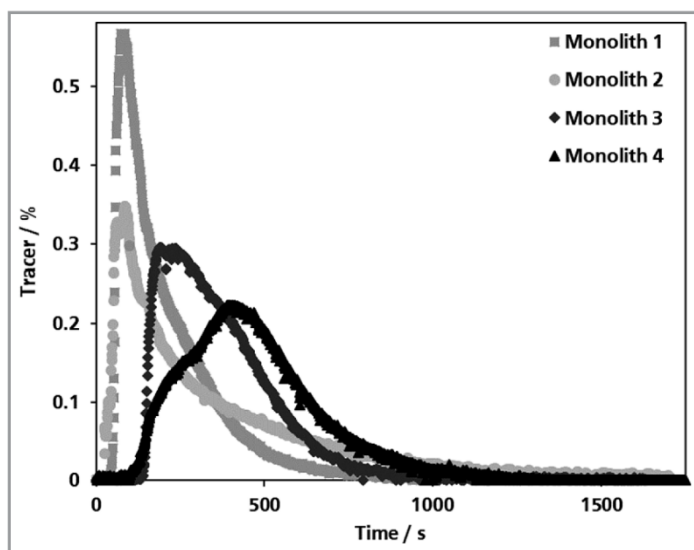


Figure 4. Residence time distribution of monoliths I–IV at a volumetric flow rate of  $8 \text{ mL min}^{-1}$  of water as the main fluid phase and 5-wt % sucrose solution as tracer.

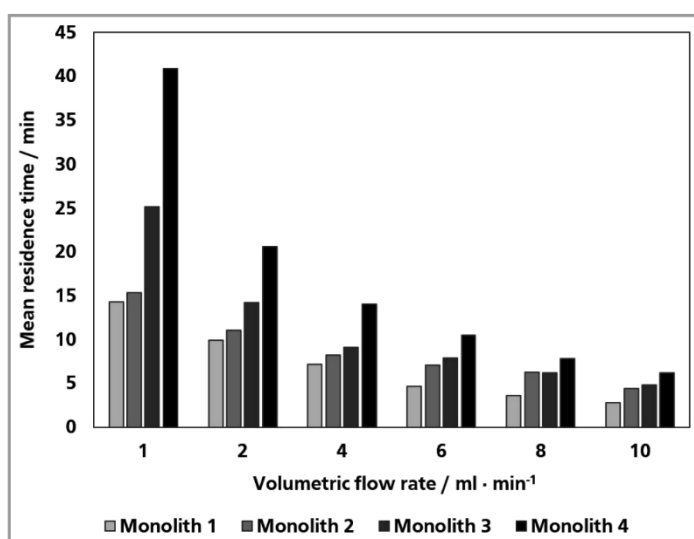


Figure 5. Comparison of the experimentally determined mean residence times of monoliths I–IV in dependence of the volumetric flow rate.

of dead-end pores. Overall, the significant influence of different pore channel structures on the hydrodynamic behavior of monolithic beds is proven.

### 2.3 Printing of HCP-Containing Filament

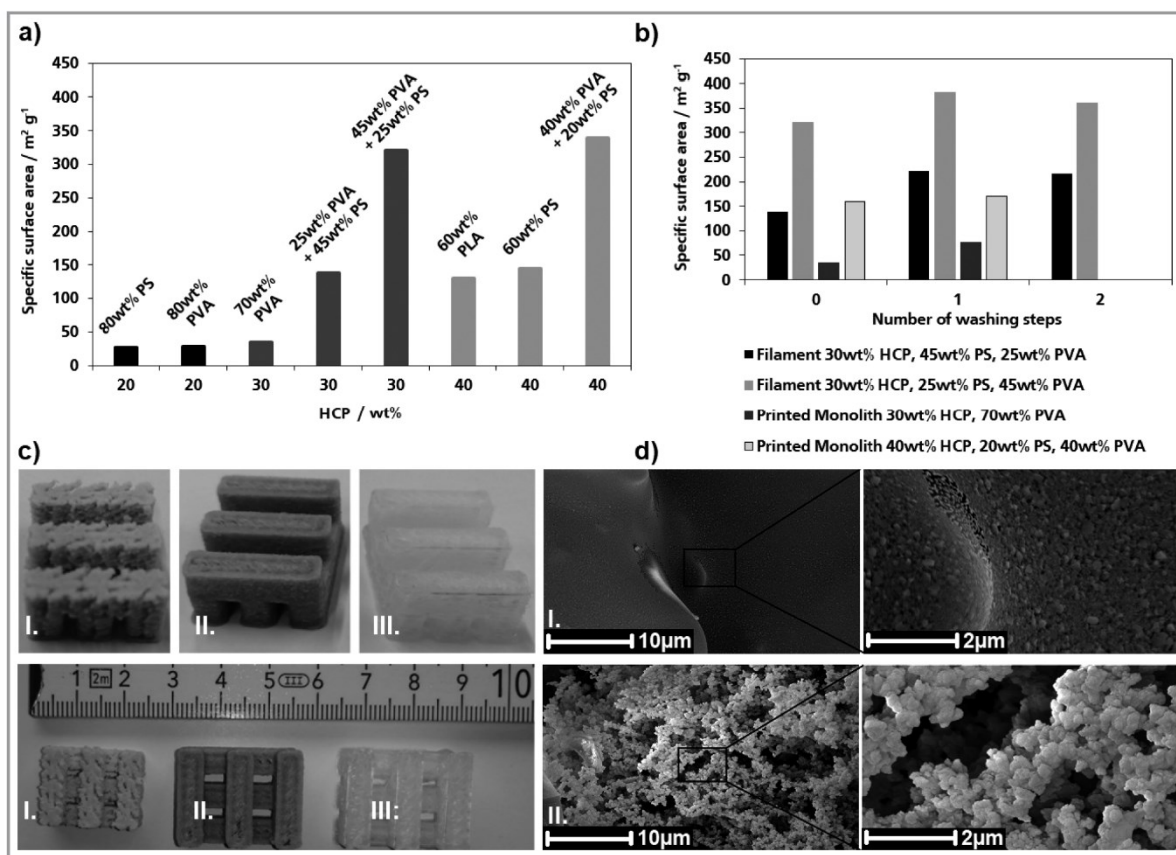
Nanoporous HCP proved to be an ideal model system for additive manufacturing by FDM with conventional thermo-

plastic polymers as composite filament because compared to typical inorganic or hybrid microporous materials such as zeolites or MOFs the HCP exhibit the best processability in combination with thermoplastic polymers since they consist solely of organic building blocks. Hence, to gain FDM-printable composite filament the ideal binder polymer and ratio of filler and matrix had to be determined. Therefore, various types of conventionally applied FDM polymers such as PS, PVA, PLA and ABS were combined with HCP particles in different ratios in order to determine the maximum amount of HCP as filler that can still be extruded into a flexible filament. The major issue is not only to achieve a high loading of HCP but rather to gain an accessible micropore network of the HCP. This was experimentally proven by measurement of the nitrogen physisorption and determination of the specific surface area.

Fig. 6a shows a selection of the prepared filaments and their correlating specific surface area. It was possible to produce filament with up to 40 wt % HCP. The highest specific surface areas were reached with a three-component filament, consisting of PVA, PS and HCP. The water solubility of PVA was used to gain additional accessibility of the HCP particles in the PS matrix by partial removal of the water-soluble PVA. With several washing steps the accessible specific surface area could be increased up to  $383 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Fig. 6b), but there is a limit to the amount of PVA that can be dissolved. With repeated washing steps also an increasing loss of HCP occurs, resulting in a decrease of specific surface area. The ideal combination with PVA and HCP was obtained by the use of PS as binder polymer, which showed a better printability than the tested PLA and ABS filaments.

This optimized filament with the highest loading of HCP and the highest accessible specific surface area could also be printed into a 3D structure using a nozzle of 0.8 mm and adjustment of the printing temperature for each layer (Fig. 6c I.). Overall, 40 wt % HCP present the maximum quantity that is still printable. This high HCP content leads to a decrease of the printing quality and a significant drop of the overall stability of the monolith. The monolith with 40 wt % HCP is rather brittle in comparison to lower loadings. 30 wt % of HCP (Fig. 6c II.) can be achieved without a loss in mechanical stability and proves that printing of filament containing 30 wt % HCP is possible in the same quality as filler-free filament (Fig. 6c III.). The printed monolith consisting of 40 wt % HCP, 40 wt % PVA and 20 wt % PS exhibits a specific surface area of  $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , which could be increased to





**Figure 6.** a) Composition of the different prepared filaments and their specific surface area; b) change of the specific surface area of the filaments and monoliths with soluble PVA in regard to the number of washing steps; c) printed monoliths: I. 40 wt % HCP, 40 wt % PVA, 20 wt % PS; II. 30 wt % HCP, 70 wt % PVA; III. pure PVA; d) I. SEM images of the surface of monolith I; d) II. SEM images of the edge after breaking of monolith I after washing.

171 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> by partially dissolving the PVA. The maximum specific surface area that can be achieved decreases with every melt extrusion step, in this case also by the final FDM printing step. Hence, too strong interactions of filler and matrix polymer are probably counterproductive as the wetting of the inner pore surface during melting increases and partial pore blocking increases.

The obtained HCP-containing monoliths were additionally investigated by SEM imaging of the surface (Fig. 6d). HCP in PVA/PS as well as HCP in PVA both show a homogenous distribution of the HCP particles on the surface (Fig. 6d I) as well as on a breaking edge inside the monolith (Fig. 6d II). Still, due to the organic nature of the HCP and the binder polymer from SEM the pore blocking of the microporous HCP particles is not visible. Hence, only by physisorption measurements conclusions about the accessibility can be drawn.

### 3 Conclusion

FDM-based 3D printing of abundant and affordable thermoplastic polymers is applied to print structurally well-resolved monoliths as fixed beds. Four monoliths are designed to precisely fit a laboratory scale tubular reactor with a diameter of 29.5 mm and a length of 150.0 mm. The hydrodynamic properties pressure drop and residence time distribution are experimentally investigated. The tailor-made structures with differences in pore channel geometries exhibit significantly different characteristics. Hence, the suitability of 3D printing or additive manufacturing in general for reaction engineering purposes concerning reactors or other units that require structured packings of any kind is proven. Furthermore, the FDM 3D printing of composite filaments of a nanoporous polymer and thermoplastic binder polymers proves that loadings of the nanoporous solid material of up to 40 wt % can be extruded into 3 mm filaments and precisely printed into 3D structures. The issue of pore blocking by the melt extrusion process can be

overcome by applying polymer mixture with PVA as a water-soluble component. Specific surface areas of up to  $171 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  are obtained for the HCP-containing monoliths. In summary, FDM is a versatile and flexible tool to produce monolithic structures with tailor-made transport pore channels. By printing of composite filaments functional porous materials can be incorporated into the pore walls of the macropore structure. However, depending on the type of porous filler material an individual optimization regarding the loading and pore blocking is always necessary.

## 4 Experimental Section

### 4.1 Materials

4,4'-Bis(chloromethyl)1-1'-biphenyl (BCMBP, 95 %) and 1,2-dichloroethane (DCE, 99%) were purchased from Sigma Aldrich. Ethanol (EtOH, 96 %), granulated polyvinyl acetate (PVA 87–90 % hydrolyzed and granulated polystyrene (PS, 99%) were obtained from Carl Roth. Trifluoromethanesulfonic acid ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 99%) was purchased from Fluorochem. PLA pellets were obtained from 3D-PrintShop. All chemicals were used as received.

### 4.2 Printing of Monoliths

The monoliths were designed with the software Autodesk Inventor<sup>®</sup> for a precise fit into a tubular reactor with a diameter of 29.5 mm and a length of 150.0 mm. The .stl files were converted into .gcode with the software Renkforce Repetier<sup>®</sup> host and printed with a Renkforce RF2000 3D printer using PS filament (3D Printshop, Berlin). For the required adhesion of the HCP-containing monoliths, a heat bed temperature of 120 °C in combination with an adhesive foil was applied. The extrusion temperature for the first layer was 230 °C. The temperature of the following layers was varied between 205 °C and 220 °C depending on the HCP content. With rising HCP content, a higher printing temperature is required.

### 4.3 Measurements of Pressure Drop and Residence Time

The 3D-printed monoliths were placed in a tubular reactor. The measurement of the pressure drop was carried out with a differential pressure sensor from Aplisens, type APRE-2000, using volume flows of  $1\text{--}10 \text{ L min}^{-1}$  of argon. The measurement of the residence time was achieved using a 6-port valve with a sample loop and an online refractive index detector (RID) for detection. Water was used as the main phase and 5-wt % sucrose solution as tracer.

### 4.4 Synthesis of HCP

In this work the applied HCP was synthesized according to Rose et al. [37]. BCMBP (40.0 mmol) was dissolved in 1,2-dichloroethane (DCE, 100 mL) and trifluoromethanesulfonic acid ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 60.5 mmol) was added dropwise. The solution was stirred for 1 h. The product was filtered and washed using ethanol and water, then dried under vacuum. [37]

### 4.5 Preparation and Printing of Microporous Filament

For the preparation of the composite filaments with HCP as filler with intrinsic microporosity ball-milled polymer (PLA, PVA, PS or a mixture) were combined with HCP in defined ratios. The physical mixture was then extruded into a filament with a diameter of 3 mm suitable for FDM printing using a Noztek Pro<sup>®</sup> at 200 °C.

### 4.6 Characterization

Nitrogen physisorption measurements were carried out with a Quadrasorb EVO from Quantachrome Instruments. The pre-dried samples were degassed under vacuum at 100 °C for 20 h. The BET specific surface area was determined in the relative pressure region  $p/p_0 = 0.05\text{--}0.25$ .

SEM images were taken on a HREM XL 30 FEG from Philips with 10 keV and detection of the secondary electrons. For a sufficient conductivity the samples were sputtered with gold with 30 mA für 120 s.

We gratefully acknowledge financial support by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF), Grant No. 031B0678B.

