

The conversion of ethanol over 3d-metal saponite-like smectites

Marc Greuel^{a,c}, Stefan Kaluza^b, Ulf-Peter Apfel^{a,c}, Clara Watermann^a, Heiko Lohmann^a and Barbara Zeidler-Fandrich^{*a}

^a Fraunhofer UMSICHT, Osterfelder Strasse 3, 46047 Oberhausen, Germany

^b University of Applied Science Düsseldorf, Münsterstraße 156, 40476 Düsseldorf, Germany

^c Ruhr University Bochum, Universitätsstraße 150, 44801 Bochum, Germany

Supporting Information

***Corresponding Authors**

E-Mail address: barbara.zeidler-fandrich@umsicht.fraunhofer.de

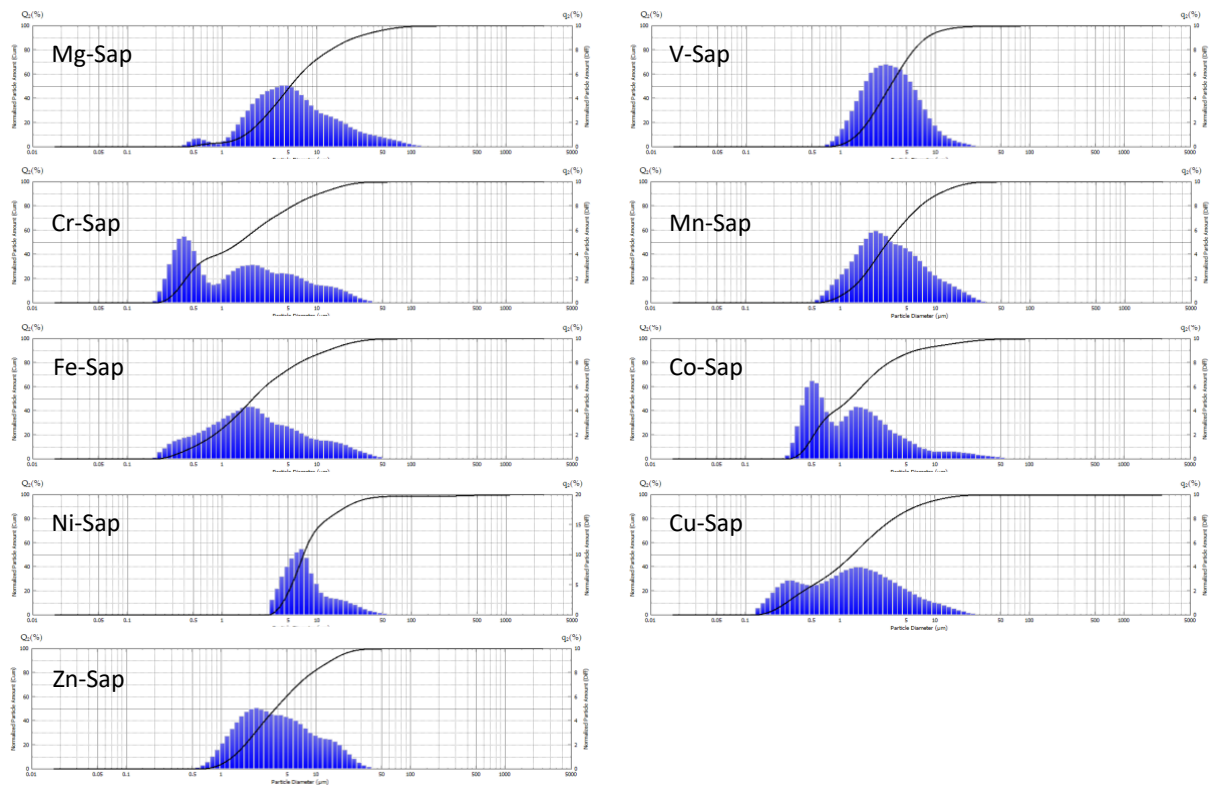


Figure S1: Cumulative (line) and differential (box) particle size distribution by number for the different materials, pure saponite structure was obtained for Mg, Co, Ni, and Zn, while V, Cr, Mn, Fe and Cu gave impure samples.



