

Zusammenfassung der Dissertation

Von Lydia Vogt, geb. Neumann

Promotionsgebiet: Angewandte Homogenkatalyse (Chemie)

Betreuer: Prof. Dr. M. Beller

Titel: Hydrogen generation from the chemical energy carrier methanol – Mechanistic insights into the ruthenium-catalysed dehydrogenation reaction and the implementation of a novel base-metal catalyst system

Abstract

The main focus of this thesis is the development of a comprehensive mechanistic understanding of the aqueous-phase reforming of methanol catalysed by a homogeneous ruthenium-pincer complex. In this course, extensive kinetic experiments and spectroscopic investigations under stoichiometric and catalytic conditions were performed. Based on the results of these investigations and supporting theoretical calculations, a complete mechanistic cycle could be proposed for both the original Ru-pincer catalyst and its methylated derivative.

The second part of this thesis deals with the development of an effective catalyst system based on the base metal manganese for the aqueous-phase reforming of methanol at low temperatures. By combining methodology for optimising reaction parameters, investigations on the long-term activity and the analysis of reactive catalytic species, a stable Mn-pincer complex was successfully applied for the hydrogen generation from methanol. Furthermore, essential mechanistic aspects were found out and compared to the original Ru-based catalyst system.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der mechanistischen Aufklärung der homogenkatalysierten Methanoldehydrierung durch einen Ruthenium-Pinzetten-Komplex. In diesem Rahmen wurden umfangreiche kinetische Messungen und spektroskopische Untersuchungen unter stöchiometrischen und katalytischen Bedingungen durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen dieser Untersuchungen und unterstützenden theoretischen Berechnungen wurde ein vollständiger mechanistischer Zyklus für den Ru-PNP Komplex und den methylierten Derivatkomplex postuliert.

Der zweite Teil der Arbeit konzentriert sich auf die Entwicklung eines effektiven Katalysatorsystems basierend auf dem Nichtedelmetall Mangan für die Niedrigtemperatur-Reformierung von Methanol. Basierend auf der Optimierung von Reaktionsparametern, Langzeitmessungen und der Analyse aktiver katalytischer Spezies, wurde ein sehr stabiler Mn-Komplex erfolgreich für die Wasserstoffherzeugung aus Methanol eingesetzt. Des Weiteren wurden wichtige mechanistische Erkenntnisse gewonnen und mit dem ursprünglichen Ruthenium-basierten Katalysatorsystem verglichen.