### Abbreviations

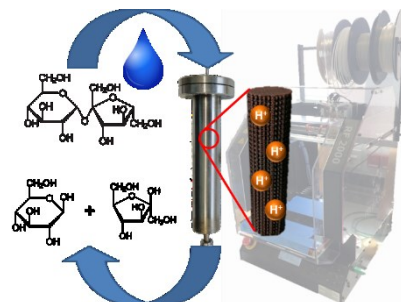
ABS	acrylonitrile butadiene styrene copolymer
BCMBP	4,4'-bis(chloromethyl)1-1'-biphenyl
COF	covalent organic framework
DCE	1,2-dichloroethane
FDM	fused deposition modeling
HCP	hyper-crosslinked polymer
MOF	metal-organic framework
PLA	polylactic acid
PS	polystyrene
PVA	polyvinylalcohol
RID	refractive index detector

## References

- [1] C. Fee, S. Nawada, S. Dimartino, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1333*, 18–24.
- [2] A. Daneyko, A. Hölzel, S. Khirevich, U. Tallarek, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 3903–3910.
- [3] S. Khirevich, A. Daneyko, A. Hölzel, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 4713–4722.
- [4] A. Daneyko, S. Khirevich, A. Hölzel, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8231–8248.
- [5] M. Klumpp, A. Inayat, J. Schwerdtfeger, C. Körner, R. F. Singer, H. Freund, W. Schwieger, *Chem. Eng. J.* **2014**, *242*, 364–378.
- [6] S. Didierjean, H. P. A. Souto, R. Delannay, C. Moyne, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 1861–1874.
- [7] H. Eghbali, V. Verdoold, L. Vankeerberghen, H. Gardeniers, G. Desmet, *Anal. Chem.* **2008**, *81*, 705–715.
- [8] N. V. Lavrik, L. C. Taylor, M. J. Sepaniak, *Lab Chip* **2010**, *10*, 1086–1094.
- [9] A. Ambrosi, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2740–2755.
- [10] M. Guvendiren, J. Molde, R. M. Soares, J. Kohn, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2016**, *2*, 1679–1693.
- [11] P. J. Kitson, M. D. Symes, V. Dragone, L. Cronin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3099–3103.
- [12] B. Utela, D. Storti, R. Anderson, M. Ganter, *J. Manuf. Process.* **2008**, *10*, 96–104.
- [13] C. Minas, D. Carnelli, E. Tervoort, A. R. Studart, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9993–9999.
- [14] X. Zhou, C.-j. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701134.
- [15] C. Parra-Cabrera, C. Achille, S. Kuhn, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 209–230.
- [16] P. Dudek, *Arch. Metall. Mater.* **2013**, *58*, 1415–1418.
- [17] J. A. Lewis, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2193–2204.
- [18] T. Tabassum, M. Iloska, D. Scuereb, N. Taira, C. Jin, V. Zaitsev, F. Afshar, T. Kim, *J. Chem. Ed.* **2018**, *95*, 783–790.
- [19] M. R. Skorski, J. M. Esenther, Z. Ahmed, A. E. Miller, M. R. Hartings, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2016**, *17*, 89–97.
- [20] X. Sun, Y. Yan, L. Zhang, G. Ma, Y. Liu, Y. Yu, Q. An, S. Tao, *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1701626.
- [21] C. Zhu, Z. Qi, V. A. Beck, M. Luneau, J. Lattimer, W. Chen, M. A. Worsley, J. Ye, E. B. Duoss, C. M. Spadaccini, C. M. Friend, J. Biener, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaas9459.
- [22] H. Thakkar, S. Eastman, A. Hajari, A. A. Rownaghi, J. C. Knox, F. Rezaei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 27753–27761.
- [23] G. J. H. Lim, Y. Wu, B. B. Shah, J. J. Koh, C. K. Liu, D. Zhao, A. K. Cheetham, J. Wang, J. Ding, *ACS Mater. Lett.* **2019**, *1*, 147–153.
- [24] S. Sultan, H. N. Abdelhamid, X. Zou, A. P. Mathew, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1805372.
- [25] M. Zhang, L. Li, Q. Lin, M. Tang, Y. Wu, C. Ke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5154–5158.
- [26] Z. Wang, J. Wang, M. Li, K. Sun, C.-j. Liu, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5939.
- [27] M. C. Kreider, M. Sefa, J. A. Fedchak, J. Scherschligt, M. Bible, B. Natarajan, N. N. Klimov, A. E. Miller, Z. Ahmed, M. R. Hartings, *Polym. Adv. Tech.* **2018**, *29*, 867–873.
- [28] K. A. Evans, Z. C. Kennedy, B. W. Arey, J. F. Christ, H. T. Schaeff, S. K. Nune, R. L. Erikson, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 15112–15121.
- [29] O. Halevi, J. M. R. Tan, P. S. Lee, S. Magdassi, *Adv. Sustainable Sys.* **2018**, *2*, 1700150.
- [30] M. Bible, M. Sefa, J. A. Fedchak, J. Scherschligt, B. Natarajan, Z. Ahmed, M. R. Hartings, *3D Print. Addit. Manuf.* **2018**, *5*, 63–72.
- [31] N. Chaoui, M. Trunk, R. Dawson, J. Schmidt, A. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3302–3321.
- [32] L. Tan, B. Tan, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3322–3356.
- [33] S. Xu, Y. Luo, B. Tan, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 471–484.
- [34] K. Schute, C. Detoni, A. Kann, O. Jung, R. Palkovits, M. Rose, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 5921–5928.
- [35] L. Rübenach, J. Lins, E. Koh, M. Rose, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3627–3634.
- [36] K. Schute, F. Jansen, M. Rose, *ChemNanoMat* **2018**, *4*, 562–567.
- [37] K. Schute, M. Rose, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3419–3423.
- [38] S. Grätz, S. Zink, H. Krafczyk, M. Rose, L. Borchardt, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1154–1161.

## 4.5. 3D-Printed Acidic Monolithic Catalysts for Liquid-Phase Catalysis with Enhanced Mass Transfer Properties

Autoren: S. Hock, C. Rein, M. Rose  
Journal: ChemCatChem  
Bibliographische 14, e202101947  
Daten: Urheberrechte © 2022 die  
Autoren & ChemCatChem  
veröffentlicht von Wiley-VCH  
GmbH, Weinheim  
Veröffentlicht am: 31. Januar 2022  
DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202101947>  
Nachdruck mit Genehmigung von ChemCatChem



# 3D-Printed Acidic Monolithic Catalysts for Liquid-Phase Catalysis with Enhanced Mass Transfer Properties

Sebastian Hock,<sup>[a]</sup> Christof Rein,<sup>[a]</sup> and Marcus Rose\*<sup>[a]</sup>

The thriving research and development in additive manufacturing and especially 3D printing in chemical engineering and heterogeneous catalysis enables novel and innovative approaches for the shaping of catalysts. In this work, tailor-made monoliths with complex transport pore channels are designed and printed by fused deposition modelling (FDM) from polystyrene filament. Subsequently, sulfonic acid groups are introduced by sulfonation for a catalytic functionalization of the structured monoliths' accessible inner surface. As a catalytic test

reaction, the aqueous phase hydrolysis of sucrose was chosen. For this reaction the functionalized monoliths exhibited a superior catalytic performance in both batch and continuous reaction mode in comparison to a macroporous sulfonic acid-functionalized ion exchange resin as commercial benchmark catalyst. This is due to the higher accessibility of the sulfonic acid groups on the surface of the monoliths' pore channels and hence, enhanced effective reaction kinetics by decreased mass transfer limitations.

## Introduction


In heterogeneous catalysis the shape of the catalyst and the morphology of a fixed-bed or a structured packing in a reactor or column play a fundamental role.<sup>[1–4]</sup> Activity, selectivity, flow-related properties such as mass transfer, fluid distribution, dispersion and pressure drop are all influenced by the catalyst geometry and its packed structure.<sup>[1–4]</sup> For the precise control of these properties various packing configurations have been studied theoretically<sup>[1,3,5]</sup> and experimentally,<sup>[6]</sup> posing explicit advantages to randomly packed beds.<sup>[7]</sup> Industrial implementation of optimally structured fixed-beds is still a challenging process.<sup>[8–10]</sup> One of the most prominent class of structured packings are monolithic catalysts.<sup>[4,11]</sup> Early designs with mostly straight channels were developed to include a broad variety of different geometries, pore systems and complex channel structures.<sup>[12–13]</sup> The monolithic structures showed in general enhanced film transport and reduced pressure drop.<sup>[14–15]</sup> Emerging fabrication methods such as 3D printing played a key role in promoting the design and research process in this field.<sup>[16–18]</sup> 3D printing monoliths allows a high flexibility in design, interlocking or hierarchical channels, tailored and enhanced transport properties like increased turbulence and improved fluid/surface contact.<sup>[7,14,19–21]</sup>


Additive manufacturing methods have already been successfully deployed in various research fields facilitating applications for microfluidic devices,<sup>[22]</sup> biomaterials,<sup>[23]</sup> electrochemical devices<sup>[24]</sup> and catalysis.<sup>[25–29]</sup> The specific printing process of fused deposition modelling (FDM) features melt extrusion and the deposition of various kinds of thermoplastic polymeric filaments. Due to the resulting versatility, high speed, and low investment cost this procedure became the most commonly used 3D printing method.<sup>[27,30]</sup> The initial utilization of FDM in reaction engineering was mainly in manufacturing tailored equipment and reactors.<sup>[31]</sup> Subsequently catalyst supports and catalytic materials were prepared via this printing method.<sup>[32–34]</sup> As an early example Sorksi et al.<sup>[35]</sup> printed an active catalyst for the photo degradation of Rhodamine 6G by incorporating TiO<sub>2</sub> nanoparticles into ABS filament.<sup>[35]</sup> Recently Sun et al. successfully prepared a catalytic monolith for the Fenton oxidation of aromatic molecules by printing a PLA filament with an incorporated iron catalyst.<sup>[36]</sup> Another example are the nanoporous gold monoliths manufactured by Zhu et al.<sup>[37]</sup> The precise tailoring of 3D structures and the development of novel catalysts respectively catalyst supports achieved improved mass transport and reaction rates in Li et al.<sup>[7]</sup> study for syngas methanation and all the reported examples.

A great challenge for the use of FDM in catalysis is the processing of composite filaments containing active filler materials in a printable matrix material. Printable filaments typically consist of thermoplastic polymers and mostly inorganic or hybrid solid particles as filler material as several studies showed.<sup>[38–40]</sup> Recently we have reported the incorporation of nanoporous polymer particles into monolithic composite materials.<sup>[18]</sup> A major goal for catalytic applications is to incorporate active components or to catalytically activate a printed geometry.

A common route to introduce functional acidic groups in organic materials is sulfonation. The sulfonation of aromatic hydrocarbons is well established with various methods of processing.<sup>[41–47]</sup> The insertion of sulfonic acid groups in the

[a] S. Hock, C. Rein, Prof. Dr. M. Rose  
Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Technical University of Darmstadt  
Alarich-Weiss-Str. 8  
64287 Darmstadt (Germany)  
E-mail: marcus.rose@tu-darmstadt.de

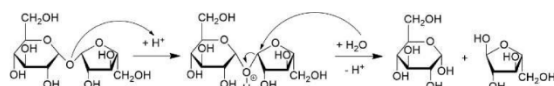
 Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cctc.202101947>

 © 2022 The Authors. ChemCatChem published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

materials of choice enables acid reactions in protic solvents.<sup>[44]</sup> There are several possible approaches to the sulfonation of polystyrene. One is the use of concentrated sulfuric acid,<sup>[41,45]</sup> another is the use of sublimated sulfur trioxide in the gas phase, which can be generated most conveniently by sublimation of oleum.<sup>[46–47]</sup> These methods were applied in this work to functionalize the obtained monoliths. Further options include the sulfonation of polystyrene (PS) with acetyl sulfate<sup>[42]</sup> or the direct synthesis of polystyrene sulfonate.<sup>[43]</sup>

A suitable model reaction for polymer-based acidic catalysts is the hydrolysis of sucrose for the following reasons. The disaccharide sucrose consists of  $\alpha$ -D-glucose and  $\beta$ -D-fructose, connected over an  $\alpha,\beta$ -1,2-glycosidic bond.<sup>[48–49]</sup> This bond can be hydrolysed either by enzymes, like for example invertase, or chemocatalytically by Brønsted acids (see Figure 1).<sup>[48–49]</sup> The reaction passes through a fast formed transition state with the hydrolysis of the sucrose cation as the rate limiting step resulting in a formal second order reaction.<sup>[50–52]</sup> With surplus of water in an aqueous medium and a constant catalyst mass the reaction rate can be formulated as a first order kinetic, only dependent on the sucrose concentration.<sup>[50–52]</sup> With this simplification of the kinetic model, the reaction rate constant can be calculated with the Arrhenius equation as a function of the reaction temperature.<sup>[50–52]</sup> Additionally, the optical activity of the sugars can easily be observed in detail through the change of specific rotation, making this an ideal model reaction.<sup>[50–52]</sup> Heterogeneous catalysts such as Y zeolites,<sup>[53]</sup> heteropoly acids,<sup>[50]</sup> and metal oxide catalysts such as  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ <sup>[54]</sup> have been characterized with the hydrolysis of sucrose. Especially well understood catalysts for this reaction are ion exchange resins such as Amberlite Ir-120<sup>[55]</sup> or Amberlyst 15.<sup>[56–58]</sup> Amberlyst 15 (EMD Millipore Corporation)<sup>[58]</sup> will be used as a benchmark catalyst to compare the 3D printed acid functionalized monoliths presented in this work. The properties of Amberlyst 15 are listed in the supporting information.

In this work we prove the advantages of solid acid-functionalized monoliths obtained by the combination of the fast FDM process with subsequent acid functionalisation. The monoliths were printed from *high impact polystyrene* (HIPS) filament and activated by sulfonation. The obtained acidic monoliths were then catalytically tested in batch and continuous processing using the hydrolysis of sucrose as a model reaction. The catalysts performance was directly compared to Amberlyst 15 as commercial acidic ion exchange resin as the most suitable benchmark catalyst. The aim was to produce tailored monoliths with superior hydrodynamic properties and thereby improved catalytic activity in a fast and cost effective manner.



**Figure 1.** Acid-catalysed hydrolysis of sucrose to  $\alpha$ -D-glucose and  $\beta$ -D-fructose.

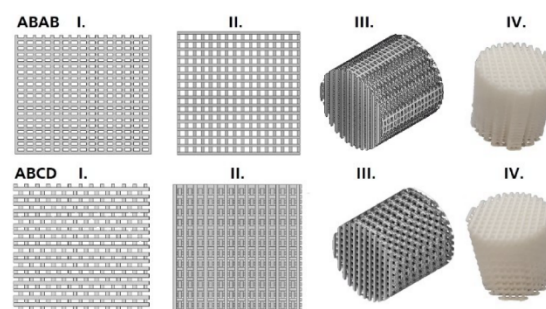
## Results and Discussion

### 3D printing of monoliths

The monoliths were prepared by FDM 3D printing based on our previous work.<sup>[18]</sup> Herein, we focused on the ABAB and ABCD structure type monoliths. The ABAB geometry consists of an AB-type packing of parallel aligned filaments with orthogonal orientation of each subsequent layer. This structure exhibits one-dimensional axial pore channels with radial connections. In the ABCD-type stacking of orthogonal alternating layers the A and C layers as well as B and D, respectively, are offset each by the diameter of one filament. Hence, there is no one-dimensional straight pore channel but rather a 3D pore system with increased tortuosity. The detailed structure (Figure 2) was designed in *Autodesk Inventor* and printed using a FDM 3D printer and high impact polystyrene (HIPS) filament. The monoliths were printed in two sizes: one for the batch reactions with a length of 4 cm, a diameter of 3 cm, and a total volume of 6.30 cm<sup>3</sup> for the ABAB type and 6.34 cm<sup>3</sup> for the ABCD type. The second type of monoliths was precisely fitted to a tubular reactor with a length of 13 cm, a diameter of 3 cm, and a volume of 27.14 cm<sup>3</sup> for the ABAB and 27.32 cm<sup>3</sup> for the ABCD type. The hydrodynamic properties pressure drop and residence time of the two monoliths were reported in our previous work<sup>[18]</sup> and are displayed in the supporting information for the different monoliths (Figure S1) with a comparison to a CFD based simulation (Figure S2–S5) that proves the increased mixing in the more complex channel structures compared to straight pore channels based on the cell Reynolds number and the cell velocity magnitude (Figure S2).