Figure S2: Picture of the different Sap samples.

Table S1: Satellite binding energies for the different Sap samples.

Sample	Satellite-1 [eV]	Satellite 2 [eV]	Δ BE [eV]
Mg-Sap			
V-Sap*			
Cr-Sap*			
Mn-Sap*			
Fe-Sap*	720.4		-
Co-Sap	787.4	804.4	17.0
Ni-Sap	863.0	881.0	18.0
Cu-Sap*	944.0	963.0	21.0
Zn-Sap			

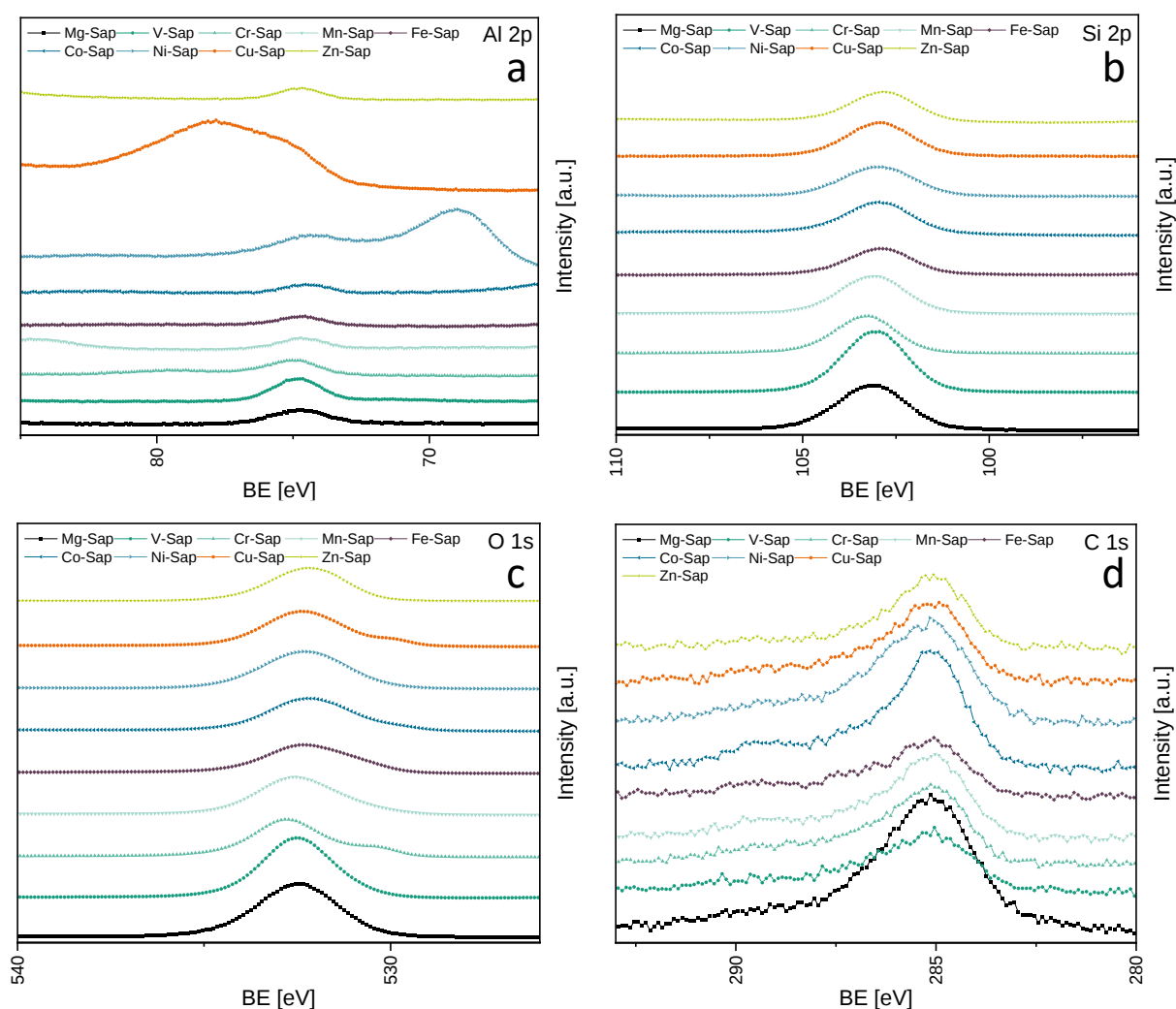


Figure S3: Obtained XPS raw data for a) Al 2p, b) Si 2p, c) O 1s, and d) C 1s regions of the different Sap samples, pure saponite structure was obtained for Mg, Co, Ni, and Zn, while V, Cr, Mn, Fe and Cu gave impure samples.

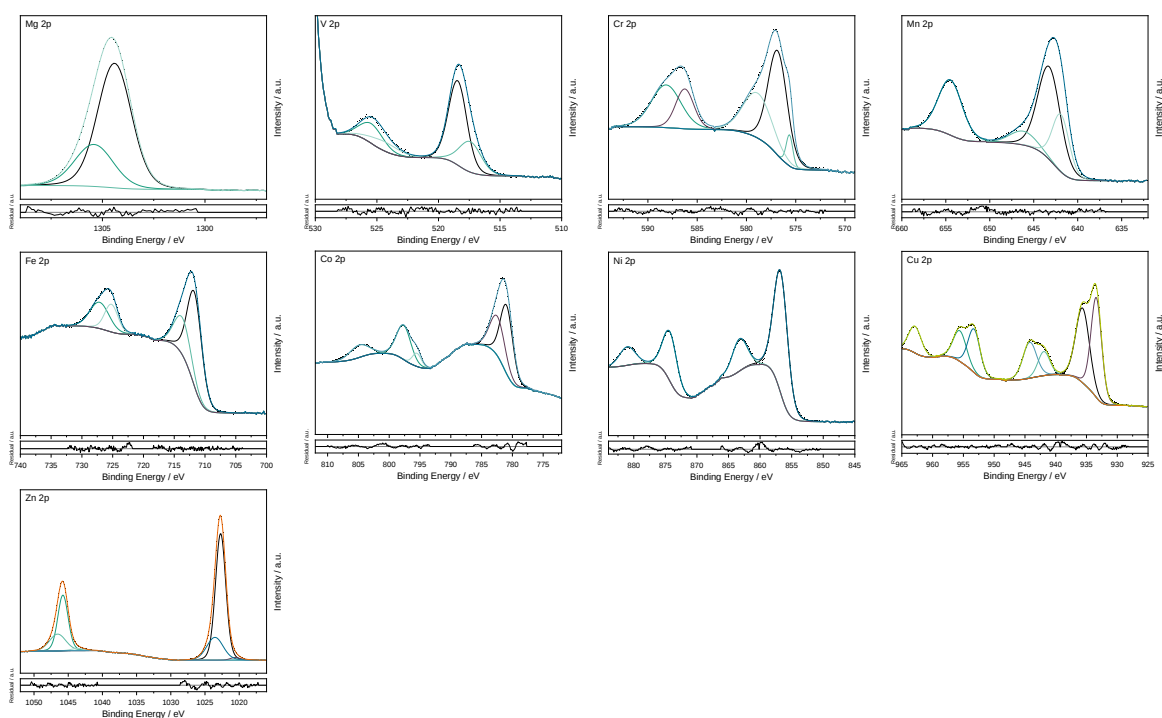


Figure S4: Obtained XPS raw data and deconvoluted fits for the respective metal 2p orbitals for the Sap samples, pure saponite structure was obtained for Mg, Co, Ni, and Zn, while V, Cr, Mn, Fe and Cu gave impure samples.

Table S2: Sample composition determined by SEM-EDX measurements.