### Sulfonation of HIPS monoliths

In order to functionalize the HIPS monoliths as acid catalysts the accessible surface was sulfonated. Different methods for the sulfonation of the accessible aryl groups were initially screened such as the sulfonation with oleum in the liquid or the gas



**Figure 2.** ABAB (top) and ABCD (bottom) grid structures in: I. front view, II. top view, III. the complete geometry of the cylinder, IV. photographs of printed HIPS-monolith.

phase as well as using sulfuric acid at ambient temperature or 80 °C (Table 1).

The sulfonation degree was quantitatively analysed using the back titration method established in literature.<sup>[41]</sup> The standard deviation of this analytical method was determined by titrating five times a defined amount of Amberlyst 15. This resulted in a reference acid amount of  $5.06 \pm 0.0568 \text{ mmol g}^{-1}$ .

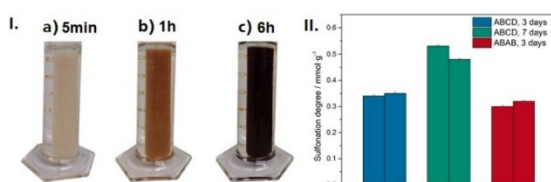
Although all methods resulted in successful sulfonation especially at elevated temperatures the mechanical stability decreased significantly reduced the reproducibility. Hence, the most suitable method was the sulfonation of the HIPS

monoliths with sulfuric acid at ambient temperature (22 °C) with concentrated sulfuric acid. The progressing sulfonation can be observed optically (Figure 3 I.). After one hour a homogeneous brownish coloration of the monolith was observed turning fully into black colour after six hours. Figure 3 II. shows the results of repeated experiments for the ABAB and ABCD structure for three and seven days sulfonation time. The results indicate a good reproducibility of the sulfonation degree. It has to be noted that the optical change can be a good qualitative indication to the sulfonation degree but is unfit for quantitative comparison. With longer reaction times the amount of sulfonic acid groups increased and only a minor difference in between the structures was observed.

With an optimized airtight reaction vessel, the time dependency of the sulfonation was determined (Figure 4). The highest increase in the degree of sulfonation occurred over the initial 24 hours with an amount of acid sites of  $0.26 \text{ mmol g}^{-1}$ . Thereafter, the sulfonation occurred at a rather linear rate and after five days a sulfonation degree of  $0.64 \text{ mmol g}^{-1}$  was obtained. It should be noted that even after seven days there was no obvious structural change in the monoliths and sulfonation degrees above  $0.7 \text{ mmol g}^{-1}$  could be achieved. The empirical optimum in this experiment was achieved after a sulfonation time of three days with an amount of sulfonic acid groups of  $0.48 \text{ mmol g}^{-1}$  with a negligible decrease of the stability of the monoliths (Figure 4 II and III)

For comparison, the commercial reference catalyst Amberlyst 15 is a macro-porous sulfonic ion exchange acid resin with an amount of sulfonic acid groups of ca.  $4.9 \text{ mmol g}^{-1}$ .<sup>[56]</sup> This sulfonation degree is one order of magnitude higher as due to the macroporosity a significantly higher surface area is accessible compared to the monoliths with only the pore channel surface being accessible. Nevertheless, for liquid phase processes mass transfer limitation might occur for the macroporous resin and the catalyst efficiency might be significantly reduced as demonstrated in the following

Sulfonation Method	Structural integrity	Sulfonation degree [ $\text{mmol g}^{-1}$ ]	Reproducibility
gas phase with oleum/ $\text{SO}_3$	flaking of particle at water contact	up to 0,7 (after one week)	low
liquid phase with oleum	quick dissolution of monoliths	up to 0,2 (till structure loss)	low
liquid phase with hot sulfuric acid	only up to 80 °C for 120 min	up to 0,6 (till structure loss)	low
liquid phase at RT (22 °C) with sulfuric acid	ensured, only after 7 days a slight bulge is observed	up to 1,0 (after one week)	high



**Figure 3.** I. Optical change of the monoliths during sulfonation after a) five minutes, b) one hour, c) six hours; II. measured total sulfonation degree of the different monolithic structures in  $\text{mmol g}^{-1}$ . For the estimation of reproducibility, the complete process was carried out twice. The standard deviation includes only the analytical method.



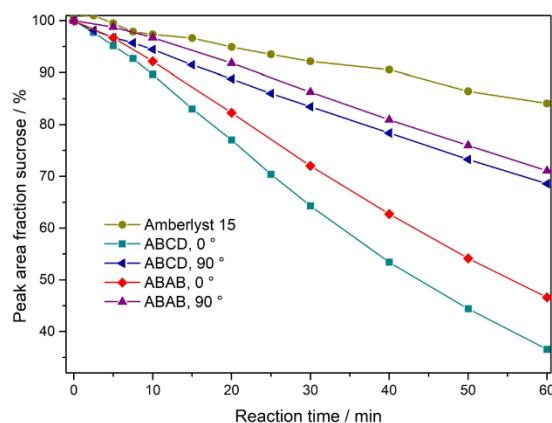
**Figure 4.** I. Time dependency of the sulfonation of HIPS monoliths of 1–5 days; II. A batch of HIPS monoliths after three days of sulfonation; III. ABAB and ABCD monoliths before (left) and after (right) sulfonation in sulfuric acid at 22 °C for 1 d.

### Catalytic testing under batch conditions

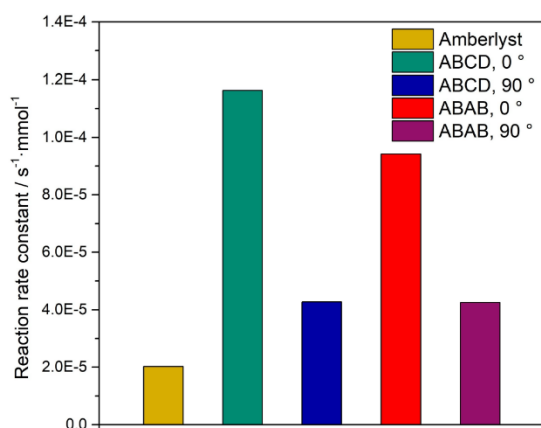
The catalytic performance of the acidic-functionalized monoliths in comparison with Amberlyst 15 as a commercial benchmark catalyst was evaluated using the hydrolysis of sucrose as test reaction. For the experiments under batch conditions a reactor with a 3D-printed monolith holder was applied (Figure S1) to allow full immersion of the monolith in the liquid reaction mixture. It consists of a closed glass reactor with a magnetic stirring bar, an access point for temperature measurement and sampling and the above-mentioned monolith holder. The 3D-printed monolith holder enables to align the monoliths orthogonally or in parallel in regard to the direction of the liquid flow. With this setup the ABAB and the ABCD monoliths were analysed in orthogonal and parallel alignment. As a benchmark reference the commercial catalyst Amberlyst 15 was

measured as suspended catalyst. All experiments were carried out at 79 °C as ideal reaction temperature based on previous work from Zajšek et al.,<sup>[51]</sup> a reaction volume of 150 mL with a sucrose concentration of 50 gL<sup>-1</sup> and a stirring speed of 500 rpm. For comparable results the sulfonic acid groups of the monoliths and the benchmark catalyst were determined and the initial weight was adjusted in order to achieve a molar ratio of 0.1 for the sulfonic acid to sucrose amount for all experiments. The quantification of the reaction mixture was carried out by sampling and a calibrated offline HPLC analysis. Based on the quantitative concentration time profiles (Figure 5) the reaction rate constants (Figure 6) were calculated based on Equation 1.

$$r = -\frac{dc_s}{dt} = k \cdot c_{SH^+} \cdot c_{H_2O} \quad (1)$$



**Figure 5.** Time dependent conversion of sucrose in the batch reaction setup. Comparison of the monoliths in regards to the alignment and the reference catalyst Amberlyst 15 in suspension.



**Figure 6.** Reaction rate constant of the monoliths in regard to the alignment and the reference catalyst Amberlyst 15.

- $r$  specific reaction rate
- $c_s$  concentration of sucrose at the time  $t$
- $k$  reaction rate constant
- $c_{SH^+}$  concentration of the sucrose cation
- $c_{H_2O}$  concentration of water

For both monoliths (ABAB and ABCD) the highest reaction rate constants were observed when being aligned in the direction of flow. Interestingly, the ABAB monolith with the linear pore channels exhibited a slightly lower value than the ABCD structure. In our previous research we carried out various hydrodynamic experiments and determined an up to 75% higher mean residence time of the ABCD structure in comparison to the ABAB structure for flow rates between 1–10 mLmin<sup>-1</sup>.<sup>[18]</sup> In the SI we also supported the experimental data with CFD simulation. The longer residence time of the ABCD structure indicates a longer contact time and a better mixing in the ABCD's pore structure with increased tortuosity and the overall better accessibility, which would validate the presented findings. Both monoliths orthogonally aligned to the direction of flow show a significantly decreased rate constant due to a decreased accessibility of the functionalized pore channels. Overall, the ABCD monolith in direction of flow exhibited a sixfold increase of the reaction rate constant in comparison to Amberlyst 15 as benchmark catalyst. This significant increase is a result of the improved accessibility of the reaction solution in the pore channel structure of the monolith that contains all catalytically active functional groups. In contrast, the macroporous ion exchange resin has much smaller pores in which mass transfer limitations occur to a much larger extent. In this case the mass transfer significantly limits the substrate conversion. This clearly demonstrates the advantage of the structuring of catalytic monoliths and well accessible surfaces. Of course, a direct comparison of the catalytic performance of suspended particles vs. a monolith in a batch reactor is only of limited significance. Therefore, experiments with a tubular reactor and a packing of the Amberlyst 15 were carried out and will be discussed in the following chapter.



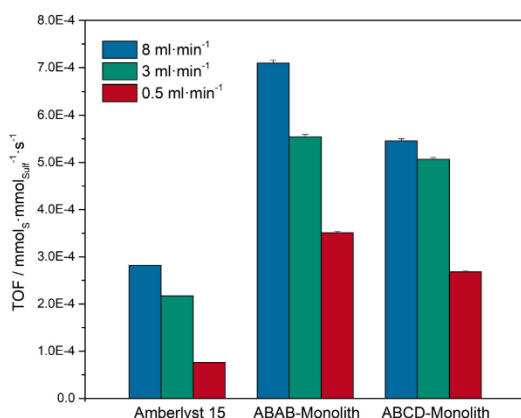
### Catalytic testing with a continuously operated reactor

For the investigation of the catalytic performance under continuous process conditions a plug flow reactor setup was used as displayed in Figure S7. The monoliths were precisely modelled to fit the tube reactors dimensions. With this convenient setup an ideal, reproducible flow through the monoliths is achieved and can be directly compared to a packed bed of the commercial Amberlyst 15 spheres. Quantification of the reaction mixture was carried out as for the batch experiments by an offline HPLC. A blank experiment without any catalyst showed no detectable conversion of sucrose.

Experiments with an ABAB-monolith, an ABCD-monolith and a packed bed of Amberlyst 15 were carried out at a temperature of 80 °C and a feed with a sucrose concentration of 50.0 g L<sup>-1</sup>. To determine the flow dependency each experiment was also repeated with three different volume flows (Figure 7). The tested monoliths were precisely tailored to the tubular reactor and sulfonated over the course of one day (Figure 4 III). The total amounts of sulfonic acid groups in the reactor based on the monoliths size and the resins mass in the catalyst bed were 13.24 mmol for Amberlyst 15, 3.3 mmol for the ABAB-monolith and 3.75 mmol for the ABCD-monolith. With the known number of acid groups and the measured conversion under stationary conditions the turn over frequency (TOF) could be calculated by Equation 2.

$$TOF = \frac{c_{50} - c_s}{N_{Sulf} \cdot t} = \frac{\dot{V} \cdot c_{50} \cdot X}{N_{Sulf}} \quad (2)$$

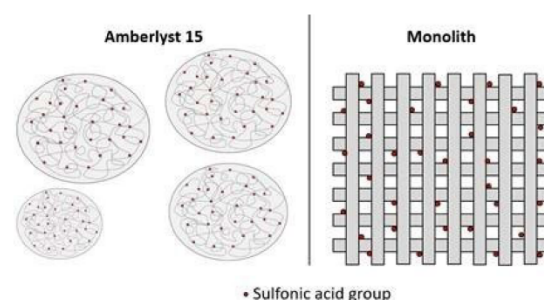
- $c_{50}$  feed concentration of sucrose  
 $c_s$  concentration of sucrose at the time  $t$   
 $N_{Sulf}$  number of catalytically active groups  
 $\dot{V}$  volume flow  
 $X$  conversion



**Figure 7.** Comparison of the TOF of the prepared monoliths with the commercial ion exchange resin Amberlyst 15 with a continuous setup at steady state conditions.

The results displayed in Figure 7 confirm the outstanding catalytic performance of the monoliths compared to the packed bed of the ion exchange resin. The TOF of the prepared monoliths clearly exceeds the TOF of the commercial catalyst Amberlyst 15. The largest difference was measured at the lowest flow rate of 0.5 mL min<sup>-1</sup>: the TOF of the ABAB-monolith was 4.6 times higher than that of the ion exchange resin while the TOF of the ABCD monolith was 3.5 times higher. With higher volume flows the difference decreases slightly. At the highest volume flow of 8 mL min<sup>-1</sup> still a 2.5 times higher TOF for the ABAB and a 1.9 times higher TOF for the ABCD structure was observed.

It has to be noted that because of the significantly higher degree of functionalization a significantly smaller amount of the Amberlyst 15 was used in order to get comparable results. Due to this, the volume of the Amberlyst 15 packing is around ten times smaller than the volume of the monoliths despite exhibiting an overall higher acid amount. To ensure a proper packing of the Amberlyst 15 the reactor length was reduced by inserting a closed filling material with a channel in the size of the tubing. The repeated continuous experiments and the batch experiments shown above, however, indicate a significantly higher catalytic activity of the monoliths in comparison to the benchmark. This can be ascribed, as mentioned above, to the much better accessibility of the functional acid groups on the surface of the pore channels while the spherical resin contains most of the functional groups within its macroporous structure with severe mass transfer limitations, as schematically displayed in Figure 8. Surprisingly, the ABAB structure shows a higher TOF in comparison to the ABCD structure. In our previous research<sup>[18]</sup> we carried out various hydrodynamic experiments and determined an up to 75% higher mean residence time of the ABCD structure in comparison to the ABAB structure for flow rates between 1–10 mL min<sup>-1</sup>. The longer residence time leads to a longer contact time and thus, to a smaller TOF, which is clearly verified by the experimental data. Besides the clear evidence of the superior catalytic performance of acidic monoliths compared to packed beds of spherical acidic ion exchange resins this influence of the pore channel structure on the flow properties demonstrates the



**Figure 8.** Schematically display of the accessibility of the sulfonic acid groups of Amberlyst 15 structure in regards to the monolithic structure.

great potential of 3D printed structured monoliths in improving the performance of catalytic monoliths.