Sample [name]	Si [wt%]	Al [wt%]	O [wt%]	M [wt%]	Na [wt%]	Si [mol]	Al [mol]	O [mol]	M [mol]	Na [mol]
0-Sap*	39,9	4,4	53,7	-	2,1	6,8	0,8	16,1	-	0,4
Mg-Sap	28,2	2,8	53,7	13,1	2,2	6,8	0,7	22,7	3,6	0,6
V-Sap*	53,3	9,6	29,1	6,5	1,6	6,8	1,3	6,5	0,5	0,2
Cr-Sap*	20,2	3,5	38,2	36,8	1,3	2,0	0,4	6,7	2,0	0,2
Mn-Sap*	28,5	6,9	46,1	16,3	2,2	6,8	1,7	19,3	2,0	0,6
Mn-Sap* crystals	2,3	0,5	28,8	68,3	-	0,1	0,0	2,9	2,0	-
Fe-Sap*	21,2	2,9	56,3	18,9	0,8	6,8	1,0	31,7	3,0	0,3
Co-Sap	24,9	3,8	50,4	20,0	1,0	6,8	1,1	24,2	2,6	0,3
Ni-Sap	20,1	1,9	45,4	32,2	0,4	6,8	0,7	27,0	5,2	0,2
Cu-Sap*	21,4	2,9	36,3	38,7	0,6	6,8	1,0	20,2	5,4	0,3
Cu-Sap* crystals	3,5	0,5	21,5	74,1	0,5	0,1	0,0	1,2	1,0	0,0
Zn-Sap	21,5	2,7	44,2	29,1	2,6	6,8	0,9	24,6	4,0	1,0

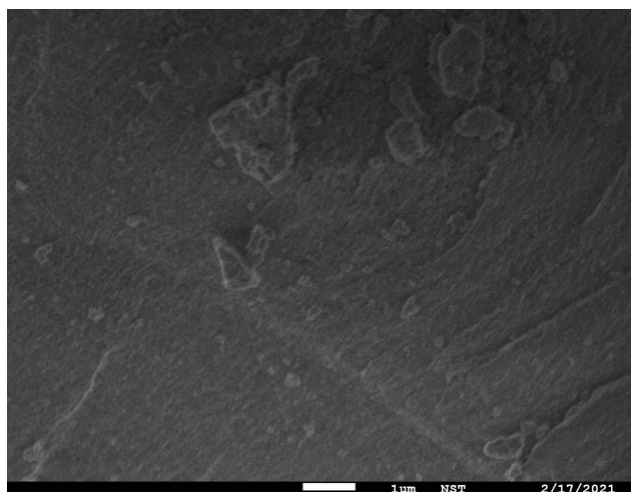


Figure S5: SEM image of Co-Sap with a magnification of 10000.

Table S3: Results of the TPD measurements with NH_3 (acidity) and CO_2 (basicity), on the surface area normalized acidity and basicity and acid/base ratio of the synthesized materials.

Sample	Acidity	Basicity	Normalized acidity	Normalized basicity	Acid/base ratio
[name]	[mmol·g ⁻¹]	[mmol·g ⁻¹]	[μmol·m ⁻²]	[μmol·m ⁻²]	-
0-Sap*	1,47	0,55	7,7	2,9	2,7
Mg-Sap	3,71	1,56	8,1	3,4	2,4
V-Sap*	1,76	0,31	8,9	1,6	5,6
Cr-Sap*	1,99	0,87	8,1	3,5	2,3
Mn-Sap*	0,94	0,58	3,2	2,0	1,6
Fe-Sap*	1,89	0,57	5,5	1,7	3,3
Co-Sap	3,57	1,11	11,6	3,6	3,2
Ni-Sap	2,09	1,15	4,2	2,3	1,8
Cu-Sap*	4,63	1,46	14,3	4,5	3,2
Zn-Sap	0,70	0,21	6,5	2,0	3,2

Table S4: Color as well as composition of the materials obtained from the exchange of octahedral metals during saponite synthesis determined by ICP-OES.