## Conclusion

The time and cost efficient FDM-based 3D printing of common HIPS filament was successfully applied to print tailored monoliths for fixed bed reactor applications. Different methods of introducing sulfonic acid groups were tested pointing out the sulfonation at room temperature with concentrated sulfuric acid as optimal compromise. With this method a high concentration of sulfonic acid groups on the surface of the pore channels and structural integrity of the monoliths were achieved. The functionalized printed structures were compared to the commercial benchmark catalyst Amberlyst 15 in the hydrolysis of sucrose. In batch as well as in continuous process conditions the prepared monoliths showed a superior catalytic performance than the reference material due to the much better accessible functional acid groups on the surface of the pore channels and thus, avoiding severe mass transfer limitations as found for the macroporous ion exchange resin as catalyst. Also, the opportunity to tailor the pore channel structure enables a targeted optimization of the hydrodynamic properties of reactive fluids. Hence, the acquired results proof a great potential of the 3D printing in catalysis. With the presented methods, the high speed and versatility of FDM it can be directly applied to manufacture tailored catalyst with superior performance.

## Experimental Section

### Materials

Sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%), fuming sulfuric acid (oleum, 20 wt%  $\text{SO}_3$ ), hydrochloric acid (HCl, 37%), sodium hydroxide (NaOH, 98%) and 3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-1(3H)-isobenzofuranone (Phenolphthalein) were purchased from Sigma Aldrich. D(+)-Sucrose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , 99.5%), D(+)-Glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , 98%) and D(-)-Fructose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , 99.5%) were purchased from Carl Roth. HIPS filament was purchased from 3D Printshop, Berlin, and Amberlyst 15 from EMD Millipore Corporation. HCl and NaOH were diluted with deionized water to 0.01 N HCl and NaOH solution, respectively. All other chemicals were used as received.

### Printing of monoliths

The monoliths were designed with the software Autodesk Inventor®. The '.stl' files were converted into '.gcode' files with the software Renkforce Repetier® host and printed with a Renkforce RF2000 3D printer using HIPS filament. The optimized printing temperature for this filament was determined with calibration towers to be 220 °C with a heat bed temperature of 90 °C for optimal adhesion.

### Sulfonation of HIPS-monoliths and determination of the sulfonation degree

The respective printed HIPS monoliths were placed in 96 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and completely submerged. After the respective reaction times ranging from 1 hour to 7 days the reaction was stopped by removing the monoliths from the solution and subsequent washing with water until a neutral pH was achieved. The sulfonation degree was determined in accordance to the procedure described by Lei et al.<sup>[30]</sup> The respective monolith was stirred in 500 mL 0.01 N NaOH solution. 30 mL of the resulting solution was then titrated with 0.01 N HCl solution, using phenolphthalein as indicator. With the known starting concentration of NaOH and the amount of required HCl the sulfonation degree was calculated.

### Batch hydrolysis of sucrose

In a glass reactor with a 3D printed inset to fix the catalytic monoliths in the solution (see supporting information Figure S6) the respective catalyst was tested at a temperature of 79 °C and a stirring rate of 500 rpm. The initial sucrose concentration was 50 g L<sup>-1</sup> with a total volume of 150 mL.

### Continuous hydrolysis of sucrose

For this setup a tubular reactor with a diameter of 3 cm and a length of 17 cm was used in the setup as displayed in Figure S7 (see supporting information). The feed solution was pumped with flow rates of 0.5–8.0 mL min<sup>-1</sup> and an initial sucrose concentration of 50 g L<sup>-1</sup>. The direction of the flow was from bottom to top of the reactor to ensure the full immersion of the catalyst surface. The reactor was heated to 80 °C.

### HPLC characterization

A high-performance liquid chromatography (HPLC) unit type Nexera XR (Shimadzu Corporation) with an Aminex HPX-87 C Carbohydrate column (Bio Rad) was used for quantitative analysis of the reaction mixture. The column temperature was set to 80 °C and MilliQ-pure water was used as eluent with a flow rate of 0.6 mL min<sup>-1</sup>. For analysis, an online refractive index detector (RID) was used. Calibration was done with different concentration series of the sucrose, fructose and glucose solutions, respectively.

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF Grant No. 031B0678B). Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

**Keywords:** 3D printing · additive manufacturing · catalyst monolith · acid catalysis · hydrolysis

- [1] C. Fee, S. Nawada, S. Dimartino, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1333*, 18–24.
- [2] A. Daneyko, A. Hölzel, S. Khirevich, U. Tallarek, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 3903–3910.
- [3] S. Khirevich, A. Daneyko, A. Hölzel, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 4713–4722.
- [4] A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Structured catalysts and reactors*, CRC press, **2005**.
- [5] A. Daneyko, S. Khirevich, A. Hölzel, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8231–8248.
- [6] M. Klumpp, A. Inayat, J. Schwerdtfeger, C. Körner, R. F. Singer, H. Freund, W. Schwieger, *Chem. Eng. J.* **2014**, *242*, 364–378.
- [7] Y. Li, S. Chen, X. Cai, J. Hong, X. Wu, Y. Xu, J. Zou, B. H. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5695–5702.
- [8] S. Didierjean, H. P. A. Souto, R. Delannay, C. Moyne, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 1861–1874.
- [9] H. Eghbali, V. Verdoodt, L. Vankeerberghen, H. Gardeniers, G. Desmet, *Anal. Chem.* **2008**, *81*, 705–715.
- [10] N. V. Lavrik, L. C. Taylor, M. J. Sepaniak, *Lab Chip* **2010**, *10*, 1086–1094.
- [11] J. L. Williams, *Catal. Today* **2001**, *69*, 3–9.
- [12] M. Hettel, C. Antinori, O. Deutschmann, *Emiss. Control Sci. Technol.* **2016**, *2*, 188–203.
- [13] K. Iida, S. Nojima, Y. Obayashi, A. Morii, O. Naito, **2000**, US6156698 A.
- [14] J. N. Stuecker, J. E. Miller, R. E. Ferrizz, J. E. Mudd, J. Cesarano, *Ind. Eng. Chem.* **2004**, *43*, 51–55.
- [15] C. Y. Chaparro-Garnica, P. Jordá-Faus, E. Bailón-García, R. Ocampo-Pérez, C. G. Aguilar-Madera, A. Davó-Quinonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 54573–54584.
- [16] J. A. Moulijn, M. T. Kreutzer, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, *Advances in Catalysis, Vol. 54*, Elsevier, **2011**, pp. 249–327.
- [17] T. J. Schildhauer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9556–9560.
- [18] S. Hock, M. Rose, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92*, 525–531.
- [19] S. Hajimirzaee, A. M. Doyle, *Fuel* **2020**, *274*, 117848.
- [20] S. Lawson, A. Farsad, B. Adebayo, K. Newport, K. Schueddig, E. Lowrey, F. Polo-Garzon, F. Rezaei, A. A. Rownaghi, *Adv. Sustainable Syst.* **2021**, *5*, 2000257.
- [21] E. Bogdan, P. Michorczyk, *Materials* **2020**, *13*, 4534.
- [22] P. J. Kitson, M. D. Symes, V. Dragone, L. Cronin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3099–3103.
- [23] M. Guvendiren, J. Molde, R. M. Soares, J. Kohn, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2016**, *2*, 1679–1693.
- [24] A. Ambrosi, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2740–2755.
- [25] B. Utela, D. Storti, R. Anderson, M. Ganter, *J. Manuf. Process.* **2008**, *10*, 96–104.
- [26] C. Minas, D. Carnelli, E. Tervoort, A. R. Studart, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9993–9999.
- [27] X. Zhou, C.-j. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701134.
- [28] C. Parra-Cabrera, C. Achille, S. Kuhn, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 209–230.
- [29] S. Lawson, X. Li, H. Thakkar, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 6246–6291.
- [30] P. Dudek, *Arch. Metall. Mater.* **2013**, *58*, 1415–1418.
- [31] J. A. Lewis, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2193–2204.
- [32] T. Tabassum, M. Iloska, D. Scuereb, N. Taira, C. Jin, V. Zaitsev, F. Afshar, T. Kim, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 783–790.
- [33] C. R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo, A. Gil, *J. Catal.* **2016**, *334*, 110–115.
- [34] M. Zhang, L. Li, Q. Lin, M. Tang, Y. Wu, C. Ke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5154–5158.
- [35] M. R. Skorski, J. M. Esenther, Z. Ahmed, A. E. Miller, M. R. Hartings, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2016**, *17*, 89–97.
- [36] X. Sun, Y. Yan, L. Zhang, G. Ma, Y. Liu, Y. Yu, Q. An, S. Tao, *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1701626.
- [37] C. Zhu, Z. Qi, V. A. Beck, M. Luneau, J. Lattimer, W. Chen, M. A. Worsley, J. Ye, E. B. Duoss, C. M. Spadaccini, C. M. Friend, J. Biener, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaas9459.
- [38] A. Ahlawat, R. K. Sahdev, R. K. Gupta, D. Chhabra, *Nano-Electron. Phys.* **2021**, *13*.
- [39] L. P. Bressan, T. M. Lima, G. D. da Silveira, J. A. F. da Silva, *SN Appl. Sci.* **2020**, *2*, 984.
- [40] V. Tambrallimath, R. Keshavamurthy, D. Saravanabavan, P. G. Koppad, G. P. Kumar, *Compos. Commun.* **2019**, *15*, 129–134.
- [41] Y.-I. Lei, Y.-j. Luo, F. Chen, L.-h. Mei, *Polymer* **2014**, *6*, 1914–1928.
- [42] A. Al-Sabagh, Y. Moustafa, A. Hamdy, H. Killa, R. Ghanem, R. Morsi, *Egypt. J. Pet.* **2018**, *27*, 403–413.
- [43] K. Lienkamp, I. Schnell, F. Groehn, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 2066–2073.
- [44] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Springer-Verlag, **2014**.
- [45] J. E. Coughlin, A. Reisch, M. Z. Markarian, J. B. Schlenoff, *J. Polym. Sci. Part A* **2013**, *51*, 2416–2424.
- [46] B. H. Bakker, H. Cerfontain, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5451–5454.
- [47] L. Sandbrink, T. Lazaridis, M. Rose, R. Palkovits, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *267*, 198–202.
- [48] P. M. Leininger, M. Kilpatrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2891–2899.
- [49] E. Anklam, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 10–11.
- [50] H. Iloukhani, S. Azizian, N. Samadani, *Phys. Chem. Liq.* **2002**, *40*, 159–165.
- [51] K. Zajšek, A. Goršek, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2010**, *100*, 265–276.
- [52] P. W. Atkins, J. De Paula, J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*, Oxford university press, **2018**.
- [53] C. Buttersack, D. Laketic, *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 98*, Elsevier, **1995**, pp. 190–191.
- [54] H. Iloukhani, S. Azizian, N. Samadani, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *72*, 239–244.
- [55] J. Pérez-Maqueda, I. Arenas-Ligioiz, Ó. López, J. G. Fernández-Bolaños, *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *109*, 244–250.
- [56] A. Takagaki, M. Nishimura, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1195–1197.
- [57] W. Yu, K. Hidajat, A. K. Ray, *Appl. Catal. A* **2004**, *260*, 191–205.
- [58] Amberlyst 15; MSDS No. 115635 [Online]; Merck KGaA Darmstadt, Ger, **2014**. <https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA-CHEM-115635?Origin=PDP> (accessed 4/15/20).

Manuscript received: December 22, 2021  
Revised manuscript received: January 31, 2022  
Accepted manuscript online: January 31, 2022  
Version of record online: March 1, 2022

---

# ChemCatChem

Supporting Information

## **3D-Printed Acidic Monolithic Catalysts for Liquid-Phase Catalysis with Enhanced Mass Transfer Properties**

Sebastian Hock, Christof Rein, and Marcus Rose\*

Table S1: Typical properties of Amberlyst 15 dry ion-exchange resin after W. Yu et al. *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 191–205

Appearance	Hard, dry, spherical particles
Typical particle size distribution	Retained on US standard screens (%)
16 mesh	2–5
16–20 mesh	20–30
20–30 mesh	45–55
30–40 mesh	15–25
40–50 mesh	5–10
Through 50 mesh	1.0
Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	608
Moisture (by weight)	Less than 1%
Hydrogen ion concentration (meq./g dry)	4.7
Surface area (m <sup>2</sup> /g)	50
Porosity (ml pore/ml bead)	0.36
Average pore diameter (Å)	240

#### Fluiddynamic characterization/CFD simulation:

In the following experimental measurements of pressure drop and residence time are compared with CFD analysis. The experimental measurements have already been described and published in S. Hock, M. Rose, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, 92, 525-531. The CFD simulation has been carried out with ANSYS *Fluent*. The mesh needed for the simulation was based on the 3D structures as basis and attached to this work and build using ANSYS *Meshing*. Here the whole monolithic structure was used and modelled in a tubular reactor (see Figure S1). A hexahedral mesh was used for the inlets and outlets and a tetrahedral mesh for the detailed structure. The main settings used for the subsequent CFD analysis consist of the standard ANSYS *fluent* energy equation, the  $k - \epsilon$  realizable turbulence model, double precision and second order upwind. Standard ambient conditions (temperature 288.16 K, pressure 101325 pa) and standard set of parameters were used.

#### Pressure drop:

For the simulation of the pressure drop gaseous argon with the corresponding physical properties (density 1.6228 kg · m<sup>-3</sup>, viscosity 2.125 g · m<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>) was used. The volume flow was defined and the simulation iteratively optimized till a stable numerical solution could be generated. Subsequently the simulation was carried out till equilibrium convergence was achieved. The data of the pressure drop was calculated by an area-average of an orthogonal plane after the structure.

#### Residence time:

For the residence time model the liquid component was water, with the corresponding physical properties (density 998.2 kg · m<sup>-3</sup>, specific heat capacity 4182 J · kg<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>, molecular weight 18.0152 g mol<sup>-1</sup>). Another not further defined tracer component was added to the model with the same physical properties as water. First a simulation was carried out with only water for each investigated volume flow until convergence at equilibrium. Thereafter a time-dependent solver was used to enable a sequential solution. At time t=0 100% of volume flow was switch from water to tracer for a puls of 1s. Subsequently the simulation was carried out and the trace concentration of the orthogonal plane at the reactor exit was recorded in dependence of the time. With this data the residence time distribution and the average residence time could be calculated.