Sample	Molecular formula (based on the ideal saponite composition)	Colour (Figure S3)	Determined compound
Ideal	$A_{x/z}^{z+}[M_6][Si_{6.8}Al_{1.2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	-	Saponite (Si/Al = 5.67) with M = octahedral cation
O-Sap*	$H^{+}_{0.9}Na^{+}_{0.3}[Al_{0.3}][Si_{6.8}Al_{1.4}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	White	Amorphous aluminosilicate (Si/Al = 4.99)
Mg-Sap	$H^{+}_{1.1}Na^{+}_{0.1}[Mg_{4.2}][Si_{6.8}Al_{1.2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	White	Mg-saponite (Si/Al = 5.64)
Zn-Sap	$H^{+}_{1.1}Na^{+}_{0.1}[Zn_{6.1}][Si_{6.8}Al_{1.2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	White	Zn-saponite (Si/Al = 5.68)
Cu-Sap	$H^{+}_{0.9}Na^{+}_{0.3}[Cu_{6.1}][Si_{6.8}Al_{1.2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Dark grey	CuO on aluminosilicate (Si/Al = 5.59)
Ni-Sap	$H^{+}_{1.1}Na^{+}_{0.1}[Ni_{6.2}][Si_{6.8}Al_{1.2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Light grey	Ni-saponite (Si/Al = 5.50)
Co-Sap	$H^{+}_{1.0}Na^{+}_{0.2}[Co_{6.2}][Si_{6.8}Al_{1.2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Deep brown	Co-saponite (Si/Al = 5.57)
Fe-Sap*	$H^{+}_{1.0}Na^{+}_{0.2}[Fe_{5.6}][Si_{6.8}Al_{1.2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Rusty brown	Fe-saponite + FeO(OH) (Si/Al = 5.62)
Mn-Sap*	$H^{+}_{1.0}Na^{+}_{0.2}[Mn_{5.8}][Si_{6.8}Al_{1.2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Deep brown	Mn ₂ O ₃ on aluminosilicate (Si/Al = 5.89)
Cr-Sap*	$H^{+}_{0.7}Na^{+}_{0.5}[Cr_{5.5}][Si_{6.8}Al_{1.2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Dark green	Cr ₂ O ₃ on aluminosilicate (Si/Al = 5.52)
V-Sap*	$H^{+}_{1.2}Na^{+}_{0.0}[V_{0.6}][Si_{6.8}Al_{1.8}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Yellow	Amorphous aluminosilicate with low amounts of V (Si/Al = 3.73)

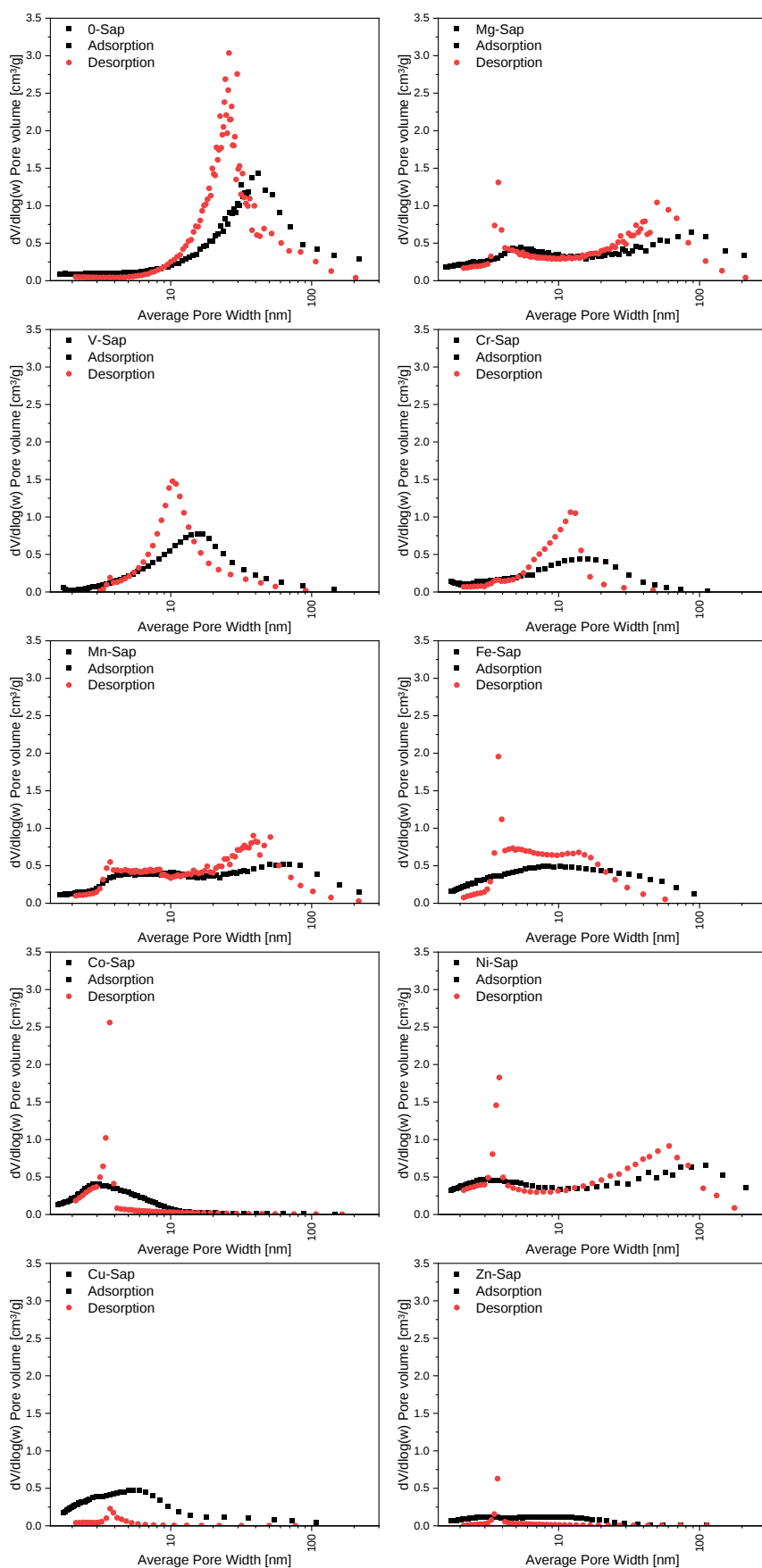


Figure S6: Pore size distributions obtained from N_2 physisorption measurements of the different materials obtained, fragments at 4 nm occurred due to pore blocking, pure saponite structure was obtained for Mg, Co, Ni, and Zn, while V, Cr, Mn, Fe and Cu gave impure samples.