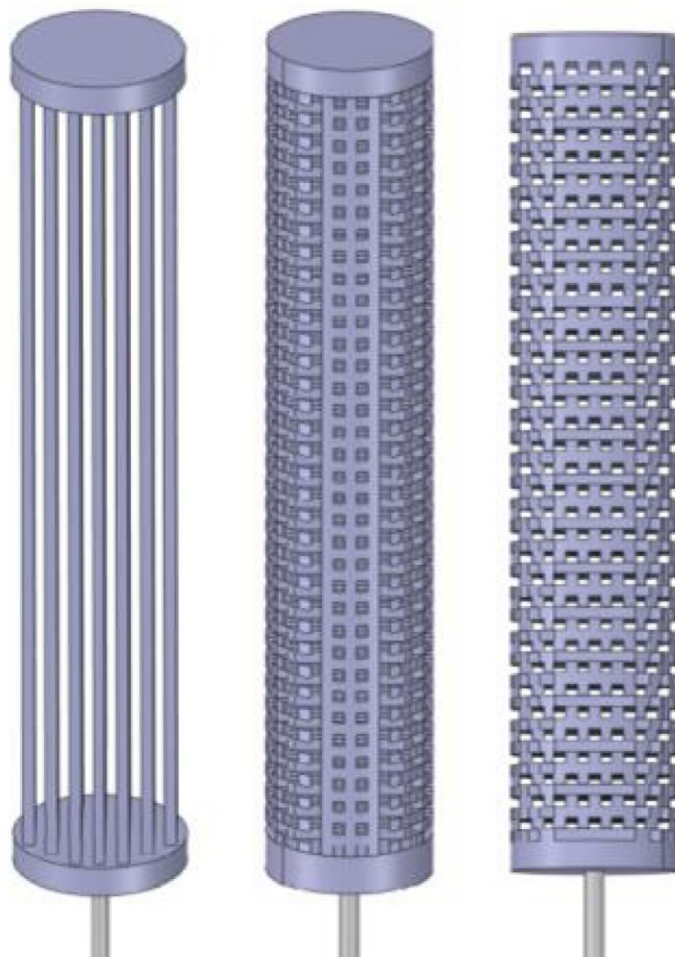
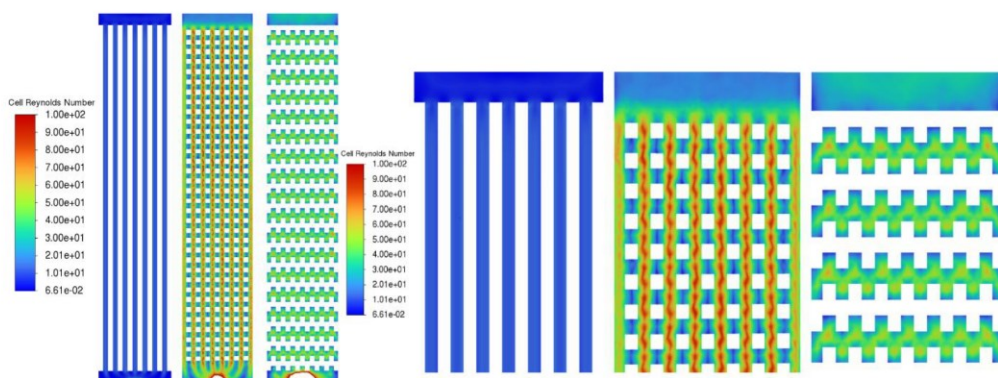


Figure S1: Fluid areas of the monolithic structures inside a tubular reactor as basis of a CFD simulation. From left to right: monolith with straight channels, ABAB structured monolith, ABCD structured monolith.



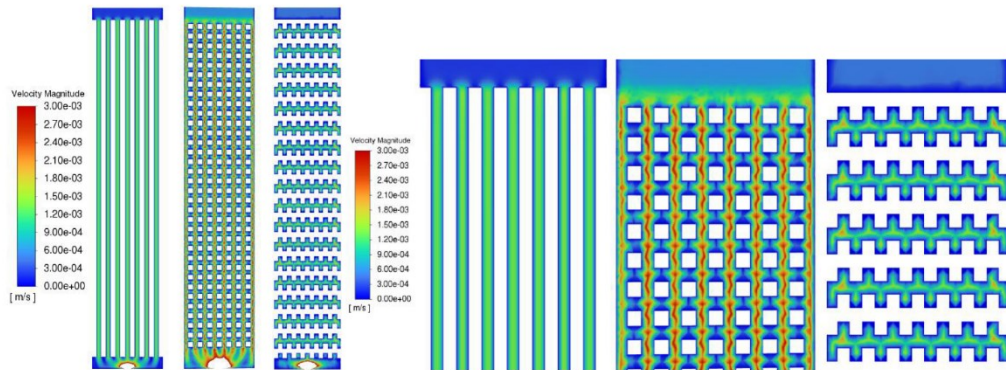


Figure S2: The data shows the vertical cross-section of the monoliths with the cell Reynolds number (top) as well as the cell velocity magnitude (bottom) derived from the CFD simulation with water as fluid and a volumetric flow rate of  $10 \text{ mL min}^{-1}$ . On the left the full profile is shown while a zoom-in is presented on the right, respectively. It clearly demonstrates improved convection and mixing in the more complex channel geometries with the highest gradients in the ABAB monolith while the ABCD monolith with the non-linear channel geometry shows a more homogenous flow with increased Reynolds numbers and turbulence.

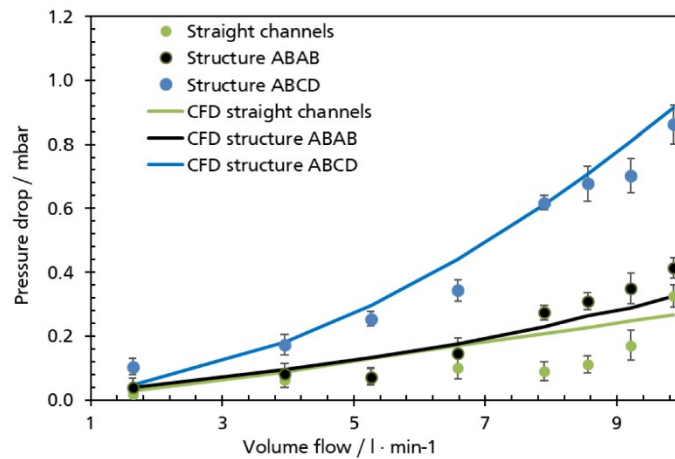


Figure S3: Experimental and via CFD simulated data for the pressure drop of the presented monolith used for the continuous experiments. As a reference the data of a monolith with straight channels is shown additionally.

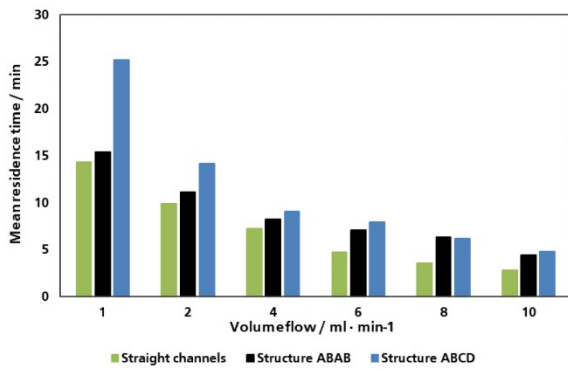


Figure S4: Experimental data for the mean residence time of the presented monolith used for the continuous experiments. As a reference the data of a monolith with straight channels is shown additionally.

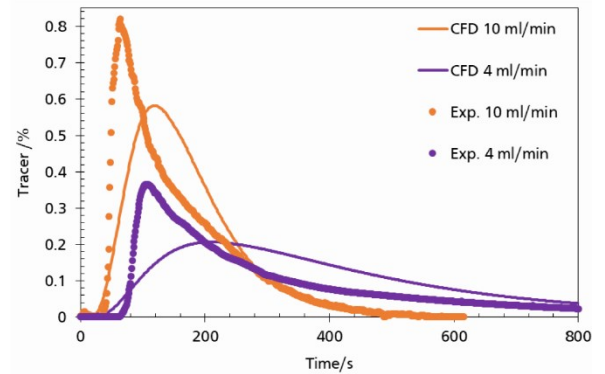


Figure S5: exemplary detail comparison of the exp. and CFD simulated residence time distribution of structure ABAB for 4 and 10 ml/min.

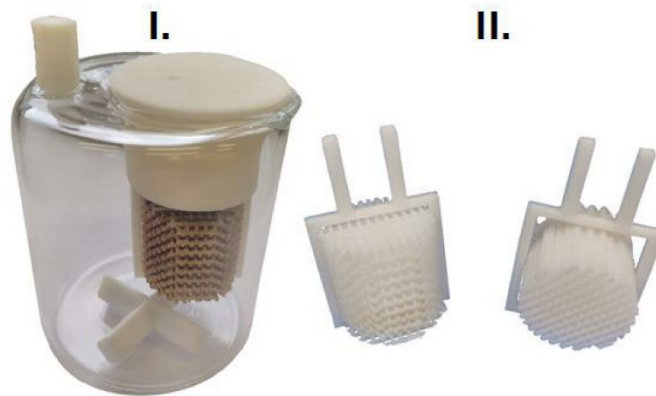


Figure S6: Stirred batch setup for sucrose hydrolysis (I.), contacting a monolith holder (II.) which enables an orthogonal or parallel alignment in regards to the flow direction.



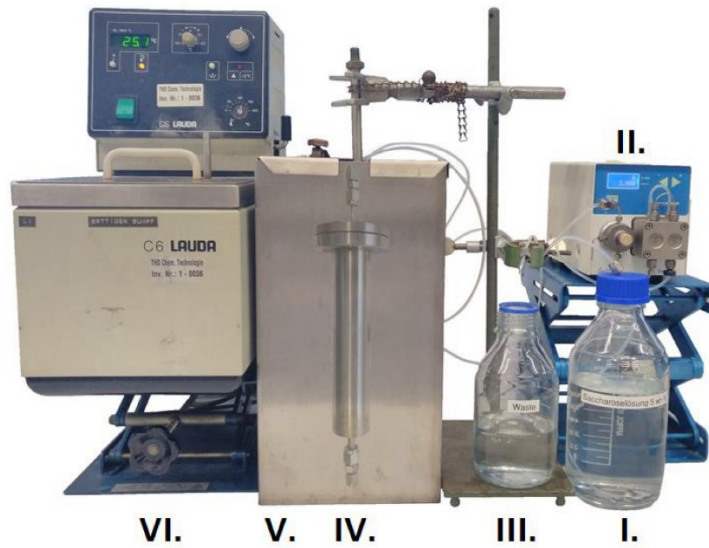


Figure S7: Setup for continuous experiments, consisting of a feed containing a sucrose solution (I.); HPLC pump (II.); product container (III.), a tubular reactor (IV.) which immersed fully inside a water bath (V.) heated and kept under isothermal conditions by a thermostat (VI.).

---

## 5. Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Konzepte zur Optimierung und Effizienzsteigerung der selektiven Acetylen-Hydrierung vorgestellt. Eine große Chance wurde in der *front-end* Prozessintegration gesehen. Die Vorteile und Risiken, primär durch hohe Wasserstoffkonzentrationen, sollten in dieser Arbeit genau quantifiziert werden. Aus diesem Grund wurde eine komplexe Laboranlage aufgebaut, deren primäres Ziel die Untersuchung der *front-end* Acetylen-Hydrierung unter möglichst industrienahen Bedingungen war. Durch die Verwendung diverser Spezialgasgemische in Kombination mit einem MFC-Netzwerk war die präzise Regulierung variabler Feed-Konzentration und Volumenströme von bis zu  $120 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  möglich. Die *Advanced* TEMKIN Reaktoren wurden an die Katalysatorgeometrien angepasst, wodurch über den definierten Ringspalt lineare Fließgeschwindigkeiten von bis zu  $9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  eingestellt werden konnten. Auch Temperaturen von über  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und Druck bis zu 35 bar waren mit diesem Setup möglich, sodass in allen Bereichen die Parameter industrieller Reaktoren abgebildet werden konnten. Entsprechende Sicherheitsvorrichtungen für einen automatisierten Dauerbetrieb, selbst unter Extrembedingungen, wurden implementiert. Mit Hilfe pneumatisch gesteuerter Drei-Wege-Hähne konnten automatisierte Messungen der Feed-Zusammensetzung und des Reaktionsfortschrittes nach dem zweiten und nach dem letzten Reaktor im laufenden Betrieb erfolgen. Die Analyse erfolgte mittels einer online GC in hoher Auflösung. Durch die optimierte Analytik war die Quantifizierung der Reaktanten bis in den ppm-Bereich und die Entwicklung der Nebenproduktbildung inklusiver  $\text{C}_4$ -Spezies möglich. Die mit dieser Anlage generierten Messdaten eignen sich für die Erstellung detaillierter Kinetiken, welche über die Grundoperationen hinaus Vorhersagen zur optimalen Reaktionsführung und zur Vermeidung potentiell gefährlicher Reaktionsverläufe zulassen.

Ein weiteres großes Thema dieser Arbeit bestand in der Entwicklung von Katalysatoren für die selektive Acetylen-Hydrierung. Ein Fokus lag in der Erforschung einer günstigeren und nachhaltigeren Alternative zu den gängigen Palladium-basierten Systemen. Dies war mit der Entwicklung von Eisen-Nanopartikeln erfolgreich. Die Eisen-Nanopartikel wurden aus Eisenbromid mit Natrium in flüssigem Stickstoff synthetisiert und zeigten eine hohe Aktivität unter industriellen Reaktionsbedingungen. Die anfänglich geringe Selektivität, konnte durch die Zugabe von CO deutlich verbessert und präzise reguliert werden. Die durchgeführten Analysen der Eisen-Nanopartikel vor und nach 32 Stunden unter Reaktionsbedingungen waren identisch, was auf eine grundsätzliche Stabilität und somit eine Eignung für diese Reaktion hindeutet. Einzig eine Agglomeration der Partikel nach der Reaktion wurde beobachtet. Dies könnte jedoch an dem Temperaturprogramm liegen und muss näher untersucht werden. In Summe sind diese ersten Ergebnisse von unbehandelten, ungeträgerten Eisen-Nanopartikeln als äußerst vielversprechend zu bewerten.

Neben der Suche nach Alternativen zu den etablierten Katalysatoren für die selektive Acetylen-Hydrierung, wurde auch daran gearbeitet palladiumbasierte Katalysatoren zu optimieren und die benötigten Palladiummengen zu reduzieren. Durch die Verwendung der metallorganischen Gerüstverbindung  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  konnte ein äußerst aktiver und

---

selektiver Katalysator gefunden werden. Bei dem Einsatz in Pulverform wurde jedoch eine Zersetzung der MOF-Struktur unter Reaktionsbedingungen festgestellt, was eine weitere Optimierung erforderlich machte. Mit der Immobilisierung auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pellets als Schalenkatalysatoren konnten diese Stabilität deutlich verbessert werden. Auch nach über 60 Stunden unter Reaktionsbedingungen konnte mittels spezieller, zerstörungsfreier XPS-Messungen gezeigt werden, dass das Palladium nach wie vor als Teil der MOF-Gerüststruktur vorliegt. Durch die Optimierung des [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems wurde darüber hinaus die katalytische Leistungsfähigkeit deutlich verbessert. Ein direkter Vergleich mit einem aktuellen Industriekatalysator zeigte ein äußerst kompetitives Verhalten des geträgerten Pd-MOFs, mit vergleichbaren Acetylen-Umsätzen und sogar besseren Ethan-Selektivitäten. Aus diesem Grund wurde das Konzept des [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysators für die selektive Acetylen-Hydrierung zum Patent angemeldet.