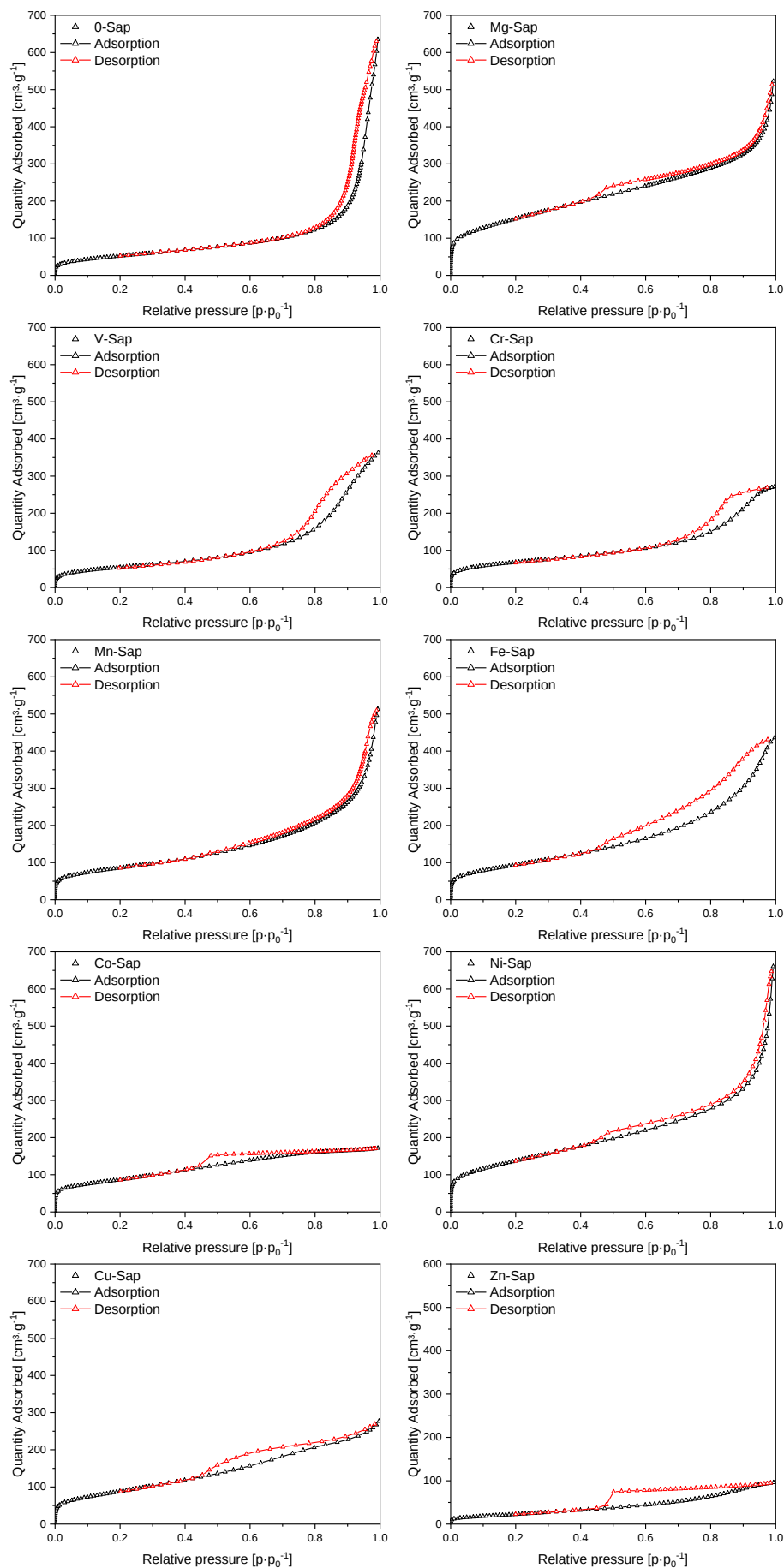


Figure S7: N_2 physisorption isotherms obtained from the synthesized materials, pure saponite structure was obtained for Mg, Co, Ni, and Zn, while V, Cr, Mn, Fe and Cu gave impure samples.

Table S5: Selectivity of the important products at 473.15 K in the conversion of ethanol; methane, methanol, propene, and 1-butene are summarized in other products.

Catalyst	S(DEE)	S(Ethene)	S(BD)	S(AcA)	S(Croton-aldehyde)	S(Butanal)	S(Ethyl acetate)	S(Others)
[name]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Mg-Sap	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V-Sap*	85,1	14,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cr-Sap*	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mn-Sap*	0,0	0,0	0,0	100	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe-Sap*	93,6	6,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Co-Sap	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni-Sap	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cu-Sap*	4,7	95,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Zn-Sap	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Table S6: Selectivity of the important products at 523.15 K in the conversion of ethanol; methane, methanol, propene, and 1-butene are summarized in other products.

Catalyst	S(DEE)	S(Ethene)	S(BD)	S(AcA)	S(Croton-aldehyde)	S(Butanal)	S(Ethyl acetate)	S(Others)
[name]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Mg-Sap	88,6	11,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V-Sap*	58,8	33,8	0,0	7,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Cr-Sap*	87,6	12,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mn-Sap*	59,3	5,2	0,0	35,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe-Sap*	67,7	16,8	0,0	13,1	0,0	2,5	0,0	0,0
Co-Sap	88,2	11,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni-Sap	75,0	9,7	10,0	4,7	0,0	0,0	0,0	0,6
Cu-Sap*	12,0	12,2	0,0	66,7	0,0	3,5	4,8	0,8
Zn-Sap	57,7	10,1	4,7	27,5	0,0	0,0	0,0	0,0

Table S7: Selectivity of the important products at 573.15 K in the conversion of ethanol; methane, methanol, propene, and 1-butene are summarized in other products.

Catalyst	S(DEE)	S(Ethene)	S(BD)	S(AcA)	S(Croton-aldehyde)	S(Butanal)	S(Ethyl acetate)	S(Others)
[name]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Mg-Sap	48,1	51,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V-Sap*	40,8	52,3	0,0	7,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cr-Sap*	68,6	26,2	0,0	5,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Mn-Sap*	67,4	20,2	0,0	12,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe-Sap*	51,3	31,4	1,5	15,8	0,0	0,0	0,0	0,0
Co-Sap	43,3	45,5	3,1	8,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni-Sap	38,2	37,9	12,9	8,5	0,0	0,0	0,0	2,5
Cu-Sap*	7,6	23,5	0,2	61,4	0,0	2,1	4,0	1,2
Zn-Sap	27,2	19,7	4,4	48,8	0,0	0,0	0,0	0,0

Table S8: Selectivity of the important products at 623.15 K in the conversion of ethanol; methane, methanol, propene, and 1-butene are summarized in other products.

Catalyst	S(DEE)	S(Ethene)	S(BD)	S(AcA)	S(Croton-aldehyde)	S(Butanal)	S(Ethyl acetate)	S(Others)
[name]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Mg-Sap	0,0	97,1	1,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,5
V-Sap*	7,9	78,9	0,9	11,8	0,0	0,0	0,0	0,5
Cr-Sap*	40,1	51,3	0,5	7,7	0,0	0,0	0,0	0,4
Mn-Sap*	46,9	33,4	2,0	17,7	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe-Sap*	20,7	47,6	4,5	23,1	0,0	2,4	0,0	1,7
Co-Sap	8,3	70,9	5,7	13,7	0,0	0,0	0,0	1,5
Ni-Sap	9,9	48,6	13,7	20,1	0,0	0,0	0,0	7,7
Cu-Sap*	5,1	47,1	0,8	42,9	0,0	0,4	1,6	2,2
Zn-Sap	8,5	27,5	5,4	57,4	0,0	0,0	0,0	1,2

Table S9: Selectivity of the important products at 673.15 K in the conversion of ethanol; methane, methanol, propene, and 1-butene, are summarized in other products; to obtain carbon balance unidentified higher carbon products or carbon deposition are summarized in unknown products.

Catalyst	S(DEE)	S(Ethene)	S(BD)	S(AcA)	S(Croton-aldehyde)	S(Butanal)	S(Ethyl acetate)	S(Others)	S(Unknown)
[name]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Mg-Sap	0,0	62,4	1,1	1,2	0,0	0,0	0,0	0,8	34,5
V-Sap*	0,0	62,1	0,7	7,5	0,0	0,0	0,0	1,0	28,7
Cr-Sap*	7,8	57,1	0,7	8,8	0,0	0,0	0,0	1,0	24,6
Mn-Sap*	17,9	34,5	7,9	19,3	0,0	0,0	0,0	2,8	17,6
Fe-Sap*	3,9	33,3	3,8	18,4	0,9	0,0	1,6	2,9	35,2
Co-Sap	1,2	31,5	7,5	17,0	0,6	0,0	1,1	2,5	38,6
Ni-Sap	1,6	33,8	2,1	9,0	0,5	0,0	0,9	9,2	42,9
Cu-Sap*	0,8	55,5	0,5	13,0	0,0	0,0	0,0	1,5	28,7
Zn-Sap	0,9	30,5	5,0	54,4	1,8	0,8	3,1	1,3	2,2

Table S10: Selectivity of the important products at 723.15 K in the conversion of ethanol; methane, methanol, propene, and 1-butene are summarized in other products; to obtain carbon balance unidentified higher carbon products or carbon deposition are summarized in unknown products.

Catalyst	S(DEE)	S(Ethene)	S(BD)	S(AcA)	S(Croton-aldehyde)	S(Butanal)	S(Ethyl acetate)	S(Others)	S(Unknown)
[name]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Mg-Sap	0,0	56,4	1,7	2,5	0,0	0,0	0,0	2,2	37,2
V-Sap*	0,0	68,1	0,6	6,4	0,0	0,0	0,0	2,5	22,4
Cr-Sap*	0,4	54,9	1,3	9,1	0,0	0,0	0,0	3,6	30,7
Mn-Sap*	2,1	26,6	11,2	14,7	1,1	1,2	0,7	4,4	38,0
Fe-Sap*	1,2	27,0	3,3	21,3	1,7	1,0	2,9	4,5	37,1
Co-Sap	0,4	14,5	7,2	26,9	2,5	1,0	4,3	4,5	38,7
Ni-Sap	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,4	91,7
Cu-Sap*	0,0	67,3	0,4	7,4	0,0	0,0	0,0	0,9	24,0
Zn-Sap	0,7	15,3	4,5	62,6	2,2	1,1	3,8	2,0	7,8