Die entscheidende Wechselwirkung zwischen Aktivkomponente und Träger, welche im vorherigen Beispiel zu einer starken Leistungs- und Stabilitätssteigerung führte, waren der Anlass zur Erforschung verbesserter und neuartiger Trägersystemen. Hierbei wurde auf die Kombination von computergenerierten 3D-Modellen gesetzt, welche mittels CFD-Simulation verbessert und über additive Fertigung hergestellt wurden. Mit dieser Methodik wurden vier monolithische Strukturen erzeugt, welche in experimentellen Messungen eine variable Verweilzeitverteilung unter reduziertem Druckverlust bewiesen. Anschließend wurden verschiedene Ansätze getestet, poröse Materialien in die 3D-Monolithe zu integrieren und Strukturen mit hierarchischer Porosität zu erzeugen. Erfolgreich erwies sich die Herstellung eines Kompositfilaments, bestehend aus HCP, PS und PVA. Nach dem Druck der Geometrie wurde anschließend das PVA ausgewaschen, wodurch eine Zugänglichkeit des HCP realisiert wurde. Auf diese Weise war es möglich komplexe Geometrien mit hierarchischer Porosität und einer zugänglichen BET-Oberfläche von über 171 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> anzufertigen.

Für die Evaluierung der Leistungsfähigkeit der Katalysatormonolithe wurde als Benchmarkreaktion die Hydrolyse von Saccharose gewählt. Für die katalytische Aktivierung wurde eine geeignete Methode gefunden, welche auf der Sulfonierung von PS basiert. Demensprechend wurden Monolithe aus PS 3D-gedruckt und reproduzierbar mit bis zu 0.7 mmol · g<sup>-1</sup> Sulfonsäuregruppen funktionalisiert. Als Referenz wurde der kommerzielle Katalysator Amberlyst 15 verwendet. Im direkten Vergleich, in einem kontinuierlichen Rohrreaktor-Setup, wurde der Umsatz von Saccharose bei 80 °C unter verschiedenen Volumenströmen bestimmt. Die angefertigten Katalysatormonolithe zeigten hierbei eine deutlich höhere TOF als die kommerzielle Referenz und bestätigten so das Grundkonzept für dieses Design.

In Summe konnten in dieser Arbeit diverse Möglichkeiten zur Steigerung der Effizienz und Nachhaltigkeit der selektiven Acetylen-Hydrierung vorgestellt werden. Durch die Wahl möglichst industrieller Untersuchungsparameter sollte eine Übertragbarkeit auf die chemische Industrie gewährleistet sein. Zudem wurde ein Konzept für die Entwicklung angepasster und optimierter monolithischer Katalysatoren vorgestellt, welches als Basis für eine neue Generation an Katalysatorsystemen dienen könnte.

---

## 6. Ausblick

---

Das Konzept der Eisen-Nanopartikel als Alternative zu Palladium ist äußerst zukunftsweisend und eine Weiterentwicklung wünschenswert. Hierfür sollten die katalytischen Untersuchungen vertieft und optimierte Reaktionsparameter gefunden werden. Dies sollte sich von der Variation der Temperatur, des Drucks und der Katalysatormenge bis hin, auf die ideale Zugabe von CO erstrecken. Eine detaillierte kinetische Untersuchung könnte zudem neue mechanistische Effekte offenbaren, durch deren Kenntnis die katalytische Leistungsfähigkeit des Systems weiter verbessert werden könnte. Das größte Potential wird vermutlich auch hier in der Entwicklung eines angepassten Trägersystems liegen. Die beobachtete Agglomeration der Partikel könnte so umgangen und die Widerstandsfähigkeit des Eisenkatalysators gegen beispielsweise Sauerstoff erhöht werden. Auch die generelle Handhabung könnte durch einen geeigneten Träger optimiert und der potentielle Einsatz in der Industrie realisiert werden. Darüber hinaus sollte unter Aspekten der Aufskalierung und der Nachhaltigkeit eine alternative Synthesemethode der Eisen-Nanopartikel gefunden werden.

Der entwickelte  $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ -Schalenkatalysator ist bereits in seiner jetzigen Form kompetitiv gegenüber einem aktuellen Industriekatalysator. Dennoch sollte auch dieses System weiterentwickelt werden. Insbesondere eine Variation der Schichtdicke und der Beschichtungsmethode könnte zu einer Reduktion der benötigten MOF-Menge und somit auch der Menge an Palladium führen. Interessant wäre auch die Modifizierung oder Variation des organischen Linkers. Möglicherweise könnten die Aktivzentren oder aber die Porenstruktur dahingehend weiterentwickelt werden, dass eine zusätzliche Aktivitätssteigerung oder Selektivitätsverbesserung möglich ist. Zudem könnte auch hier eine detaillierte kinetische Untersuchung neue mechanistische Effekte offenbaren und dabei helfen, ideale Reaktionsbedingungen zu finden.

Das größte Potential dieser Arbeit besteht in der Anwendung des erarbeiteten Konzepts zur Herstellung angepasster Katalysatormonolithe in der selektiven Acetylen-Hydrierung. Besonders in dieser Reaktion könnten die nachgewiesenen Vorteile der entwickelten monolithischen Katalysatoren zu einer deutlichen Effizienzsteigerung führen. Als nächster Schritt würde sich der Druck von optimierten Trägersystemen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anbieten. Der in dieser Arbeit verwendete polymerbasierte 3D-Druck könnte für die Acetylen-Hydrierung ungeeignet sein, wobei vermutlich nicht die Reaktionstemperaturen sondern die Zusammensetzung des Feeds problematisch wären. Die Reaktanten könnten beispielsweise zum Quellen der verwendeten Polymerstruktur führen. Diese potentielle Problematik würde mit Monolithen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  umgangen werden. Anschließend müsste eine geeignete Methode der Aktivierung gefunden werden. Dies könnte analog zu den Arbeiten des Pd-MOFs Schalenkatalysators durch eine vergleichbare Beschichtungsmethode erfolgen. Die Kombination der in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren mit den optimierten Trägersystemen würde eine enorme Chance für die selektive Acetylen-Hydrierung bieten.

---

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
BCMA	Bis(chloromethyl)anthracene
BCMBP	Bis(chloromethyl)-1,1 -biphenyl
BET	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller
CAD	Computer Aided Design
CFD	Computational Fluid Dynamics
CSTR	kontinuierlicher Rührkesselreaktor
DCX	Dichloroxylene
DFT	Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen
DMF	Dimethylformamid
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
GC	Gaschromatographie
HCP	Hypercrosslinked-Polymers
HDPE	High Density Polyethylen
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDPE	Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MFC	Massendurchflussregler
MOF	Metal-Organic-Frameworks
MSI	Metal – Support Interaction
NMP	N-Methylpyrrolidon
OMS	Open Metal Site
PFR	Plug-Flow-Reaktor
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOF	Turn over frequency
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRF	Röntgenfluoreszenzspektroskopie

---

---

## Symbolverzeichnis

---

Symbol	Bedeutung
$\phi$	Thiele-Modul
$\eta$	Katalysatornutzungsgrad
$c_s$	Konzentration an der Oberfläche
$D_{eff}$	effektive Diffusionskoeffizient
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$n$	Reaktionsordnung
$r$	Pellet-Radius

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1. Übersicht der wichtigsten Herstellungs- und Verwendungsmöglichkeiten von Ethylen. In Anlehnung an <sup>[13]</sup> und <sup>[9]</sup> .....	3
Abbildung 2. Darstellung der häufigsten Haupt-, Neben- und Folgeprodukte der Acetylenhydrierung.....	4
Abbildung 3: Position des <i>tail-end</i> Acetylen-Hydrierreaktors in einer vereinfachten Downstream Aufarbeitung eines typischen Steamcrackers. In Anlehnung an <sup>[2]</sup> .....	5
Abbildung 4: Position des <i>front-end</i> Acetylen-Hydrierreaktors in einer vereinfachten Downstream Aufarbeitung eines typischen Steamcrackers. In Anlehnung an <sup>[2]</sup> .....	6
Abbildung 5: Nachgewiesene Acetylen- und Ethylen-Oberflächenspezies an Palladium-Katalysatoren. In Anlehnung an <sup>[38]</sup> .....	7
Abbildung 6: Reaktionsmechanismus der Acetylenhydrierung nach Bond. <sup>[25]</sup> .....	7
Abbildung 7: Darstellung der drei Aktivzentren nach Borodzinski et al. In Anlehnung an <sup>[2, 45]</sup> .....	8
Abbildung 8: a) Zusammenhang der verschiedenen Arten von Wasserstoff und ihrer Beladung mit der Reaktionsgeschwindigkeit bei 298 K. <sup>[24]</sup> b) Schematische Darstellung des Wasserstoffaustrags aus dem Palladium und anschließender Reaktion. c) Links: Pd(111) Fläche im kubisch-flächenzentrierten Gitter; Rechts: maximal besetzte Oktaederlücken für ein H/Pd-Verhältnis von Eins. <sup>[39]</sup> .....	9
Abbildung 9: Schematische Darstellung der selektiven und unselektiven Beeinflussung und Betriebsweise des Palladiumkatalysators. <sup>[55]</sup> .....	10
Abbildung 10: Schematische Darstellung unterschiedlicher Partikelgrößen und Morphologie, wobei die exponierten Facetten farbig hervorgehoben sind (links). Kontrolle der Metall-Träger-Interaktionsfläche durch Variation der Nanopartikelgröße. <sup>[94]</sup> .....	12
Abbildung 11: Katalysatorforschung für die selektive Acetylen-Hydrierung: Netzdiagramm über das Zusammenspiel der wichtigsten theoretischen Indikatoren für die Aktivität -die Adsorptionsenergie von Acetylen [ $E_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_2)$ ] und die Aktivierungsenergie der $\text{H}_2$ -Dissoziation-, die Selektivität -die Adsorptionsenergie von Ethylen [ $E_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ] und die Ensemblegröße [ $A_{\text{ensemble}}$ ]-, und der Stabilität -die Seigerungsenergie [ $E_{\text{seg}}$ ]-. Der blau gefärbte Bereich zeigt den Zusammenhang für das sehr gute $\text{Pd}_3\text{S}$ -Katalysatorsystem. <sup>[60]</sup> .....	13
Abbildung 12. Drei mögliche Wege <i>Hyper-crosslinked Polymere</i> herzustellen. 1. <i>Post crosslinking</i> Methode. 2. Direkte Polykondensation am Beispiel von Dilithiumphenylbenzol 3. Verwendung eines externen Crosslinkers hier Dimethoxymethan an Benzol. In Anlehnung an <sup>[113]</sup> .....	15
Abbildung 13. Schematische Darstellung der verschiedenen Aktivzentren-Arten von Metallorganische-Gerüststrukturen. In Anlehnung an <sup>[122]</sup> .....	16

---

---

Abbildung 14: Darstellung repräsentativer MOFs. <sup>[137]</sup> .....	17
Abbildung 15. Darstellungen der metallorganischen Gerüstverbindung [Pd(2-pymo) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .....	18
Abbildung 16. Schematische Darstellung des Querschnittes der verbreiteten Aktivkomponentenprofile industrieller Katalysatoren. ....	19
Abbildung 17: a) Schematische Darstellung der Entkopplung von interpartikulärem Abstand und Diffusionslänge bei Monolithen. b) Verschiedene Möglichkeiten der chemischen Aktivierung von Monolithen. In Anlehnung an <sup>[179]</sup> .....	22
Abbildung 18: Schematischer Ablauf des Herstellungsverfahrens der additiven Fertigung.....	23
Abbildung 19: Funktionsprinzip des <i>Fused Deposition Modeling</i> 3D-Druckverfahren.....	23
Abbildung 20: Schematischer Aufbau des <i>Advanced</i> TEMKIN-Reaktors (links). Exaktes CAD-Modell und physisches Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten <i>Advanced</i> TEMKIN-Reaktors (rechts).....	26



---

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] D. Arapov, *Theor Found Chem Eng* **2020**, *54*, 357-369.
- [2] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal Rev* **2006**, *48*, 91-144.
- [3] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal Rev* **2008**, *50*, 379-469.
- [4] F. Jamil, M. Aslam, H. Ala'a, A. Bokhari, S. Rafiq, Z. Khan, A. Inayat, A. Ahmed, S. Hossain, M. S. Khurram, *Rev Chem Eng* **2022**, *38*, 185-207.
- [5] Y. Gao, L. Neal, D. Ding, W. Wu, C. Baroi, A. M. Gaffney, F. Li, *ACS Catal* **2019**, *9*, 8592-8621.
- [6] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 6683-6691.
- [7] T. Watari, K. Nansai, K. Nakajima, *Resour Conserv Recycl* **2020**, *155*, 104669.
- [8] B. Mishra, S. Gostu, *Front Chem Sci Eng* **2017**, *11*, 483-496.
- [9] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, *Technische chemie*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [10] R. Hou, *Catalytic and Process Study of the Selective Hydrogenation of Acetylene and 1, 3-butadiene*, Springer, **2017**.
- [11] W. R. True, *Oil Gas J* **2013**, *111*, 90-95.
- [12] J. G. r. S. S. Maia, R. B. o. Demuner, A. R. Secchi, P. a. A. Melo, R. W. d. Carmo, G. S. a. Gusmão, *Ind Eng Chem Res* **2018**, *57*, 6401-6416.
- [13] V. Hulea, *ACS Catal* **2018**, *8*, 3263-3279.
- [14] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Catal Commun* **2015**, *72*, 170-173.
- [15] Z. Zhang, S. B. Peh, Y. Wang, C. Kang, W. Fan, D. Zhao, *Angew Chem Int Ed* **2020**, *59*, 18927-18932.
- [16] R. Yang, E. Kikkinides, *AlChE J* **1995**, *41*, 509-517.
- [17] J. M. Lee, J. Palgunadi, J. H. Kim, S. Jung, Y.-s. Choi, M. Cheong, H. S. Kim, *PCCP* **2010**, *12*, 1812-1816.
- [18] Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5983-5992.
- [19] W.-J. Kim, S. H. Moon, *Catal Today* **2012**, *185*, 2-16.
- [20] M. Kuhn, *Der Advanced TEMKIN-Reaktor: Ein hochentwickeltes Reaktorsystem und seine Anwendung in der Testung und Optimierung von Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen*, Technische Universität **2016**.
- [21] J. Gislason, W. Xia, H. Sellers, *J Phys Chem A* **2002**, *106*, 767-774.
- [22] T. D. Shittu, O. B. Ayodele, *Front Chem Sci Eng* **2022**, 1-29.
- [23] A. J. McCue, J. A. Anderson, *Front Chem Sci Eng* **2015**, *9*, 142-153.
- [24] Z. Wang, Q. Luo, S. Mao, C. Wang, J. Xiong, Z. Chen, Y. Wang, *Nano Res* **2022**, 1-19.
- [25] G. Bond, D. Dowden, N. Mackenzie, *Trans Faraday Soc* **1958**, *54*, 1537-1546.
- [26] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 470-476.
- [27] K. Tamaru, *Bull Chem Soc Jpn* **1950**, *23*, 180-184.
- [28] K. Tamaru, *Bull Chem Soc Jpn* **1950**, *23*, 184-186.
- [29] P. Naumann, *Selektive C<sub>2</sub>-Tail-End-Hydrierung im adiabaten Versuchsreaktor: Möglichkeiten der Ausbeutesteigerung und kinetisches Modell unter Berücksichtigung höherer Nebenprodukte*, Dissertation, Halle (Saale), Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2020**.

- [30] T. Herrmann, *Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen*, Technische Universität Darmstadt **2014**.
- [31] M. T. Ravanchi, S. Sahebdehfar, S. Komeili, *Rev Chem Eng* **2018**, *34*, 215-237.
- [32] A. Pachulski, *Evaluierung der Eigenschaften von industriellen Selektivhydrierkatalysatoren*, Technische Universität Darmstadt **2009**.
- [33] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. K. Kim, S. H. Moon, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *360*, 38-42.
- [34] D. Mei, P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J Catal* **2006**, *242*, 1-15.
- [35] H. Molero, D. Stacchiola, W. Tysoe, *Catal Lett* **2005**, *101*, 145-149.
- [36] M. J. Vincent, R. D. Gonzalez, *Appl Catal A: Gen* **2001**, *217*, 143-156.
- [37] J. Lynch, T. B. Flanagan, *J Phys Chem* **1973**, *77*, 2628-2634.
- [38] A. Bos, K. Westerterp, *Chem Eng Process* **1993**, *32*, 1-7.
- [39] L. L. Jewell, B. H. Davis, *Appl Catal A: Gen* **2006**, *310*, 1-15.
- [40] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Appl Catal A: Gen* **2012**, *445*, 107-120.
- [41] W. T. McGown, C. Kemball, D. A. Whan, *J Catal* **1978**, *51*, 173-184.
- [42] J. Margitfalvi, L. Gucci, A. Weiss, *React Kinet Catal Lett* **1981**, *15*, 475-479.
- [43] H. Aduriz, P. Bodnariuk, M. Dennehy, C. Gigola, *Appl Catal* **1990**, *58*, 227-239.
- [44] P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J Phys ChemB* **2005**, *109*, 12449-12466.
- [45] A. Borodziński, A. Cybulski, *Appl Catal A: Gen* **2000**, *198*, 51-66.
- [46] P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J Phys ChemB* **2003**, *107*, 2009-2017.
- [47] X. Xie, X. Song, W. Dong, Z. Liang, C. Fan, P. Han, *Chin J Chem* **2014**, *32*, 631-636.
- [48] D. Teschner, J. Borsodi, Z. Kis, L. Szentmiklósi, Z. Révay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Torres, P. Sautet, *J Phys ChemC* **2010**, *114*, 2293-2299.
- [49] M. W. Tew, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven, *J Phys ChemC* **2009**, *113*, 15140-15147.
- [50] D. Teschner, E. Vass, M. Hävecker, S. Zafeirotos, P. Schnörch, H. Sauer, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Chamam, A. Wootsch, *J Catal* **2006**, *242*, 26-37.
- [51] D. Duca, G. Barone, Z. Varga, *Catal Lett* **2001**, *72*, 17-23.
- [52] A. Fási, J. T. Kiss, B. Török, I. Pálinkó, *Appl Catal A: Gen* **2000**, *200*, 189-200.
- [53] P. Albers, K. Seibold, G. Prescher, H. Müller, *Appl Catal A: Gen* **1999**, *176*, 135-146.
- [54] M. Larsson, J. Jansson, S. Asplund, *J Catal* **1998**, *178*, 49-57.
- [55] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, *320*, 86-89.
- [56] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sørensen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Angew Chem Int Ed* **2008**, *47*, 9299-9302.
- [57] M. Wilde, K. Fukutani, W. Ludwig, B. Brandt, J. H. Fischer, S. Schauer mann, H. J. Freund, *Angew Chem* **2008**, *120*, 9430-9434.
- [58] D. Teschner, Z. Révay, J. Borsodi, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Milroy, S. D. Jackson, D. Torres, P. Sautet, *Angew Chem* **2008**, *120*, 9414-9418.
- [59] M. Rose, T. Mitsui, J. Dunphy, A. Borg, D. Ogletree, M. Salmeron, P. Sautet, *Surf Sci* **2002**, *512*, 48-60.
- [60] D. Albani, M. Shahrokhi, Z. Chen, S. Mitchell, R. Hauert, N. López, J. Pérez-Ramírez, *Nat Commun* **2018**, *9*, 1-11.
- [61] V. Morris, L. Ryerson, *J Phys Chem* **2002**, *31*, 1332-1337.
- [62] P. Sabatier, Elsevier publishing company, Amsterdam, **1966**.

- 
- [63] H. W. Fleming, *Ind Eng Chem* **1951**, *43*, 1978-1986.
- [64] F. Kirsch, S. Shull, *Ind Eng Chem Product Research and Development* **1963**, *2*, 48-52.
- [65] D. L. Trimm, N. W. Cant, I. O. Liu, *Catal Today* **2011**, *178*, 181-186.
- [66] W. H. Ross, J. B. Culbertson, J. Parsons, *Ind Eng Chem* **1921**, *13*, 775-778.
- [67] H. C. Andersen, A. J. Haley, W. Egbert, *Ind Eng Chem* **1960**, *52*, 901-904.
- [68] B. Collins, **1978**.
- [69] N. A. Khan, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Catal Lett* **2006**, *108*, 159-164.
- [70] A. J. McCue, A. M. Shepherd, J. A. Anderson, *Catal Sci Technol* **2015**, *5*, 2880-2890.
- [71] Y. Han, D. Peng, Z. Xu, H. Wan, S. Zheng, D. Zhu, *Chem Commun* **2013**, *49*, 8350-8352.
- [72] M. R. Ball, K. R. Rivera-Dones, E. B. Gilcher, S. F. Ausman, C. W. Hullfish, E. A. Lebrón, J. A. Dumesic, *ACS Catal* **2020**, *10*, 8567-8581.
- [73] D. Albani, M. Capdevila-Cortada, G. Vilé, S. Mitchell, O. Martin, N. López, J. Pérez-Ramírez, *Angew Chem Int Ed* **2017**, *56*, 10755-10760.
- [74] H. Chen, Z. Li, Z. Qin, H. J. Kim, H. Abroshan, G. Li, *ACS Appl Nano Mater* **2019**.
- [75] X. Hua, Y. Zheng, Z. Yang, L. Sun, H. Su, T. Murayama, C. Qi, *Top Catal* **2020**.
- [76] H. Imamura, K. Igawa, Y. Kasuga, Y. Sakata, S. Tsuchiya, *J Chem Soc, Faraday Trans* **1994**, *90*, 2119-2124.
- [77] Y. Niu, X. Huang, Y. Wang, M. Xu, J. Chen, S. Xu, M.-G. Willinger, W. Zhang, M. Wei, B. Zhang, *Nat Commun* **2020**, *11*, 1-9.
- [78] Y. Cao, H. Zhang, S. Ji, Z. Sui, Z. Jiang, D. Wang, F. Zaera, X. Zhou, X. Duan, Y. Li, *Angew Chem* **2020**, *132*, 11744-11749.
- [79] Z. Xu, S. Zhou, M. Zhu, *Catal Commun* **2021**, *149*, 106241.
- [80] A. A. Shesterkina, L. M. Kustov, A. A. Strelakova, V. B. Kazansky, *Catal Sci Technol* **2020**, *10*, 3160-3174.
- [81] M. Armbruster, K. Kovnir, J. Grin, R. Schlogl, P. Gille, M. Heggen, M. Feuerbacher, Google Patents, **2014**.
- [82] B. Huang, T. Wang, Z. Yang, W. Qian, J. Long, G. Zeng, C. Lei, *ACS Sustain Chem Eng* **2017**, *5*, 1668-1674.
- [83] X. Shi, Y. Lin, L. Huang, Z. Sun, Y. Yang, X. Zhou, E. Vovk, X. Liu, X. Huang, M. Sun, *ACS Catal* **2020**, *10*, 3495-3504.
- [84] C. Lu, A. Zeng, Y. Wang, A. Wang, *ACS Omega* **2021**, *6*, 3363-3371.
- [85] C. A. Witham, W. Huang, C.-K. Tsung, J. N. Kuhn, G. A. Somorjai, F. D. Toste, *Nat Chem* **2010**, *2*, 36-41.
- [86] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *RSC Adv* **2012**, *2*, 16-58.
- [87] S. H. Joo, J. Y. Park, J. R. Renzas, D. R. Butcher, W. Huang, G. A. Somorjai, *Nano Lett* **2010**, *10*, 2709-2713.
- [88] M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. Mayrhofer, M. Arenz, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 17428-17433.
- [89] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem Rev* **2005**, *105*, 1025-1102.
- [90] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett* **2007**, *7*, 3097-3101.
- [91] G. Bauer, D. Ongari, D. Tiana, P. Gäumann, T. Rohrbach, G. Pareras, M. Tarik, B. Smit, M. Ranocchiari, *Nat Commun* **2020**, *11*, 1059.

- [92] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [93] M. Zhao, K. Yuan, Y. Wang, G. Li, J. Guo, L. Gu, W. Hu, H. Zhao, Z. Tang, *Nature* **2016**, *539*, 76-80.
- [94] S. Mitchell, R. Qin, N. Zheng, J. Pérez-Ramírez, *Nat Nanotechnol* **2021**, *16*, 129-139.
- [95] R. V. Maligal-Ganesh, Y. Pei, C. Xiao, M. Chen, T. W. Goh, W. Sun, J. Wu, W. Huang, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3022-3029.
- [96] Q. Guan, J. Zhang, L. He, R. Miao, Y. Shi, P. Ning, *ACS Sustain Chem Eng* **2020**, *8*, 11638-11648.
- [97] B. Bal'zhinimaev, E. Paukshtis, E. Kovalev, *Catal Ind* **2020**, *12*, 56-65.
- [98] M. a. Tejada-Serrano, M. Mon, B. Ross, F. Gonell, J. s. Ferrando-Soria, A. Corma, A. Leyva-Pérez, D. Armentano, E. Pardo, *J Am Chem Soc* **2018**, *140*, 8827-8832.
- [99] S. Opelt, S. Türk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, *Catal Commun* **2008**, *9*, 1286-1290.
- [100] K. Choe, F. Zheng, H. Wang, Y. Yuan, W. Zhao, G. Xue, X. Qiu, M. Ri, X. Shi, Y. Wang, *Angew Chem* **2020**, *132*, 3679-3686.
- [101] X. Li, L. Song, D. Gao, B. Kang, H. Zhao, C. Li, X. Hu, G. Chen, *Chem Eur J* **2020**, *26*, 4419-4424.
- [102] S. Xue, H. Jiang, Z. Zhong, Z.-X. Low, R. Chen, W. Xing, *Microporous Mesoporous Mater* **2016**, *221*, 220-227.
- [103] C. R. Second, E. Edition, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook Of Heterogeneous Catalysis*, W.-V. V. G. KGaA, Co, **2008**.
- [104] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook Of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim Germany, **2008**.
- [105] F. Schüth, *Chem Ing Tech* **2010**, *82*, 769-777.
- [106] L. Rübenach, *Neuartige poröse Polymere für die selektive Stofftrennung durch Adsorption und Nanofiltration*, Technische Universität Darmstadt **2021**.
- [107] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscow, R. Pierotti, T. Siemieniewska, J. Rouquerol, *Pure Appl. Chem*, **1985**.
- [108] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic press, **2013**.
- [109] M. Rose, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1166-1182.
- [110] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabres i Xamena, *ACS Catal* **2014**, *4*, 361-378.
- [111] V. Davankov, S. Rogozhin, M. Tsyurupa, in *Chem. Abstr*, Vol. 75, **1971**, p. 6841B.
- [112] S. Xu, Y. Luo, B. Tan, *Macromol Rapid Commun* **2013**, *34*, 471-484.
- [113] L. Tan, B. Tan, *Chem Soc Rev* **2017**.
- [114] Y. Luo, S. Zhang, Y. Ma, W. Wang, B. Tan, *Polym Chem* **2013**, *4*, 1126-1131.
- [115] B. Li, R. Gong, W. Wang, X. Huang, W. Zhang, H. Li, C. Hu, B. Tan, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2410-2414.
- [116] J.-S. M. Lee, T. Kurihara, S. Horike, *Chem Mater* **2020**, *32*, 7694-7702.
- [117] J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh, S.-K. Ihm, J. Cortez, D. C. Sherrington, *Macromolecules* **2006**, *39*, 627-632.
- [118] B. Li, Z. Guan, X. Yang, W. D. Wang, W. Wang, I. Hussain, K. Song, B. Tan, T. Li, *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 11930-11939.
- [119] J. Germain, J. M. Fréchet, F. Svec, *Chem Commun* **2009**, 1526-1528.

- 
- [120] L. Rübenach, J. Lins, E. Koh, M. Rose, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3627-3634.
- [121] E. V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, J. Juan-Alcañiz, J. Gascon, F. Kapteijn, *Appl Catal A: Gen* **2011**, *391*, 261-267.
- [122] S. M. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A. I. Olivos-Suarez, A. Sepúlveda-Escribano, A. Vimont, G. Clet, P. Bazin, F. Kapteijn, *Chem Soc Rev* **2017**, *46*, 3134-3184.
- [123] K. Jiang, T. Fei, T. Zhang, *Sens Actuators B Chem* **2014**, *199*, 1-6.
- [124] B. Li, X. Yang, L. Xia, M. Majeed, B. Tan, *Nature* **2013**.
- [125] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
- [126] Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull Chem Soc Jpn* **1959**, *32*, 1221-1226.
- [127] Q. Wang, D. Astruc, *Chem Rev* **2019**.
- [128] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, *Adv Mater* **2017**, *29*, 1701139.
- [129] A. H. Chughtai, N. Ahmad, H. A. Younus, A. Laypkov, F. Verpoort, *Chem Soc Rev* **2015**, *44*, 6804-6849.
- [130] L. Chen, X. Zhang, X. Cheng, Z. Xie, Q. Kuang, L. Zheng, *Nanoscale Adv* **2020**, *2*, 2628-2647.
- [131] I. M. Hönicke, I. Senkowska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J. D. Evans, S. Kaskel, *Angew Chem Int Ed* **2018**, *57*, 13780-13783.
- [132] S. Ma, H.-C. Zhou, *Chem Commun* **2010**, *46*, 44-53.
- [133] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [134] L. Feng, K.-Y. Wang, X.-L. Lv, T.-H. Yan, H.-C. Zhou, *Natl Sci Rev* **2019**.
- [135] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem Rev* **2012**, *112*, 1105-1125.
- [136] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J Mater Chem* **2006**, *16*, 626-636.
- [137] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpour, S. Jahani, A. Omid, M. Khatami, *TrAC, Trends Anal Chem* **2019**, *118*, 401-425.
- [138] S. Qiu, G. Zhu, *Coord Chem Rev* **2009**, *253*, 2891-2911.
- [139] L. Shen, W. Wu, R. Liang, R. Lin, L. Wu, *Nanoscale* **2013**, *5*, 9374-9382.
- [140] L. Piñeiro-López, Z. Arcís-Castillo, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Cryst Growth Des* **2014**, *14*, 6311-6319.
- [141] R. Abazari, A. R. Mahjoub, J. Shariati, *J Hazard Mater* **2019**, *366*, 439-451.
- [142] G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 296-319.
- [143] W. X. Zhang, Y. Y. Yang, S. B. Zai, S. Weng Ng, X. M. Chen, *Eur J Inorg Chem*, **2008**, *5*, 643-643.
- [144] Y. Wu, A. Kobayashi, G. J. Halder, V. K. Peterson, K. W. Chapman, N. Lock, P. D. Southon, C. J. Kepert, *Angew Chem Int Ed* **2008**, *47*, 8929-8932.
- [145] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J Mater Chem* **2006**, *16*, 626-636.
- [146] W. Yuan, T. Friščić, D. Apperley, S. L. James, *Angew Chem Int Ed* **2010**, *49*, 3916-3919.
- [147] V. Štrukil, L. Fábíán, D. G. Reid, M. J. Duer, G. J. Jackson, M. Eckert-Maksić, T. Friščić, *Chem Commun* **2010**, *46*, 9191-9193.
- [148] J. H. Bang, K. S. Suslick, *Adv Mater* **2010**, *22*, 1039-1059.

- 
- [149] A. Morsali, H. H. Monfared, A. Morsali, C. Janiak, *Ultrason Sonochem* **2015**, *23*, 208-211.
- [150] J. A. Navarro, E. Barea, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C. O. Ania, J. B. Parra, *Inorg Chem* **2006**, *45*, 2397-2399.
- [151] S. Opelt, V. Krug, J. Sonntag, M. Hunger, E. Klemm, *Microporous Mesoporous Mater* **2012**, *147*, 327-333.
- [152] S. Schuster, E. Klemm, M. Bauer, *Chem Eur J* **2012**, *18*, 15831-15837.
- [153] F. X. L. i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *J Catal* **2007**, *250*, 294-298.
- [154] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D. L. Dorset, S. L. Soled, K. G. Strohmaier, *Proc Natl Acad Sci U.S.A.* **2010**, *107*, 13997-14002.
- [155] V. Isaeva, L. Kustov, *Pet Chem* **2010**, *50*, 167-180.
- [156] Y. Liu, J. Wang, T. Li, Z. Zhao, W. Pang, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130540.
- [157] A. W. Augustyniak, A. M. Trzeciak, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2145-2151.
- [158] T. Lunkenbein, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl, M. G. Willinger, *Angew Chem* **2015**, *127*, 4627-4631.
- [159] B. Gates, *Chem Rev* **1995**, *95*, 511-522.
- [160] A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Structured catalysts and reactors*, CRC press, **2005**.
- [161] E. Müller-Erlwein, *Chemische reaktionstechnik*, Springer-Verlag, **2015**.
- [162] K. Pangarkar, T. J. Schildhauer, J. R. van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Ind Eng Chem Res* **2008**, *47*, 3720-3751.
- [163] A. V. Neimark, L. Kheifets, V. Fenelonov, *Ind Eng Chem Prod Res Dev* **1981**, *20*, 439-450.
- [164] H. García, S. Navalón, *Metal-organic frameworks: Applications in separations and catalysis*, John Wiley & Sons, **2018**.
- [165] V. Meille, *Appl Catal A: Gen* **2006**, *315*, 1-17.
- [166] M. Rivera-Torrente, M. Filez, R. Hardian, E. Reynolds, B. Seoane, M. V. Coulet, F. E. Oropeza Palacio, J. P. Hofmann, R. A. Fischer, A. L. Goodwin, *Chem Eur J* **2018**, *24*, 7498-7506.
- [167] K. P. Janssen, G. De Cremer, R. K. Neely, A. V. Kubarev, J. Van Loon, J. A. Martens, D. E. De Vos, M. B. Roeffaers, J. Hofkens, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 990-1006.
- [168] C. Fee, S. Nawada, S. Dimartino, *J Chromatogr A* **2014**, *1333*, 18-24.
- [169] A. Daneyko, A. Hölzel, S. Khirevich, U. Tallarek, *Anal Chem* **2011**, *83*, 3903-3910.
- [170] S. Khirevich, A. Daneyko, A. Hölzel, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, *J Chromatogr A* **2010**, *1217*, 4713-4722.
- [171] M. Klumpp, A. Inayat, J. Schwerdtfeger, C. Körner, R. Singer, H. Freund, W. Schwieger, *Chem Eng J* **2014**, *242*, 364-378.
- [172] A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Catal Rev* **1994**, *36*, 179-270.
- [173] T. Boger, A. K. Heibel, C. M. Sorensen, *Ind Eng Chem Res* **2004**, *43*, 4602-4611.
- [174] S. Roy, T. Bauer, M. Al-Dahhan, P. Lehner, T. Turek, *AIChE J* **2004**, *50*, 2918-2938.
- [175] V. Tomašić, F. Jović, *Appl Catal A: Gen* **2006**, *311*, 112-121.
- [176] J. L. Williams, *Catal Today* **2001**, *69*, 3-9.
- [177] M. Hettel, C. Antinori, O. Deutschmann, *Emiss Control Sci Technol* **2016**, *2*, 188-203.
- [178] F. Kapteijn, J. J. Heiszwolf, T. v. Nijhuis, J. A. Moulijn, *CaTTech (Amsterdam)* **1999**, *3*, 24-41.

- [179] J. A. Moulijn, M. T. Kreutzer, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, in *Advances in Catalysis, Vol. 54* (Eds.: B. C. Gates, H. Knözinger), Academic Press, **2011**, pp. 249-327.
- [180] A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors* **2010**, 189-209.
- [181] J. A. Moulijn, F. Kapteijn, *Curr Opin Chem Eng* **2013**, *2*, 346-353.
- [182] M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catal Today* **2006**, *111*, 111-118.
- [183] P. Avila, M. Montes, E. E. Miró, *Chem Eng J* **2005**, *109*, 11-36.
- [184] S. Govender, H. B. Friedrich, *Catalysts* **2017**, *7*, 62.
- [185] T. J. Schildhauer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Ind Eng Chem Res* **2005**, *44*, 9556-9560.
- [186] S. Lawson, A. Farsad, B. Adebayo, K. Newport, K. Schueddig, E. Lowrey, F. Pologaron, F. Rezaei, A. A. Rownaghi, *Adv Sustain Syst* **2021**, *5*, 2000257.
- [187] S. Hajimirzaee, A. M. Doyle, *Fuel* **2020**, *274*, 117848.
- [188] E. Bogdan, P. Michorczyk, *Materials* **2020**, *13*, 4534.
- [189] W. P. Addiego, W. Liu, T. Boger, *Catal Today* **2001**, *69*, 25-31.
- [190] I. Nova, A. Beretta, G. Groppi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Structured catalyst and reactors. Marcel Dekker New York* **2006**, 171-214.
- [191] G. Groppi, A. Beretta, E. Tronconi, *HANDBOOK OF ADVANCED METHODS AND PROCESSES IN OXIDATION CATALYSIS: From Laboratory to Industry* **2014**, 943-997.
- [192] R. R. Broekhuis, R. M. Machado, A. F. Nordquist, *Catal Today* **2001**, *69*, 87-93.
- [193] S. Ebrahimi, R. Kleerebezem, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, J. Heijnen, M. Van Loosdrecht, *Biotechnol Bioeng* **2006**, *93*, 238-245.
- [194] A. Valotta, M. C. Maier, S. Soritz, M. Pauritsch, M. Koenig, D. Brouczek, M. Schwentenwein, H. Gruber-Woelfler, *J Flow Chem* **2021**, *11*, 675-689.
- [195] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Nguyen, D. Hui, *Compos B Eng* **2018**, *143*, 172-196.
- [196] S. Lawson, X. Li, H. Thakkar, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, *Chem Rev* **2021**, *121*, 6246-6291.
- [197] A. D. Valino, J. R. C. Dizon, A. H. Espera Jr, Q. Chen, J. Messman, R. C. Advincula, *Prog Polym Sci* **2019**, *98*, 101162.
- [198] O. H. Laguna, P. F. Lietor, F. J. I. Godino, F. A. Corpas-Iglesias, *Mater Des* **2021**, *208*, 109927.
- [199] F. M. Mwema, E. T. Akinlabi, *Fused Deposition Modeling: Strategies for Quality Enhancement* **2020**, 1-15.
- [200] C. Parra-Cabrera, C. Achille, S. Kuhn, R. Ameloot, *Chem Soc Rev* **2018**, *47*, 209-230.
- [201] A. Soliman, N. AlAmoodi, G. N. Karanikolos, C. C. Doumanidis, K. Polychronopoulou, *Nanomater* **2020**, *10*, 2198.
- [202] B. Elder, R. Neupane, E. Tokita, U. Ghosh, S. Hales, Y. L. Kong, *Adv Mater* **2020**, *32*, 1907142.
- [203] K. M. Zentel, M. Fassbender, W. Pauer, G. A. Luinstra, in *Advances in Chemical Engineering, Vol. 56* (Eds.: D. Moscatelli, M. Sponchioni), Academic Press, **2020**, pp. 97-137.
- [204] S. Masood, W. Song, *Mater Des* **2004**, *25*, 587-594.
- [205] N. Sa'ude, M. Ibrahim, M. H. I. Ibrahim, in *Mater Sci Forum, Vol. 773*, Trans Tech Publ, **2014**, pp. 448-453.

- 
- [206] M. Bible, M. Sefa, J. A. Fedchak, J. Scherschligt, B. Natarajan, Z. Ahmed, M. R. Hartings, *3D Printing and Additive Manufacturing* **2018**, *5*, 63-72.
- [207] K. A. Evans, Z. C. Kennedy, B. W. Arey, J. F. Christ, H. T. Schaeff, S. K. Nune, R. L. Erikson, *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10*, 15112-15121.
- [208] E. R. Kearns, R. Gillespie, D. M. D'Alessandro, *J Mater Chem A* **2021**.
- [209] S. Waheed, M. Rodas, H. Kaur, N. L. Kilah, B. Paull, F. Maya, *Appl Mater Today* **2021**, *22*, 100930.
- [210] Z. Wang, J. Wang, M. Li, K. Sun, C.-j. Liu, *Sci Rep* **2014**, *4*.
- [211] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem Ing Tech* **2014**, *11*, 1925-1932.
- [212] A. G. Zyskin, A. K. Avetisov, *Russ J Electrochem* **2009**, *45*, 996.
- [213] J. M. Berty, *Plant/Operations Progress* **1984**, *3*, 163-168.
- [214] P. Borman, A. Bos, K. Westerterp, *AlChE J* **1994**, *40*, 862-869.
- [215] G. D. Wehinger, B. Kreitz, C. F. Goldsmith, *Catalysts* **2022**, *12*, 349.
- [216] R. T. Zimmermann, J. Bremer, K. Sundmacher, *Chem Eng J* **2020**, *387*, 123704.
- [217] J. Badano, C. Betti, I. Rintoul, J. Vich-Berlanga, E. Cagnola, G. Torres, C. Vera, J. Yori, M. Quiroga, *Appl Catal A: Gen* **2010**, *390*, 166-174.
- [218] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem Eng Technol* **2015**, *38*, 61-67.
- [219] O. Bey, G. Eigenberger, *Chem Eng Sci* **1997**, *52*, 1365-1376.
- [220] C. E. Schwartz, J. Smith, *Ind Eng Chem* **1953**, *45*, 1209-1218.
- [221] M. Temkin, N. Kulkova, *Kinet Katal* **1969**, *10*, 461-463.
- [222] D. Götz, M. Kuhn, P. Claus, *Chem Eng Res Des* **2015**, *94*, 594-604.
- [223] G. D. Wehinger, B. Kreitz, A. Nagy, T. Turek, *Chem Eng J* **2020**, *389*, 124342.



### Erklärungen laut Promotionsordnung

#### **§8 Abs. 1 lit. c PromO**

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

#### **§8 Abs. 1 lit. d PromO**

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

#### **§9 Abs. 1 PromO**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

#### **§9 Abs. 2 PromO**

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

\_\_\_\_\_  
(Sebastian Hock)

---

## Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 75%:

5. S. Hock, M. Lucas, E. Kollé-Görge, M. Mellin, J.P. Hofmann, M. Rose; *[Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as MOF single site catalyst for the selective acetylene hydrogenation*; ChemCatChem, **2023**, e202201479

DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202201479>

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 85%:

4. S. Hock, L. Iser, M. Lucas, M. Rose; *Reaction Kinetics of an Industrial Front-End Acetylene Hydrogenation Catalyst Using the Advanced TEMKIN Reactor*; Chem. Ing. Tech. **2022**, *94*, 1704-1710

DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202200021>

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 65%:

3. S. Hock, C. Rein, M. Rose; *3D-Printed Acidic Monolithic Catalysts for Liquid-Phase Catalysis with Enhanced Mass Transfer Properties*; ChemCatChem, **2022**, *14*, e202101947

DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202101947>

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 70%:

2. S. Hock, C. V. Reichel, A.-M. Zieschang, B. Albert, M. Rose; *Metallic Iron Nanocatalysts for the Selective Acetylene Hydrogenation under Industrial Front-End Conditions*; ACS Sustain. Chem. Eng. **2021**, *9*, 16570-16576

DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07455>

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 95%:

1. S. Hock, M. Rose; *3D-Structured Monoliths of Nanoporous Polymers by Additive Manufacturing*; Chem. Ing. Tech. **2020**, *92*, 525-531

DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201900149>

Datum:

\_\_\_\_\_  
(Sebastian Hock)

---

## Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

**Referent:** Prof. Dr. Marcus Rose

**Korreferent:** Prof. Dr. Markus Busch

Weder Referent (Prof. Dr. Marcus Rose) noch Korreferent (Prof. Dr. Markus Busch) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

5. S. Hock, M. Lucas, E. Kolle-Görgen, M. Mellin, JP. Hofmann, M. Rose; *[Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as MOF single site catalyst for the selective acetylene hydrogenation*; ChemCatChem, **2023**, e202201479

DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202201479>

4. S. Hock, L. Iser, M. Lucas, M. Rose; *Reaction Kinetics of an Industrial Front-End Acetylene Hydrogenation Catalyst Using the Advanced TEMKIN Reactor*; Chem. Ing. Tech. **2022**, *94*, 1704-1710

DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202200021>

3. S. Hock, C. Rein. M. Rose; *3D-Printed Acidic Monolithic Catalysts for Liquid-Phase Catalysis with Enhanced Mass Transfer Properties*; ChemCatChem, **2022**, *14*, e202101947

DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202101947>

2. S. Hock, C. V. Reichel, A.-M. Zieschang, B. Albert, M. Rose; *Metallic Iron Nanocatalysts for the Selective Acetylene Hydrogenation under Industrial Front-End Conditions*; ACS Sustain. Chem. Eng. **2021**, *9*, 16570-16576

DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07455>

1. S. Hock, M. Rose; *3D-Structured Monoliths of Nanoporous Polymers by Additive Manufacturing*; Chem. Ing. Tech. **2020**, *92*, 525-531

DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201900149>

Datum:

---

Referent

(Prof. Dr. Marcus Rose)

---

Korreferent

(Prof. Dr. Markus Busch)